

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Zorica Z. Baroš

**KINETIKA IZOTERMNE NUKLEACIJE I  
RASTA TITAN-OKSO-ALKOKSI  
KLASTERA**

doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Zorica Z. Baroš

**KINETICS OF ISOTHERMAL  
NUCLEATION AND GROWTH OF  
TITANIUM-OXO-ALKOXY CLUSTERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

MENTOR:

Dr Borivoj Adnađević, redovni profesor,  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Dragica Minić, redovni profesor,  
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Vladimir Pavlović, redovni profesor,  
Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_ 2014. godine

*Na početku imam prijatnu dužnost da se zahvalim prof. dr Borivoju Adnađeviću, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, mentoru ovog rada, na izuzetnoj pomoći i podršci oko izbora i realizacije problematike, kao i na velikom strpljenju i angažovanju u svim fazama rada i savesnosti pri pregledu rukopisa. Zahvalnost dugujem prof. dr Vladimiru Pavloviću i prof. dr Dragici Minić na izuzetno prijateljskom odnosu i korisnim sugestijama koje su značajno doprinele izradi ove teze.*

*Zahvaljujem se svim članovima moje porodice na izuzetnom razumevanju i podršci tokom realizacije eksperimenata i pruženoj pomoći pri izradi ove doktorske disertacije u vezi grafičke obrade ilustracija u tekstu.*

*U Beogradu, 15.08.2014. godine*

*mr Zorica Baroš*

# KINETIKA IZOTERMNE NUKLEACIJE I RASTA TITAN-OKSO- ALKOKSI KLASTERA

## REZIME

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitan je uticaj molarne koncentracije titan tetraizopropoksida -  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  ( $c$ ), molskog odnosa hidrolize ( $h$ ), i temperature ( $T$ ), na kinetiku izotermne nukleacije i rasta titan okso-alkoksi klastera (TOAC), dobijenih u reakciji  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u rastvoru  $n$ -propanola.

Analizom promene oblika izotermnih kinetičkih krivih, dobijenih pod različitim reakcionim uslovima, identifikovana su tri različita stadijuma formiranja TOAC: 1) nukleacija, 2) rast i, konačno, 3) agregacija i taloženje. Utvrđeno je da je brzina izotermne nukleacije stepena funkcija molarne koncentracije titan tetraizopropoksida ( $c$ ) i molarne koncentracije vode ( $c_w$ ). Izračunate vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  u izrazu za brzinu nukleacije povezane su sa promenama vrednosti reakcionih parametara ( $c$ ,  $h$ ,  $T$ ) ispitanog procesa.

Izračunate su vrednosti prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  procesa nukleacije i povezane sa promenama molarne koncentracije  $c$  i molskog odnosa hidrolize.

Predložen je model mehanizma nukleacije TOAC.

Potvrđena je mogućnost matematičkog opisivanja kinetičkih krivih rasta TOAC pomoću kumulativne dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoće vremena formiranja ( $t$ ). Utvrđena je funkcionalna zavisnost parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoće vremena formiranja - parametra oblika ( $\beta$ ) i skalarnog parametra ( $\eta$ ) od temperature ( $T$ ) za reakcione sisteme pod različitim uslovima.

Primenom diferencijalne izokonverzije metode, u svim ispitanim slučajevima utvrđeno je postojanje zavisnosti prividne energije aktivacije rasta TOAC ( $E_{a,DG}$ ) od stepena rasta (DG), što je ukazalo na kinetičku kompleksnost ispitanog procesa rasta

TOAC kao posledicu energetske heterogenosti reakcionih vrsta, odnosno postojanja određene funkcije gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije.

Na osnovu poznavanja funkcionalnih zavisnosti  $E_{a,DG}(DG)$ , razvijena je procedura za izračunavanje izotermnih zavisnosti energije aktivacije ( $E_a$ ) od vremena rasta TOAC ( $t$ ).

Polazeći od poznatog oblika funkcije gustine raspodele verovatnoće vremena rasta, i utvrđenih izotermnih zavisnosti vremena rasta TOAC od  $E_a$ , izračunate su izotermne forme funkcije gustine raspodele verovatnoće energije aktivacije,  $z(E_a)$ , za rast TOAC.

Utvrđeno je da se proces rasta TOAC može opisati modelom beskonačnog broja paralelnih reakcija rasta prvog reda, sa vremenski promenljivim vrednostima predeksponencijalnog faktora i aktivacionim energijama koje su raspodeljene u skladu sa izračunatim funkcijama raspodele gustine verovatnoće,  $z(E_a)$ .

**Ključne reči:** titan tetraizopropoksid, izotermna kinetika, hidroliza, titan-okso-alkoksi klasteri, *Weibull*-ova funkcija raspodele verovatnoće

**Naučna oblast:** fizička hemija

**Uža naučna oblast:** fizička hemija-agregatna stanja

**UDK broj:**

# KINETICS OF ISOTHERMAL NUCLEATION AND GROWTH OF TITANIUM-OXO-ALKOXY CLUSTERS

## ABSTRACT

In this doctoral dissertation, the influence of titanium tetraisopropoxide -  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  molar concentration ( $c$ ), molar ratio of hydrolysis ( $h$ ), and temperature ( $T$ ), on the nucleation and growth isothermal kinetics of the titanium-oxo-alkoxy clusters (TOAC), obtained by the reaction of  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  with  $\text{H}_2\text{O}$  in  $n$ -propanol solution, was investigated.

Based on the shape analysis of isothermal kinetic curves, obtained under different reaction conditions, the presence of three different stages of TOAC formation was identified: 1) nucleation, 2) growth and, finally, 3) aggregation and precipitation. It was determined that the isothermal rate of nucleation is a power law function of titanium tetraisopropoxide molar concentration ( $c$ ) and the molar concentration of water ( $c_w$ ). The values of kinetic parameters  $\alpha^*$  and  $\beta^*$  in the expression for the nucleation rate were calculated, and correlated with the change in values of reaction parameters ( $c$ ,  $h$ ,  $T$ ) of the investigated process.

The apparent activation energy  $E_a$  values for the nucleation process has been calculated and correlated with the change of molar concentration  $c$  and molar ratio  $h$ .

The model for mechanism of TOAC nucleation is proposed.

It was confirmed that the kinetic curves of the TOAC growth could be mathematically modelled by the cumulative two-parameter Weibull probability distribution function of the growth time ( $t$ ). The functional dependencies of the parameters of Weibull probability distribution function of forming time - the shape parameter ( $\beta$ ) and the scale parameter ( $\eta$ ) on the operating temperature ( $T$ ), for the reaction systems under different conditions, were determined.

By applying the differential isoconversional method, in all of the investigated cases, the apparent activation energy of TOAC growth ( $E_{a,DG}$ ) dependence on the degree of growth (DG) was established, indicating a kinetic complexity of the TOAC growth process as a consequence of the reaction species energetic heterogeneity, and thus the existence of certain probability distribution density function of activation energies.

Based on knowing  $E_{a,DG}(DG)$  dependencies, the procedure for calculating isothermal dependencies of activation energy ( $E_a$ ) vs. TOAC growth time ( $t$ ) was developed.

Knowing the probability distribution density function of the growth time, and the isothermal dependencies of TOAC growth time on  $E_a$ , the isothermal forms of the probability distribution density function of  $E_a$ , for TOAC growth process,  $z(E_a)$ , were calculated.

It was established that the conversion kinetic curves of the TOAC growth process could be fully described by a model of the infinite number of parallel first-order growth reactions with time-varying value of the pre-exponential factor and activation energies which are distributed in accordance with a specific function of  $E_a$ .

**Keywords:** Titanium tetraisopropoxide, Isothermal kinetics, Hydrolysis, Titanium-oxo-alkoxy clusters, Weibull probability distribution function

**Scientific Field:** Physical Chemistry

**Scientific Discipline:** Solid State Physical Chemistry

**UDK Number:**



## SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD I CILJ RADA .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DEO.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Mehanizam sol-gel sinteze metalnih oksida .....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Metaloorganski molekularni prekursori .....	4
2.1.2	Hidroliza metalnih alkoksida.....	5
2.1.3	Kondenzacija metalnih alkoksida.....	8
2.1.4	Kinetika hemijskih reakcija hidrolize i kondenzacije alkoksida prelaznih metala.....	10
2.1.5	Strukturni modeli molekularnih prekursora u hidrolizno-kondenzacionim reakcijama alkoksida prelaznih metala.....	14
<b>2.2</b>	<b>Titan okso-alkoksi klasteri - <math>Ti_nO_m(OR)_{4n-2m}</math> .....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Strukturni opis TOAC .....	18
2.2.2	Pregled postupaka sinteze različitih strukturnih formi TOAC .....	24
<b>2.3</b>	<b>Kinetika nukleacije i kristalnog rasta titan-okso-alkoksi klastera .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b><i>Weibull</i>-ova raspodela .....</b>	<b>36</b>
2.4.1	<i>Weibull</i> -ova funkcija raspodele verovatnoća.....	36
2.4.2	<i>Weibull</i> -ova funkcija gustine raspodele verovatnoća .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Materijali.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Postupak sinteze uzoraka.....</b>	<b>43</b>
<b>3.3</b>	<b>Praćenje kinetike rasta TOAC pomoću UV apsorpcione spektroskopije ...</b>	<b>45</b>
3.3.1	Veza apsorbance i stepena napredovanog rasta.....	47
<b>3.4</b>	<b>Određivanje kinetičkih parametara procesa .....</b>	<b>48</b>

3.4.1	Određivanje indukcionog perioda i vremena rasta klastera.....	48
3.4.2	Određivanje brzine nukleacije i brzine izoternog rasta .....	49
3.4.3	Određivanje prividne energije aktivacije za proces nukleacije .....	49
<b>3.5</b>	<b>Diferencijalni izokonverzioni metod za određivanje kinetičkih parametara rasta TOAC na različitim stepenima rasta .....</b>	<b>50</b>
<b>3.6</b>	<b><i>Miura-Maki</i> integralni metod za određivanje funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta .....</b>	<b>51</b>
3.6.1	Osnovne karakteristike funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti prividne energije aktivacije .....	53
<b>3.7</b>	<b>Linearna regresiona („ln-ln“) metoda za određivanje vrednosti parametara <i>Weibull</i>-ove funkcije raspodele verovatnoća sa slučajnom promenljivom <math>x</math>57</b>	
<b>4</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Fenomenološki kinetički modeli nukleacije i rasta.....</b>	<b>58</b>
4.1.1	Određivanje kinetičkog modela nukleacije i rasta TOAC.....	58
4.1.2	Opisivanje kinetike ispitivanih procesa primenom <i>Soloviev</i> -og kinetičkog modela .....	64
4.1.3	Model mehanizma nukleacije TOAC.....	66
4.1.4	Određivanje vrednosti prividne energije aktivacije za nukleaciju.....	69
4.1.5	Uticaj molskog odnosa hidrolize na vrednost energije aktivacije procesa nukleacije.....	70
4.1.6	Uticaj molarne koncentracije TTIP-a na vrednost energije aktivacije za proces nukleacije.....	72
<b>4.2</b>	<b>Primena <i>Weibull</i>-ove funkcije raspodele u analizi kinetike rasta TOAC ...</b>	<b>74</b>

4.2.1	Opisivanje rasta <i>Weibull</i> -ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja TOAC .....	74
4.2.2	Određivanje energije aktivacije rasta TOAC pri različitim stepenima rasta ..	77
4.2.3	Određivanje izotermnih promena vremena rasta TOAC sa energijom aktivacije rasta .....	80
4.2.4	Određivanje izotermnih formi funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta.....	87
4.2.5	Izračunavanje izotermnih kinetičkih krivih procesa rasta TOAC .....	89
<b>4.3</b>	<b>Uticaj molskog odnosa hidrolize na kinetiku rasta TOAC.....</b>	<b>92</b>
4.3.1	Kinetičko opisivanje formiranja i rasta TOAC za različite vrednosti molskog odnosa hidrolize.....	92
4.3.2	Uticaj molskog odnosa hidrolize na vrednost energije aktivacije rasta TOAC pri različitim stepenima rasta.....	94
4.3.3	Izotermne promene vremena rasta TOAC sa energijom aktivacije rasta na različitim vrednostima molskog odnosa hidrolize.....	103
4.3.4	Izotermne forme funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta na različitim vrednostima molskog odnosa hidrolize.....	105
<b>4.4</b>	<b>Uticaj molarne koncentracije TTIP-a na kinetiku rasta TOAC.....</b>	<b>108</b>
4.4.1	Kinetičko opisivanje formiranja i rasta TOAC za različite vrednosti molarne koncentracije TTIP-a .....	108
4.4.2	Uticaj molarne koncentracije TTIP-a na vrednost energije aktivacije rasta TOAC pri različitim stepenima rasta.....	110
4.4.3	Izotermne promene vremena rasta sa energijom aktivacije rasta na različitim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a .....	117
4.4.4	Izotermne forme funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta na različitim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a ...	120
<b>4.5</b>	<b>Diskusija rezultata.....</b>	<b>123</b>
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>128</b>
	<b>LITERATURA .....</b>	<b>131</b>

**PRILOG A: LISTA SKRAĆENICA I OZNAKA ..... 148**

**BIOGRAFIJA AUTORA..... 154**

**Prilog 1. Izjava o autorstvu**

**Prilog 2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**

**Prilog 3. Izjava o korišćenju**

## 1 UVOD I CILJ RADA

Titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) je jedan od novijih nanomaterijala koji je, zbog svojih jedinstvenih osobina privukao veliku pažnju poslednjih nekoliko godina. Monodisperzni prahovi  $\text{TiO}_2$  poseduju interesantne optičke, dielektrične i katalitičke osobine koje rezultuju brojnim tehnološkim primenama u svakodnevnom životu kao što su: beli pigment i sredstvo za zamućivanje boja i kozmetičkih preparata, komponenta dielektričnih ogledala, energetski pretvarač za fotonaponske solarne ćelije, katalizator za fotohemijsku degradaciju organskih polutanata u tzv. samočišćenim premazima, i u postupcima prečišćavanja vode i vazduha, itd. Upotreba i prednosti nano proizvoda na bazi titan dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) su već dobro poznate. Kontrola veličine, oblika i strukture koloidnog prekursora u procesima sol-gel sinteze nanomaterijala na bazi  $\text{TiO}_2$  je bitan faktor koji određuje svojstva finalnog proizvoda i zahteva detaljno razumevanje mehanizma formiranja koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$ .

Proizvodnja titan-okso-alkoksi klastera (TOAC) sol-gel metodom otvara mogućnosti dobijanja novih funkcionalnih nanomaterijala na bazi titan dioksida, sa značajnim primenama u nanotehnologiji. Razumevanje i kontrola proizvodnog postupka TOAC zahteva modelovanje procesa rasta titan okso-jezgara, koje do sada nije realizovano zbog njegove složenosti, povezane sa mnogobrojnim hidrolizno-kondenzacionim reakcijama različitih gradivnih čestica. Tačnije, različiti tipovi titan alkoksida  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = \text{Et}, {}^i\text{Pr}, {}^n\text{Bu}$ ) kao molekulskih prekursora, kroz hidrolizno-kondenzacione reakcije učestvuju u brzom formiranju titan okso-oligomera ili klastera opšte formule  $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{OR})_{4n-2m}$ . Ovi klasteri su hemijski vrlo aktivni i kao osnovne izgrađivačke jedinice reaguju u većim relativno stabilnim gradivnim blokovima, nazvanim jezgrima, formirajući nanočestice  $\text{TiO}_2$ .

U protekloj deceniji, veliki broj radova je posvećen proučavanju mehanizma formiranja strukturno definisanih TOAC i njihovoj karakterizaciji različitim fizičko-hemijskim metodama, s obzirom da je poznavanje njihove strukture i reaktivnosti jedan od načina za optimizaciju sastava finalnih materijala u skladu sa primenama u oblasti nanotehnologija. S druge strane, da bi se proizvele nanočestice  $\text{TiO}_2$  sa unapred

definisanim funkcionalnim karakteristikama, od izuzetne je važnosti poznavanje mehanizma i kinetike njihovog formiranja u početnoj fazi rasta. Međutim, ove informacije u literaturi su mnogo manje zastupljene, te otvaraju značajnu perspektivu za planiranje budućih istraživanja.

Izloženi rezultati ove disertacije su aktuelni u oblasti unapređenja razumevanja mehanizma i kinetike formiranja strukturno definisanih TOAC, koji učestvuju u formiranju nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Predmet disertacije je sinteza strukturno definisanih oblika TOAC i ispitivanje uticaja reakcionih parametara: molarne koncentracije titan tetraizopropoksida -  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , ( $c$ ), molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) i temperature ( $T$ ) na kinetiku formiranja TOAC, dobijenih u reakciji između  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u rastvoru  $n$ -propanola.

Osnovni ciljevi ove disertacije bili su:

- utvrđivanje uticaja reakcionih parametara  $c$ ,  $h$  i  $T$  na vreme trajanja indukcionog perioda za nukleaciju ( $t_{\text{ind}}$ ) i na brzinu procesa nukleacije TOAC, ( $v_n$ ),
- utvrđivanje funkcionalne zavisnosti brzine nukleacije TOAC ( $v_n$ ) od molarnih koncentracija reaktanata: molarne koncentracije  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  ( $c$ ) i molarne koncentracije vode ( $c_w$ ),
- izračunavanje vrednosti prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  procesa nukleacije TOAC i povezivanje sa promenama molarne koncentracije  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  i molskog odnosa hidrolize  $h$ ,
- razvoj novog modela mehanizma nukleacije TOAC,
- ispitivanje kinetičke složenosti posmatranog procesa,
- ispitivanje mogućnosti matematičkog opisivanja kinetičkih krivih rasta TOAC pomoću *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja čestica,
- utvrđivanje funkcionalne zavisnosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele - parametra oblika ( $\beta$ ) i skalarnog parametra ( $\eta$ ) od temperature, za reakcione sisteme pod različitim uslovima,
- razvijanje postupka izračunavanja izotermnih formi funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , čije karakteristike bi pružile mogućnost lakšeg razumevanja prirode ispitivanog procesa i

- ispitivanje mogućnosti opisivanja procesa rasta TOAC sa modelom beskonačnog broja paralelnih reakcija rasta prvog reda, sa vremenski promenljivim vrednostima predeksponencijalnog faktora i aktivacionim energijama koje su raspodeljene u skladu sa izračunatim funkcijama raspodele gustine verovatnoće energije aktivacije rasta,  $z(E_a)$ .

Rezultati ovih istraživanja doprinose boljem razumevanju mehanizma i kinetike formiranja strukturno definisanih TOAC kao osnovnih gradivnih čestica u procesima sol-gel sinteze nanomaterijala na bazi titan-dioksida.

## 2 TEORIJSKI DEO

### 2.1 Mehanizam sol-gel sinteze metalnih oksida

#### 2.1.1 Metaloorganski molekularni prekursori

Alkoksidi metala  $M(OR)_z$  su molekularni prekursori za sol-gel sintezu metalnih oksida. Poznati su za većinu elemenata prelaznih metala, uključujući i lantanoide [1].

Alkoksidi prelaznih metala, posebno  $d^0$  prelaznih metala (Ti, Zr)<sup>1</sup>, masovno se koriste kao molekularni prekursori za dobijanje stakla i keramike. Generalno su veoma reaktivni usled prisustva visoko elektronegativnih OR grupa<sup>2</sup> (čvrsti- $\pi$  donori) koje stabilizuju metal (M) u njegovu najviše oksidaciono stanje i čine ga veoma podložnim nukleofilnom napadu [2,3]. U poređenju sa najčešće korišćenim prekursorima u sol-gel procesima, silicijumovim alkoksidima ( $Si(OR)_4$ ) ili *alkoksisilanima*, primećeno je nekoliko faktora na osnovu kojih se alkoksidi prelaznih metala bitno razlikuju [2]. Te razlike se ogledaju u sledećem [4]:

- Niža elektronegativnost prelaznih metala u alkoksidima u odnosu na alkoksisilane ( $Si(OR)_4$ ) uzrokuje njihovu veću elektrofilnost i otuda manju stabilnost prema hidrolizi, kondenzaciji i drugim nukleofilnim reakcijama.
- Prelazni metali često pokazuju nekoliko stabilnih koordinacija, i kada su koordinaciono nezasićeni<sup>3</sup>, odnosno puna koordinacija metala nije zadovoljena u monomernim alkoksidima  $M(OR)_z$ , u stanju su da prošire svoju koordinaciju putem olacije, oksolacije, alkoksi premošćavanja, ili drugim nukleofilnim mehanizmima povezivanja. Na primer, alkoksidi prelaznih metala rastvoreni u nepolarnim

---

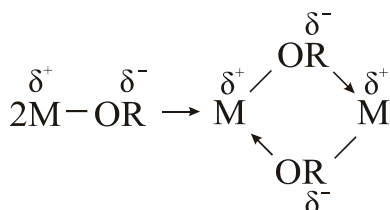
<sup>1</sup> Kod ovakvog tipa  $d$  elemenata, metal se nalazi u maksimalnom oksidacionom stanju usled nepostojanja nesparenih elektrona, pa ima konfiguraciju  $d^0$ .

<sup>2</sup> R je proton ili drugi ligand. Ako je R alkil grupa, dobijena uklanjanjem atoma vodonika iz hidroksi grupe odgovarajućeg alkohola, onda je OR alkoksi grupa (npr. metoksi-grupa,  $-OCH_3$ , etoksi-grupa,  $-OC_2H_5$ , i sl.).

<sup>3</sup> Oksidaciono stanje metala ( $z$ ) je manje od njegovog normalnog koordinacionog broja ( $N$ ). Koordinacioni broj metala je broj molekula  $H_2O$  kovalentno vezanih za katjon  $M^{z+}$ .



rastvaračima često formiraju oligomere putem *alkoksi premošćavanja*, mehanizma sličnom olaciji, koji dovodi do nastanka više ili manje kondenzovanih oligomera. Povezivanje monomera do oligomera - *oligomerizacija* u osnovi je nukleofilna adicija negativno naelektrisane alkoksi grupe OR na pozitivno naelektrisani atom metala M, zbog čega se alkoksi premošćavanje često naziva i reakcijom alkolacije. Reakcija alkoksidnog premošćavanja se odvija na sledeći način (Slika 2.1.) [2,4]:



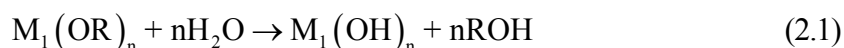
**Slika 2.1.** Mehanizam odvijanja reakcije alkoksidnog premošćavanja.

U polarnim rastvaračima kao što su alkoholi, dešava se ili alkoksi premošćavanje ili alkoholno povezivanje, kada atom prelaznog metala u alkosidima širi svoju koordinaciju sa alkoholnim molekulima umesto alkokso-grupama.

- Veća reaktivnost alkoksida prelaznih metala u odnosu na  $Si(OR)_4$  zahteva njihovo procesiranje uz strožiju kontrolu vlažnosti i uslova hidrolize s ciljem pripremanja homogenih gelova bolje nego taloga.
- Generalno, brža kinetika nukleofilnih reakcija uzrokuje znatno usložnjavanje osnovnog proučavanja hidrolize i kondenzacije prelaznih metala u odnosu na  $Si(OR)_4$ .

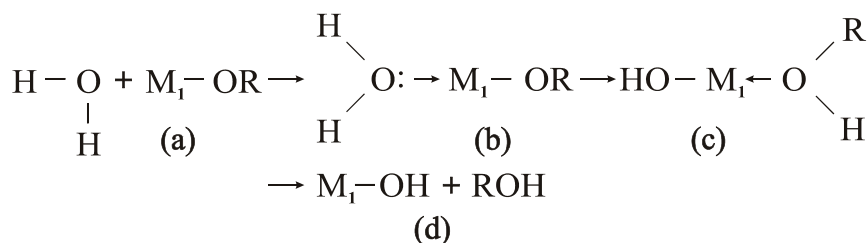
### 2.1.2 Hidroliza metalnih alkoksida

*Hidroliza metalnih alkoksida* je hemijska reakcija između metal alkoksida ( $M_1-OR$ ) i vode pri kojoj nastaje odgovarajući metal hidroksid ( $M_1-OH$ ). Poznato je da elektronegativne alkokso grupe (OR) metalnih alkoksida čine atom metala veoma sklonim nukleofilnom napadu. Metalni alkoksidi su stoga izuzetno reaktivni sa vodom, što dovodi do formiranja odgovarajućih hidroksida. Sveobuhvatna hemijska reakcija može se zapisati na sledeći način [2]:



Ova reakcija je u stvari znatno složenija nego što se možda čini. Dve hemijske reakcije, hidroliza i kondenzacija, uključene su u stvaranje oksidne mreže od metalnih alkoksida.

Hidrolizom alkoksida u reakciji sa vodom generiše se reaktivna hidroksno grupa ( $M_1-OH$ ). U literaturi se obično predlaže mehanizam u tri stupnja [2,4-6], koji je prikazan na Slici 2.2.



**Slika 2.2.** Mehanizam odvijanja reakcije hidrolize metalnih alkoksida.

Prvi stupanj reakcije hidrolize (a) je nukleofilna adicija molekula vode na pozitivno naelektrisani atom metala  $M_1$ . Ovo dovodi do formiranja prelaznog kompleksa (b) gde se koordinacioni broj metala,  $N$ , uvećao za jedan. Drugi stupanj hidrolize uključuje transfer protona unutar prelaznog kompleksa (b) koji vodi do formiranja kompleksa (c). Proton iz unetog molekula vode prenosi se do negativno naelektrisanog kiseonika susedne OR grupe. Treći stupanj je udaljavanje lakše odlazeće grupe što bi trebalo da bude najpozitivnije naelektrisan molekul alkohola (ROH) unutar kompleksa (c).

Sva tri stupnja hidrolize, od (a) do (d), prema *modelu delimičnog naelektrisanja*, koji su predložili *Livage i saradnici* [2,6], prati mehanizam nukleofilne supstitucije. Ovaj model omogućava izračunavanje *raspodele delimičnog naelektrisanja* ( $\delta$ ) bilo kog kompleksa kako bi se predvidela njegova hemijska reaktivnost. Prema modelu delimičnog naelektrisanja, kada se dva atoma spajaju razmena naelektrisanja koja se pri

tom javlja uzrokuje da svaki atom stekne *delimično pozitivno* ili *delimično negativno naelektrisanje*. Prema principu izjednačavanja elektronegativnosti [7], transfer elektrona prestaje kada elektronegativnost svih atoma postane jednaka srednjoj elektronegativnosti. Model delimičnog naelektrisanja ne može da objasni precizne elektronske strukture ni promene koordinacije čestica reaktanata. Međutim, ovaj model pruža uvid u reakcije neorganske polimerizacije, pošto je u nukleofilnim reakcijama supstitucije i nukleofilnim reakcijama adicije, zajedničkim za hemijski mehanizam hidrolize i kondenzacije, supstituent sa najvećim delimičnim negativnim naelektrisanjem *nukleofil*<sup>4</sup>, a supstituent sa najvećim parcijalnim pozitivnim naelektrisanjem *odlazeća grupa*. Nukleofilne reakcije prestaju kada najjači nukleofil dostigne delimično naelektrisanje  $\delta \geq 0$  [2].

Prema navedenom modelu, raspodela naelektrisanja upravlja termodinamikom gore opisane reakcije hidrolize u stupnjevima (a) - (d), i ona će biti veoma favorizovana kada su zadovoljeni sledeći uslovi:

- Jako su izraženi nukleofilni karakter pripajajućeg (dolazećeg) molekula i elektrofilni karakter atoma metala:  $\delta(O) \ll 0$  i  $\delta(M) \gg 0$  i
- Jako je izražen nukleofugalni karakter odlazećeg molekula:  $\delta(ROH) \gg 0$ .

Sa druge strane, brzina nukleofilne supstitucije zavisi od:

- Koordinacionog nezasićenja atoma metala u alkosidu određenog razlikom između maksimalnog koordinacionog broja atoma metala u oksidu ( $N$ ) i njegovog oksidacionog stanja ( $z$ ). Što je  $N - z$  veće, aktivaciona energija povezana sa nukleofilnom adicijom iz stupnja (a), trebalo bi da bude niža.
- Sposobnosti prenosa protona unutar prelaznog kompleksa (b). Što je proton kiseliji, niža će biti aktivaciona energija potrebna za ovaj transfer.

---

<sup>4</sup> Atom, molekul ili funkcionalna grupa sa slobodnim elektronima koji zamenjuje odlazeću grupu. Zbog viška elektrona nukleofil u odgovarajućim uslovima ima sklonost ka tome da bude donor elektrona nekom drugom atomu.





morfologija rezultujućeg oksida značajno zavise od relativnog doprinosa svake od reakcija. Ovi doprinosi mogu se optimizovati pažljivim podešavanjem eksperimentalnih uslova, povezanih kako sa unutrašnjim parametrima koji utiču na reakcionu kinetiku (priroda atoma metala i alkalnih grupa, struktura molekularnog prekursora), tako i sa spoljašnjim (odnos voda/alkoksid, katalizator, koncentracija, rastvarač, temperatura i sl.) [2].

#### 2.1.4 Kinetika hemijskih reakcija hidrolize i kondenzacije alkoksida prelaznih metala

Elektropozitivnost prelaznih metala u odgovarajućim alkoksidima je bitan faktor koji utiče na brzinu hidrolize i kondenzacije ovih alkoksida.

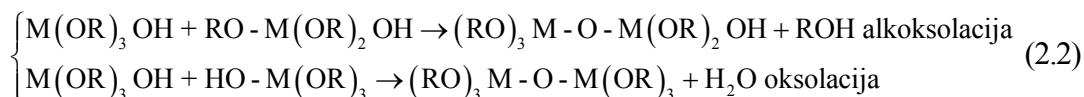
**Tabela 2.1.** Parcijalno pozitivno naelektrisanje za atom metala pojedinih metalnih etoksida [2].

Alkoksid	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Nb(OEt) <sub>5</sub>	Ta(OEt) <sub>5</sub>	V(OEt) <sub>3</sub>	W(OEt) <sub>6</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
$\delta(M)$	+ 0.65	+ 0.63	+ 0.53	+ 0.49	+ 0.46	+ 0.43	+ 0.32

U Tabeli 2.1. navedene su vrednosti parcijalnih raspodela naelektrisanja za prelazne metale ( $\delta(M)$ ) i silicijum ( $\delta(Si)$ ) u različitim etoksidima, izračunate na osnovu modela delimičnog naelektrisanja. *Livage i saradnici* [2] navode Tabelu 2.1. da bi na osnovu razlike u elektropozitivnosti između prelaznih metala i Si u odgovarajućim etoksidima objasnili zašto je kinetika hidrolize i kondenzacije alkoksida prelaznih metala znatno brža od one kod silicijumovih alkoksida, Si(OR)<sub>4</sub> [4]. Pošto su prelazni elementi elektropozitivniji od silicijuma, hidroliza i kondenzacija alkoksida prelaznih metala znatno je lakša. Pregledom literature koja se odnosi na brzine hidrolize tetraetoksisilana, (TEOS, Si(OEt)<sub>4</sub>), utvrđene su vrednosti u opsegu  $k_h = 10^{-4}$  i  $10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , pri pH = 3 [8–13]. Ekstrapolacijom ovih vrednosti pri pH = 7 dobija se  $k_h \cong 5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [9]. S druge strane, gruba procena minimalne vrednosti brzine hidrolize za Ti(OR)<sub>4</sub> pri pH = 7 [14–18] daje  $k_h = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , što je bar pet redova veličine veće nego u slučaju Si(OR)<sub>4</sub>. Poređenje brzine kondenzacije  $k_c \cong 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dobijene za TEOS [19,20], sa globalnom konstantom brzine drugog reda od oko  $k_c \cong 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , nađenom kod TiO<sub>2</sub>

istaloženog iz  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  [18], ukazuje na činjenicu da je kondenzacija prilično spor proces za alkoksidge silicijuma, dok je ekstremno brz u slučaju alkoksidge prelaznih metala.

Još jedna svojstvenost alkoksidge prelaznih metala koja utiče na kinetiku hidrolizno-kondenzacionih reakcija je ta da do širenja koordinacije metala lakše dolazi po završenoj hidrolizi. Otuda se za njih očekuju mnogo veće brzine hidrolize u odnosu na  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , gde je četverostruka koordinacija silicijuma već zadovoljena ( $N = z$ ). Kao što je već rečeno, Ti može biti koordinativno nezasićen, što omogućava koordinaciono širenje preko olacije, oksolacije i alkoksidge premošćavanja, što takođe doprinosi poboljšanoj kinetici hidrolize i kondenzacije. Hidrolizovane čestice kao što je  $\text{M}(\text{OR})_3(\text{OH})$  ( $M = \text{Si}, \text{Ti}$ ) mogu pretrpeti dve različite reakcije kondenzacije [2]:



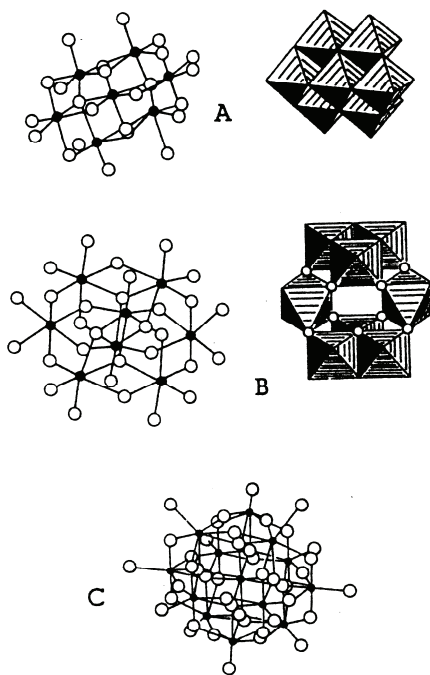
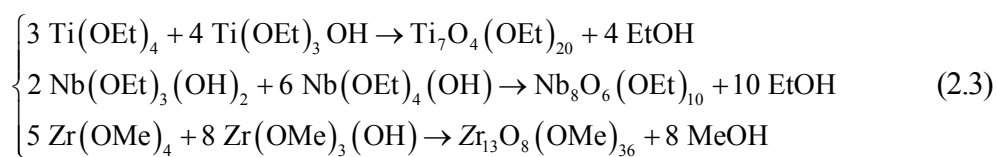
Raspodele naelektrisanja računane unutar prelaznih kompleksa  $\text{M}_2(\text{OR})_6(\text{OH})_2$  za  $M = \text{Si}, \text{Ti}$  i  $R = \text{Et}$ , tokom reakcija kondenzacije, date su u Tabeli 2.2.:

**Tabela 2.2.** Raspodele naelektrisanja prelaznih kompleksa  $\text{M}_2(\text{OR})_6(\text{OH})_2$  za  $M = \text{Si}, \text{Ti}$  i  $R = \text{Et}$  tokom reakcija kondenzacije [2].

<b>M</b>	<b><math>\delta(\text{M})</math></b>	<b><math>\delta(\text{OH})</math></b>	<b><math>\delta(\text{H}_2\text{O})</math></b>	<b><math>\delta(\text{EtOH})</math></b>
Ti	+ 0.64	- 0.36	- 0.25	+ 0.02
Si	+ 0.33	- 0.34	- 0.21	+ 0.13

U oba slučaja ( $M = \text{Si}, \text{Ti}$ ) hidrokso grupe su jako negativno naelektrisane i dozvoljavaju nukleofilni napad pozitivno naelektrisanog atoma metala, što dovodi do formiranja prelaznog kompleksa  $\text{M}_2(\text{OR})_6(\text{OH})_2$ . Nakon transfera protona unutar prelaznog kompleksa negativno naelektrisanom kiseoniku OR grupe, formira se molekul etanola koji zbog pozitivnog parcijalnog naelektrisanja  $\delta(\text{EtOH}) > 0$  (Tabela 2.2.) mora biti uklonjen. Naime, iz Tabele 2.2. se jasno vidi da u oba slučaja (za  $M = \text{Si}, \text{Ti}$ ), voda zadržava negativno parcijalno naelektrisanje, dok etanol nosi pozitivno. Otuda bi pre trebalo da se

kondenzacija hidrolizovanih alkoksida nastavi preko alkoksolacije, nego oksolacije. Ovaj zaključak je proveren za tetrametoksisilan (TMOS) pomoću IR apsorpcije [21] i za tetraetoksisilan (TEOS) pomoću  $^{29}\text{Si}$  NMR [8,22,23]. U slučaju alkoksida prelaznih metala, alkoksolacija dovodi do dobro definisanih okso-alkoksida<sup>5</sup> koji se mogu izolovati kao pojedinačni kristali. Njihove strukture, utvrđene difrakcijom X-zraka za  $M = \text{Ti}$  [24],  $\text{Nb}$  [25] i  $\text{Zr}$  [26], prikazane su na Slici 2.6., gde je primećeno da su metali stekli svoje maksimalne koordinacione brojeve. Odgovarajuće reakcije alkoksolacije, koje dovode do formiranja okso-alkoksida  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$  i  $\text{Zr}$ , odvijaju se na sledeći način:



**Slika 2.6.** Strukture okso-alkoksida pojedinih prelaznih metala utvrđene difrakcijom X-zraka: (A)  $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$ ; (B)  $\text{Nb}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{10}$ ; (C)  $\text{Zr}_{13}\text{O}_8(\text{OMe})_{36}$  [2].

<sup>5</sup> Okso-alkoksidi su organske kopije polianjona i polikatjona koji se mogu dobiti u vodenim rastvorima pri pažljivoj kontroli pH vrednosti. Štaviše, struktura ovih molekularnih klastera bliska je njihovim neorganskim analogonima. Recimo,  $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$  je izostrukturan sa  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  i  $\text{Nb}_8\text{O}_6(\text{OEt})_{20}$  ima iste strukturne jedinice kao paravolfamat  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ .



Drugi bitan faktor koji utiče na kinetiku reakcija hidrolize i kondenzacije je stepen oligomerizacije alkoksida prelaznih metala. Stepem oligomerizacije (molekularna složenost alkoksida prelaznih metala) zavisi od prirode atoma metala. Unutar date grupe, molekularna složenost raste sa veličinom atoma metala (Tabela 2.3.). Prema *Bradley-u* [27], alkoksidi bi trebalo da formiraju najmanju moguću strukturnu jedinicu, usklađenu sa postizanjem njihovog većeg koordinacionog broja kod svih atoma. Prema tome, recimo, nerastvorljivost alkoksida dvovalentnih prelaznih metala (Cu, Fe, Ni, Co, Mn) može biti pripisana njihovoj izraženoj polimernoj prirodi [28].

**Tabela 2.3.** Stepem oligomerizacije etoksida pojedinih prelaznih metala kao funkcija veličine atoma metala [2].

<b>Jedinjenje</b>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Hf(OEt) <sub>4</sub>	Th(OEt) <sub>4</sub>
<b>Kovalentni radijus (Å)</b>	1.32	1.45	1.44	1.55
<b>Kompleksnost molekula</b>	2.9	3.6	3.6	6.0

Molekularna složenost alkoksida prelaznih metala takođe zavisi i od prirode alkoksidnog liganda; npr. Ti(OEt)<sub>4</sub> ispoljava oligomernu strukturu kroz etoksi mostove, dok Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> ostaje monomernan. Otuda je hidroliza mnogo brža kod ovog drugog prekursora nego kod prvog. Molekularna složenost alkoksida prelaznih metala opada sa uvećanjem razgranatosti i robusnosti OR grupe zbog efekata prostorne smetnje [1]. Ona se obično procenjuje na osnovu merenja molekularne težine u rastvoru ili masenom spektrometrijom [1,3].

Kinetika reakcija hidrolize i kondenzacije alkoksida prelaznih metala, kao i rezultujuća struktura produkata - metalnih oksida, mogu se kontrolisati izborom odgovarajućeg rastvarača [2]. Uočeno je da su alkoksi mostovi koje formiraju alkoksidi prelaznih metala rastvoreni u nepolarnim rastvaračima znatno stabilniji prema hidrolizi od formiranih solvatnih veza pri rastvaranju metalnih alkoksida u organskim rastvaračima (osnovnim/matičnim alkoholima). Naime, alkoksi premošćavanje koje dovodi do nastanka kondenzovanih oligomera u kojima metal postiže veći koordinacioni broj nije jedina metoda za širenje koordinacije. Postoji i alternativni proces dodavanja donorskog molekula rastvarača, odnosno formiranja solvatnih veza.

Metalni alkoksidi tada se ponašaju kao *Lewis*-ove kiseline i reaguju sa *Lewis*-ovim bazama<sup>6</sup>, što dovodi do formiranja solvata. Zbog solvatacije, molekularna struktura alkoksidnih prekursora uopšteno zavisi od prirode rastvarača [1]. Stoga, polazeći od određenog alkoksida, različiti molekularni prekursori mogu se dobiti u zavisnosti od korišćenog rastvarača. Otuda se očekuju i različite brzine hidrolize, što dovodi do potpuno različitih materijala oksida. Na primer, Ti(OEt)<sub>4</sub> rastvoren u EtOH ispoljava oligomernu strukturu, a hidroliza rezultuje taloženjem čestica identične veličine [15,16]. Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> rastvoren u Pr<sup>i</sup>OH je monomernan i hidroliza rezultuje brzim taloženjem polidisperznog produkta [15,16,29].

### 2.1.5 *Strukturni modeli molekularnih prekursora u hidrolizno-kondenzacionim reakcijama alkoksida prelaznih metala*

Detaljnim proučavanjem hidrolize velikog broja alkoksida prelaznih metala, *Bradley i saradnici* [30] su došli do zaključka da molekularna struktura prekursora mora biti uzeta u obzir pri opisivanju njegove hemijske reaktivnosti. Oni su utvrdili da je molekularna složenost okso-alkoksidnih oligomera funkcija molskog odnosa hidrolize (*h*), definisanog relacijom:

$$h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{M}(\text{OR})_z]} \quad (2.4)$$

gde su [H<sub>2</sub>O] i [M(OR)<sub>z</sub>] molarne koncentracije vode i metalnog alkoksida, respektivno. *Bradley i saradnici* [30] su predložili nekolicinu strukturnih modela da bi obuhvatili ponašanje alkoksida prelaznih metala (Ti, Zr, Nb, Ta, Ce) pri hidrolizi. Modeli pretpostavljaju: (1) da koordinacija metalnih alkoksida raste do 6 preko alkoksidnog premošćavanja i/ili alkoholnog povezivanja, (2) da se struktura molekularnog prekursora ne menja nakon hidrolize, i (3) da se kondenzacija javlja između oligomernih čestica bez modifikacije gradivnih elemenata (blokova). Imena za četiri strukturna modela **p<sub>a</sub>q<sub>b</sub>** predložena su u skladu sa eksperimentalnim rezultatima:

---

<sup>6</sup> Prema *N. G. Lewis*-u kiselina je jonska ili molekulska vrsta koja je akceptor elektronskog para, a baza donor elektronskog para.

- **p<sub>3</sub>q<sub>4</sub>** model zasnovan na nerastvorenim trimernim jedinicama Ti<sub>3</sub>(OR)<sub>12</sub> (R = Et, Pr<sup>n</sup>, Bu<sup>n</sup>).
- **p<sub>2</sub>q<sub>3</sub>** model zasnovan na rastvorenim dimernim jedinicama M<sub>2</sub>(OR)<sub>8</sub>(ROH)<sub>2</sub> (M = Zr, Ce, Ti).
- **p<sub>1</sub>q<sub>3</sub>** model zasnovan na rastvorenim monomerima M(OR)<sub>4</sub>(ROH)<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Ce).
- i, **p<sub>1</sub>q<sub>2</sub>** model zasnovan na rastvorenim monomerima pentaalkoksida oblika M(OR)<sub>5</sub>(ROH) (M = Ta, Nb).

Pionirski *Bradley*-jev rad [30] u vezi strukturnih modela molekularnih prekursora ide u prilog činjenici da i alkoksidno premošćavanje i formiranje solvata mogu igrati odlučujuću ulogu u hidrolizno-kondenzacionim reakcijama alkoksida prelaznih metala [2].

*Bradley* je kasnije pokazao da se kondenzacija, koja se javlja između oligomernih čestica, može podešavati pažljivom kontrolom molskog odnosa hidrolize (*h*) [31]. Ipak, kvantitativna predviđanja na osnovu ovih modela pokazuju određena odstupanja od eksperimanata. Na primer, trimerna struktura predložena za Ti(OEt)<sub>4</sub> u kojoj atomi titana imaju šestostruku koordinaciju [30], ne slaže se sa XANES-EXAFS eksperimentima [32,33] koji sugerišu petostruku koordinaciju u Ti(OR)<sub>4</sub> (R = Et, Bu<sup>n</sup>). Ovo može objasniti neslaganje strukture prvog proizvoda hidrolize predviđenog *Bradley*-evim modelom, Ti<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OEt)<sub>16</sub>, sa podacima iz X-zračenja pojedinačnih kristala koje daje Ti<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(OEt)<sub>20</sub> strukturu (Slika 2.6.A) [2]. Uprkos ovim kvantitativnim razlikama, osnovna pretpostavka *Bradley*-evog modela, da se kondenzacija javlja između dobro definisanih oligomernih jedinica, čini se kvalitativno ispravna kod mnogih sistema sa alkoksidima prelaznih metala.

Po *Bradley*-ju, u gruboj kvalitativnoj analizi uticaja molskog odnosa hidrolize (*h*) na mehanizam odvijanja kondenzacije oligomernih čestica, razmatraju se tri različite oblasti vrednosti molskog odnosa: (1)  $h < 1$ , (2)  $1 \leq h \leq z$  i (3)  $h > z$ .

1) U oblasti  $h < 1$  kondenzacijom uglavnom upravljaju reakcije alkoksidnog premošćavanja i alkoksolacije. Funkcionalnost prekursora prema alkoksolaciji uvek je

manja od jedinice, dok prema alkoksidnom premošćavanju ona može dostići i  $z - 1$  (tj. trojku kod četvorovalentnog metala). Pod ovakvim uslovima, beskonačna mreža retko se dobija. Geliranje i taloženje ne mogu se desiti dokle god hidroliza ostaje pažljivo kontrolisana (nema lokalnog viška vode). Oba procesa, alkoksidno premošćavanje i alkoksolacija vode do molekularnih okso-alkoksida prelaznih metala, koji mogu biti izolovani iz rastvora kao pojedinačni kristali (Slika 2.6.). Alkoksidno premošćavanje se ne može javiti kod silicijumovih alkoksida usled činjenice da je  $N - z = 0$ . Međutim, molekularna jedinjenja mogu biti formirana alkoksolacijom (dimeri, trimeri, tetrameri,...) koji su okarakterisani  $^{29}\text{Si}$  NMR u rastvoru [23].

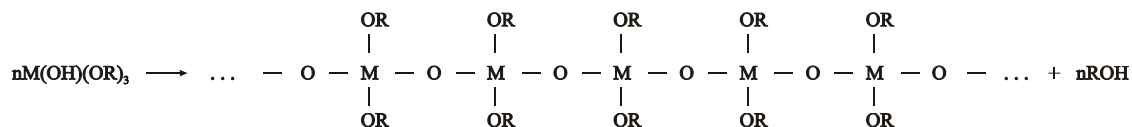
2) U oblasti  $1 \leq h \leq z$ , zavisno od vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) i njegovog uticaja na raspodelu naelektrisanja u prekursoru, različiti mehanizmi reakcije kondenzacije mogu biti termodinamički favorizovani. Da bi se opisao uticaj molskog odnosa hidrolize na raspodelu naelektrisanja u monomernom prekursoru  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , u Tabeli 2.4. prikazani su proračuni naelektrisanja, dobijeni za molske odnose  $h = 0, 1, 2, 3$  i  $4$ , u prelaznim kompleksima tipa  $\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OR})_{4-h}(\text{OH}_2)$ , i hidrolizovanim česticama  $\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OR})_{4-h}$ :

**Tabela 2.4.** Uticaj molskog odnosa hidrolize  $h$  na raspodelu naelektrisanja u monomernom prekursoru  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  [2].

Prekursor	$h$	$\delta(\text{OPr}^i)$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{Pr}^i\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{Ti})$
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	0	-0.15	-	-	-	-
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4(\text{OH}_2)$	1	-0.08	-0.38	+0.01	-0.28	+0.62
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3\text{OH}$	1	-0.08	-0.38	+0.02	-0.28	+0.62
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OH})(\text{OH}_2)$	2	-0.00	-0.36	+0.10	-0.26	+0.64
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{OH})_2$	2	+0.04	-0.36	+0.15	-0.25	+0.64
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)$	3	+0.13	-0.34	+0.25	-0.22	+0.65
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)(\text{OH})_3$	3	+0.28	-0.32	+0.41	-0.18	+0.67
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)(\text{OH})_3(\text{OH}_2)$	4	+0.38	-0.30	+0.52	-0.16	+0.68
$\text{Ti}(\text{OH})_4$	4	-	-0.19	-	+0.01	+0.76

Tabela 2.4. pokazuje da se prvi stupanj hidrolize ( $h < 2$ ) odvija brzo pri  $\delta(\text{OR}) < 0$  i  $\delta(\text{Ti}) > 0$ . Kao što je ispitano, u ovoj oblasti se može javiti nadmetanje između

oksolacije i alkoksolacije. Usled parcijalnog pozitivnog naelektrisanja  ${}^i\text{PrOH}$ , alkoksolacija bi trebalo da bude termodinamički favorizovana. Pod takvim uslovima, dobijaju se lanci polimera, prikazani na Slici 2.7. [2]:



**Slika 2.7.** Formiranje okso-polimernih lanaca reakcijom alkoksolacije.

Ovakve polimere prvi su dobili *Boyd i Winter* sa  $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$  [14,34]. Pod sličnim uslovima, *Kamiya i saradnici* [35,36] su sintetizovali spinabilne soli iz kojih mogu biti izvučena vlakna  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ .

Nakon dalje hidrolize, parcijalno naelektrisanje OR grupe postaje sve pozitivnije i pozitivnije. Ovo znači da transfer protona može postati ograničavajući faktor brzine. Kao posledica, hidroliza se možda neće kompletirati čak i pri  $h = 4$ . Ovo predviđanje je u skladu sa eksperimentalnim podacima koji pokazuju da je uklanjanje četvrte alkoksi grupe veoma teško putem hidrolize ili alkoksolacije [14,16,34,37]. Otuda, kondenzacija putem oksolacije postaje veoma konkurentna kada je puna koordinacija već zadovoljena (TMOS, TEOS). Ipak, u slučaju alkoksida prelaznih metala, alternativni put, olacija, može se javiti pre svega zbog zadovoljenosti potrebnih uslova naelektrisanja ( $\delta(\text{OH}) \ll 0$ ,  $\delta(\text{M}) \gg 0$  i  $N - z \gg 0$ ). Formiranje polimera olacijom u ovoj oblasti veoma je podržano činjenicom da se nakon starenja rastvarač oslobađa sinerezom.

3) U oblasti  $h > z$ , dodavanjem viška vode u alkoxid mogu se dobiti ukršteni polimeri, čestični gelovi ili talog. Uočeno je [38–40] da stepen hidrolize snažno utiče na srednju veličinu i težinu makromolekula koji mogu nastati. Ovo zapažanje čini se opštim za alkoksidi Si, Ti i Zr. Korišćenjem viška vode, monodisperzni prahovi na bazi  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oksida dobijeni su putem kontrolisanog taloženja  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  [15],  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$  [41] i  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  [42]. Pošto je taloženje izuzetno brz proces u ovim eksperimentima, veoma je verovatno da olacija a ne oksolacija dominira prilikom kondenzacije [2].

## 2.2 Titan okso-alkoksi klasteri - $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{OR})_{4n-2m}$

### 2.2.1 Strukturni opis TOAC

*Bradley* je prvi tokom '50-tih godina naveo dokaz formiranja složenih čestica kao produkata nastalih u ranoj fazi hidrolize titan tetraetoksida [43,44]. Prva kristalna struktura heptanuklearnog jedinjenja,  $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ , početnog kristalnog proizvoda hidrolize titan tetraetoksida, utvrđen je 1967. godine, difrakcijom X-zraka [24]. Napredak u primeni savremenih metoda za karakterizaciju složenih sistema, omogućio je strukturno razjašnjenje nekih klasa ovakvih polinuklearnih jedinjenja [45–56], pogotovo od strane timova *Galy*-ja [45,47] i *Klemperer*-a [48–50]. Do danas, devet različitih struktura titanovih okso jezgara, koje nose samo okso i alkoksido ligande, okarakterisano je brojem atomima titana u opsegu od  $n = 3$  do  $n = 18$  (Tabela 2.5.) [57,58]. Strukture klastera titanovih oksoalkoksida razlikuju se prema koordinacionom broju metalnih centara (od 4 do 6), zatim po polidentatnom ponašanju premošćavajućih okso liganada ( $\mu_2\text{-O}$ ,  $\mu_3\text{-O}$  i  $\mu_4\text{-O}$ ), i prema koordinacionom modu alkoksido liganada (terminalni i/ili premošćavajući ligandi) (Slika 2.8.).

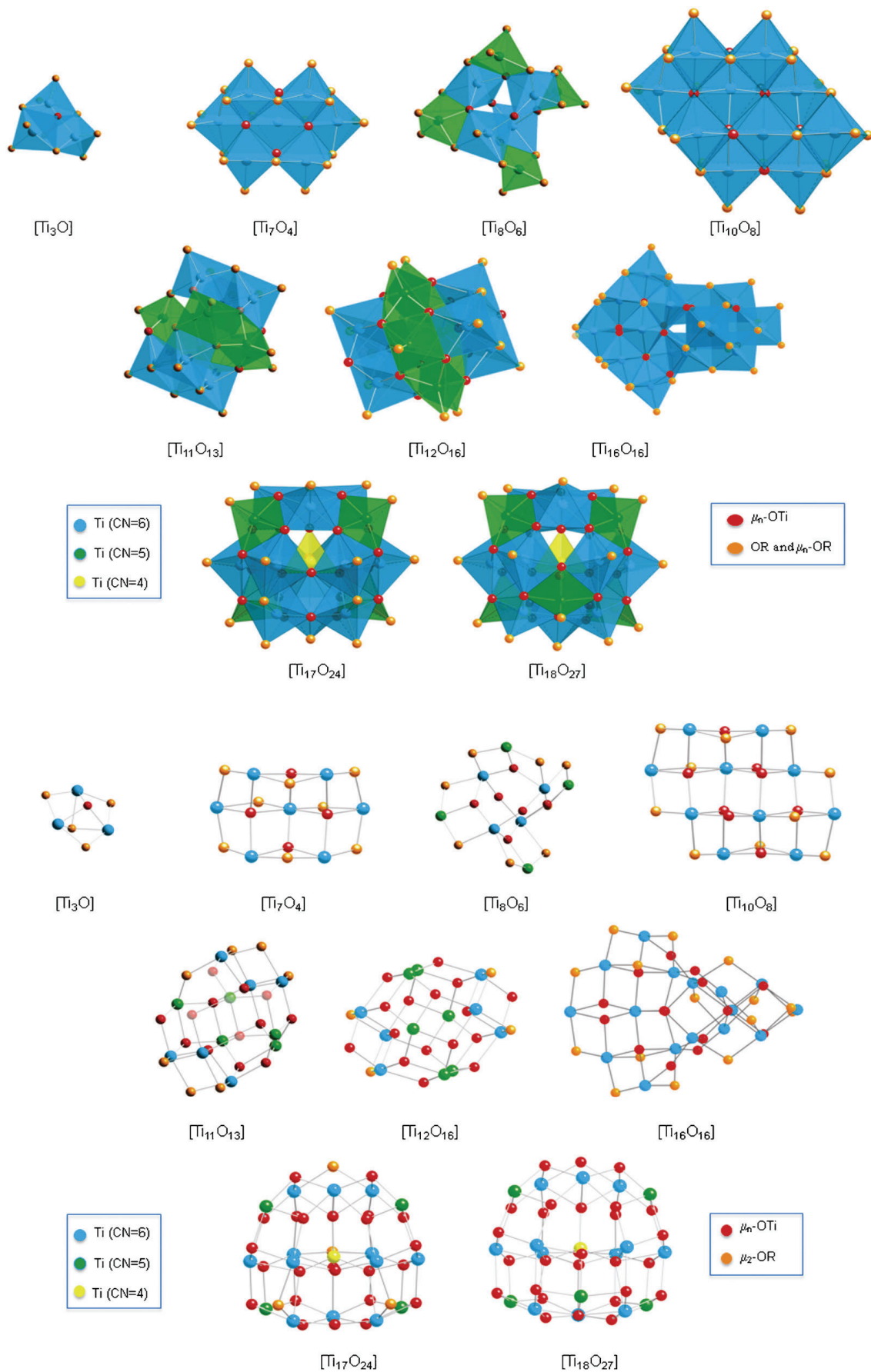
Titan okso-alkoksi klasteri uglavnom potiču od kontrolisane hidrolize titanovih alkoksida  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  i termodinamičkih proizvoda koji su rezultat njihove kristalizacije u razblaženim rastvorima. Kao posledica toga kondenzacioni stepen klastera ( $\text{CD} = \text{O}/\text{Ti}$  ili  $m/n$ ) ponajviše je određen molskim odnosom hidrolize ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ), i snažnim uticajem prostorne smetnje OR grupa, koje diktiraju reaktivnost titana prema hidrolizi. Vrednosti stepena kondenzacije leže u relativno uskom opsegu od 0.33 (za  $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_{10}]$ ) do 1.55 (za  $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{28}\text{H}(\text{O}^t\text{Bu})_{17}]$ ). Za dati skup eksperimentalnih uslova, struktura referentnih okso-alkoksidnih klastera može biti razmatrana sa osvrtom na robusnu prirodu alkoksido grupa OR ( $\text{R} = \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, \text{Bz}$ ) [57,58].

Tri titan-okso-etoksidna klastera,  $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$  [24,47,48],  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24}]$  [48] i  $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}]$  [47], ispoljavaju kompaktne strukture zasnovane na  $\mu_4$ -okso,  $\mu_3$ -okso i  $\mu_2$ -okso liganidima povezanim za oktaedarske atome titana. Poliedri su kompaktno uređeni verovatno usled niske prostorne smetnje etoksidnih grupa, što dovodi do terminalnih ili premošćavajućih koordinacionih modova u sve tri strukture. Ovi klasteri

dobijeni su kontrolisanom hidrolizom  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  za koga je poznato da ispoljava različite oblike oligomernih čestica (dimeri i trimeri u čistom benzenu, ili tetrameri u čvrstom stanju), koje su u ratvoru u ravnoteži [59]. Različiti oblici oligomera izgrađeni su iz alkoksida koji spajaju metalne centre ( $\mu_2$ -OR); time je favorizovano koordinaciono širenje atoma Ti do pet (dimer, trimer) ili šest (tetramer). Pomenuta sposobnost širenja koordinacije uglavnom je usled *Lewis*-ove kiselosti atoma titana i *Lewis*-ove baznosti OR grupe i doprinosi smanjenju reaktivnosti titanovih alkoksida prema nukleofilnim česticama. Otuda, na titan-okso okvire od  $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ ,  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24}]$  i  $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{16}]$  takođe može uticati stanje nuklearnosti  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  prekursora. Zajednička karakteristika u svim do sada navedenim strukturama je da one sadrže gusto pakovane fragmente sa geometrijom oktaedarskih jedinica tipa trimolibdata - tri oktaedarske jedinice dele zajedničke ivice  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  veze, poznate iz hemije vodenih oksometalata (Slika 2.9.) [57,58].

$[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$  klaster ispoljava strukturu od sedam oktaedarski koordinisanih atoma titana. Ovo poliedarsko uređenje izostruktorno je polianjonu  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . Sastoji se od centralnog oktaedra koji deli šest od svojih dvanaest ivica sa ostalim  $\text{TiO}_6$  oktaedrima. Titan-okso-etoksidni klaster  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24}]$  dobijen je iz titanovog okso jezgra klastera  $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ . U stvari,  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8]$  kostur ovog klastera opisan je sa dva međusobno prodiruća  $[\text{Ti}_7\text{O}_4]$  jezgra, što rezultuje centralnosimetričnim  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OEt})_{24}]$  molekulom. Titan-okso jezgro  $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{16}]$  klastera izgrađeno je sa dva ortogonalna bloka sastavljena od osam  $\text{TiO}_6$  oktaedara. U svakom bloku, šest oktaedara sačinjava sloj sa strukturom tipa NiAs, dok preostala dva oktaedra leže na obe strane ovog sloja [57,58].

Nasuprot  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , titanovi alkoksidi sa robusnim alkoksidnim grupama (*<sup>i</sup>Pr*, *<sup>t</sup>Bu*, Bz) su monomeri, i njihova reaktivnost prema hidrolizi poprilično je izražena, pošto je atom titana i dalje četvoro-koordinisan i ne može proširiti svoje koordinaciono okruženje na šest [59]. Kontrolisana hidroliza prekursora sa robusnim alkoksidnim grupama, rezultuje formiranjem titanovih okso-klastera koji ispoljavaju otvorenije strukturne okvire sa četvoro i/ili peto-koordinisanim atomima titana koji sprečavaju prostorno odbijanje između OR grupa [57,58].

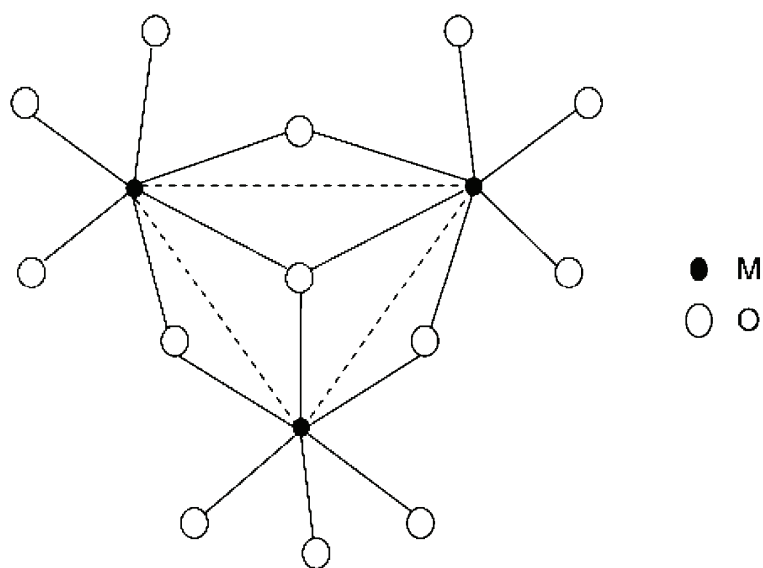


**Slika 2.8.** (a) Poliedarski rasporedi klastera titan okso-alkoksida,  $Ti_nO_m(OR)_{4n-2m}$  i (b) „lopta i štap“ prikaz titan okso-jezgara (terminalne alkoksido grupe su zanemarene) [57].



[Ti<sub>3</sub>O(OMe)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>9</sub>] [49] klaster je najmanje hidrolizovano jedinjenje Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> u prisustvu HO<sup>i</sup>Pr/HOMe. Ti<sub>3</sub>O<sub>11</sub> jezgro uočeno kod kristala [Ti<sub>3</sub>O](OMe)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>9</sub> sastoji se iz tri TiO<sub>6</sub> oktaedra, od kojih svaki deli dve svoje susedne oktaedarske površi sa dva susedna oktaedra. Otuda ono sadrži kao pod-jedinice konfacijalne (sa zajedničkim površima) Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub> oktaedre tipa uočenog u jedinjenjima sa titanatom rešetkom, kao što je heksagonalni BaTiO<sub>3</sub> [60], i u titanovim alkoksidima kao što je Ba[Ti<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Pr)<sub>9</sub>] [61]. Unutar Ti<sub>3</sub>O<sub>11</sub> jezgra, svaki d<sup>0</sup> Ti<sup>IV</sup> centar je oktaedarski koordinisan sa jednim μ<sub>3</sub>-okso, jednim μ<sub>3</sub>-metoksi, dva *trans* μ<sub>2</sub>-izopropoksi i dva *cis* terminalna izopropoksi liganda. Ovakva topologija klastera predstavlja izuzetak među nizovima titanovih okso-klastera, pošto je to jedini kompleks koji pokazuje μ<sub>3</sub>-OR ligand i raspored sa deljenjem površi među oktaedrima. Po svoj prilici, to rezultira u ovom slučaju zbog toga što ovakav raspored promovise jako odbijanje između atoma metala.

[Ti<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(OBz)<sub>20</sub>] [48] (Bz = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) klaster ima kristalografiku C<sub>2</sub> simetriju u čvrstom stanju i otuda je asimetrična jedinica ustanovljena polu-molekulom. Dve izostrukturalne grupe oktaedarskog TiO<sub>6</sub> povezane su za dve piramide TiO<sub>5</sub> deljenjem ivica preko četiri μ<sub>3</sub>-okso i osam premošćavajućih OBz grupa. Ove dve grupe povezane su deljenjem uglova oktaedara preko μ<sub>2</sub>-okso mostova. [Ti<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(OEt)<sub>20</sub>] klaster je primer zasićene koordinacije atoma titana. Međutim, nasuprot [Ti<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(OEt)<sub>20</sub>] klasteru gde su svi atomi titana šesto-koordinisani, pola atoma titana su peto-koordinisani u [Ti<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(OBz)<sub>20</sub>], verovatno da bi prilagodili robusnije premošćavajuće i terminalne OBz grupe u okvir [57,58].



Slika 2.9. [M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>] veze [57].

**Tabela 2.5.** Razvijene formule, koordinacioni broj titana (CN), stepen kondenzacije (CD = m/n) i priroda okso/alkokso mostova titan alkoksidnih klastera [57].

Okso-klasteri	R <sup>a</sup>	R <sup>a'</sup>	CN	CD	Okso ligandi	Alkokso ligandi	Ref.
[Ti <sub>3</sub> O(OR) <sub>10</sub> ]	<sup>i</sup> Pr		6	0.33	μ <sub>3</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR; μ <sub>3</sub> -OR	49
[Ti <sub>3</sub> O(OR) <sub>9</sub> (OR')]	<sup>i</sup> Pr	Me	6	0.33	μ <sub>3</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR; μ <sub>3</sub> -Me	49
[Ti <sub>7</sub> O <sub>4</sub> (OR) <sub>20</sub> ]	Et		6	0.57	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	24,47,48
[Ti <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (OR) <sub>20</sub> ]	Bz	Et	5; 6	0.75	μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	48
[Ti <sub>10</sub> O <sub>8</sub> (OR) <sub>24</sub> ]	Et		6	0.80	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	48
[Ti <sub>11</sub> O <sub>13</sub> (OR) <sub>18</sub> ]	<sup>i</sup> Pr		5; 6	1.18	μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	50,62
[Ti <sub>11</sub> O <sub>13</sub> (OR) <sub>13</sub> (OR') <sub>5</sub> ] <sup>b</sup>	<sup>i</sup> Pr	Et	5; 6	1.18	μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	50
[Ti <sub>12</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>16</sub> ]	<sup>i</sup> Pr	Et	5; 6	1.33	μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	50,63
[Ti <sub>12</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>10</sub> (OR') <sub>6</sub> ] <sup>b</sup>	<sup>i</sup> Pr	Et	5; 6	1.33	μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	50
[Ti <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>32</sub> ]	Et		6	1	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	45,47
[Ti <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>28</sub> (OR') <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	Et	<sup>n</sup> Pr	6	1	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	54
[Ti <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>26</sub> (OR') <sub>6</sub> ] <sup>b</sup>	Et	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CBr <sub>3</sub>	6	1	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	55
[Ti <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>24</sub> (OR') <sub>8</sub> ] <sup>b</sup>	Et	<sup>n</sup> Pr, <sup>n</sup> Bu, Me, EMA, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	6	1	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	54,56
[Ti <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OR) <sub>16</sub> (OR') <sub>16</sub> ] <sup>b</sup>	Et	Ph, STY	6	1	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR; μ <sub>2</sub> -OR	54
[Ti <sub>17</sub> O <sub>24</sub> (OR) <sub>20</sub> ]	<sup>i</sup> Pr		4; 5; 6	1.41	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR	64
[Ti <sub>18</sub> O <sub>27</sub> (OH)(OR) <sub>17</sub> ]	<sup>t</sup> Bu		4; 5; 6	1.55	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR (μ <sub>2</sub> -OH)	65
[Ti <sub>18</sub> O <sub>27</sub> (OH)(OR) <sub>12</sub> (OR') <sub>5</sub> ] <sup>b</sup>	<sup>t</sup> Bu	2MeBu2ol	4; 5; 6	1.55	μ <sub>4</sub> -O; μ <sub>3</sub> -O; μ <sub>2</sub> -O	OR (μ <sub>2</sub> -OH)	65

<sup>a</sup> <sup>i</sup>Pr: *iso*-propil, <sup>n</sup>Pr: *n*-propil, Me: metil, Et: etil, Bz: benzil, <sup>t</sup>Bu: *terc*-butil, <sup>n</sup>Bu: *n*-butil, 2MeBu2ol: 2-metilbutan-2-ol, Ph: fenil, EMA: etil metakrilat, STY: stirenil. <sup>b</sup> Dobijeni razmenom alkoksida.

$[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{O}^i\text{Pr})_{18}]$  [50] i  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}]$  [50] klasteri ispoljavaju titan-okso strukture u kojima su peto- i šesto-koordinisani atomi Ti povezani za  $\mu_3$ -okso i  $\mu_2$ -okso mostove. Njihovo titan-okso jezgro formira skoro sferni kavez koji je dovoljno velik da smanji sterično odbijanje između robusnih  $\text{O}^i\text{Pr}$  grupa.  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}]$  klaster je izostrukturan organokalajnom okviru  $[(\text{R}\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$  [66] ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^n\text{Bu}$ ) i florovanadnom okviru  $[\text{V}_{12}\text{O}_{24}\text{F}_2(\text{OH})_6]^{6-}$  [67]. Ovaj okso-klaster opisan je sa tri podjedinice: prva je heksanuklearna kruna koja sadrži samo peto-koordinisane atome titana. Dve preostale su trimeri  $\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ , zasnovani na deljenju ivica titanovih oktaedara. Kompletan okvir okso-klastera dobijen je poklapanjem svake strane krune trimerom. Titan-okso kostur  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{OR})_{18}]$  dobijen je iz kostura  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OR})_{16}]$ , uklanjanjem peto-koordinisanog atoma titana iz krune i kasnijom preraspodelom premošćavajućih/terminalnih OR grupa [57,58].

Veliki klasteri  $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{28}\text{H}(\text{O}^i\text{Bu})_{17}]$  [59] i  $[\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}]$  [65,67] pripadaju grupi polioksometalatnih kompleksa koji pokazuju *Keggin*-ovu strukturu. Ova struktura prvi je put opisana kod heteropolianjona  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  i uočena kod raznovrsnih polioksovolframatnih i - molibdenatnih jedinjenja [68]. Ovo kompaktno uređenje veoma je značajno pri konstrukciji metalnih okso-jezgara u heteropolianjonskoj hemiji. Metal-okso jezgro *Keggin*-ove strukture sastoji se od centralnog tetraedra  $\text{XO}_4$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$ , prelazni metal), koji je zatvoren u metalno-kiseonični kavez sa dvanaest  $\text{MO}_6$  oktaedara. Ovi oktaedri sačinjavaju četiri tronuklearne jedinice  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  oktaedara koji dele ivice. Tronuklearne jedinice su ugaono povezane za centralni tetraedar. Super *Keggin*-ove strukture predstavljaju kompaktnije rasporede dobijene iz *Keggin*-ove strukture, pošto pojedine četvorougaoone površi između trimernih jedinica  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  mogu biti poklopljene drugim poliedrima. Otuda, strukture  $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{28}\text{H}(\text{O}^i\text{Bu})_{17}]$  i  $[\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}]$  klastera mogu biti sagledane kao  $[\text{Ti}_{13}\text{O}_{40}]^{28-}$  *Keggin*-ovi kompleksi, poklopljeni sa pet ili četiri  $[\text{TiO}]^{2+}$  jedinice u trigonalno-bipiramidalnom okruženju, respektivno. U obema strukturama atomi titana povezani su preko  $\mu_4$ -okso,  $\mu_3$ -okso i  $\mu_2$ -okso mostova i OR grupe kompletiraju strukturu [57,58].

### 2.2.2 Pregled postupaka sinteze različitih strukturnih formi TOAC

Većina kristalnih okso-klastera titana dobijeni su u kontrolisanim uslovima hidrolize i kondenzacije titanovih alkoksida. Pa ipak, i drugi eksperimentalni uslovi mogu biti uzeti u obzir. Recimo,  $[\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}]$  kompleks dobijen je nakon reakcije titan izopropoksida i sirćetne kiseline na  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , sa molarnim koncentracijama u odnosu  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]/[\text{MeCOOH}] = 1/1.3$  [64]. Istovremeno formiranje kompleksa  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}]$  i  $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{OOCMe})_4]$  dodavanjem titan izopropoksida sirćetnoj kiselini na  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , sa molarnim koncentracijama u odnosu 1/1.2, takođe je navedeno u literaturi [63]. Do reakcije kondenzacije dolazi usled prisustva vode, generisane *in situ* kroz reakciju esterifikacije između sirćetne kiseline i izopropoksidnih liganada. Dok je  $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{12}(\text{OOCMe})_4]$  klaster dobijen na sobnoj temperaturi, formiranje  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}]$  klastera zahteva višu reakcionu temperaturu ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Uvećanjem količine sirćetne kiseline ( $[\text{MeCOOH}]/[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4] = 1.3/1$ ), temperature ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) i pritiska, može se dobiti veća količina visoko kondenzovanog okso-titan klastera  $[\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}]$ . Klaster  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}]$  takođe je formiran nakon tople hidrolize  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sa 1 ekvivalentom vode. Ovo nagoveštava da je pri ovakvim uslovima sinteze (refluksom u sirćetnoj kiselini ili pri solvotermalnim uslovima), većina molekula karboksilne kiseline uključena u formiranje  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}]$  klastera, transformisana u izopropil estar i vodu. Zaista, ovakav proces esterifikacije favorizovan je na temperaturama iznad  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , a kompleksacija karboksilatima je nepogodna [57].

Pokazano je da se u prisustvu ketona odvijaju reakcije oksolacije u okviru kondenzaciono-dehidratacionih reakcija formiranja metal-okso-organskih klastera od alkoksidnih prekursora prelaznih metala. Reakcija  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sa acetonom u uslovima dehidracije rezultuje  $[\text{Ti}_3\text{O}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_3(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}\text{-}\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)]$  klasterom [62,69], koji je strukturno poistovećen sa tronuklearnim oksoalkoksidom  $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OMe})(\text{O}^i\text{Pr})_9]$  [49]. Tridentatni C9 ligand je enolatna forma trimernog produkta kondenzacije acetona: 2,6-dimetilhept-3-en-2,4,6-triol. Kada diaceton alkohol i  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  reaguju u odnosu 1 : 1, reakcija hidroksilacije je snažno favorizovana i dovodi do znatno kondenzovanih čestica, kao što je  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{O}^i\text{Pr})_{18}]$  [62], od onih dobijenih Klemperer-ovim procesom (hidroliza  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sa 0.3–0.8 ekvivalentom vode na

temperaturi okoline u 2-propanolu) [50]. Ova strategija je interesantna jer omogućava *in situ* oksolaciju i otuda zaobilazi probleme stabilnosti metal-okso jezgara proistekle iz lokalnih viškova vode u sintetičkoj sredini [57].

Konačno, nekoliko titan okso-klastera  $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{OR})_2]$ ,  $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ ,  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{O}^i\text{Pr})_{18}]$ , i  $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}]$  dobijeno je putem termolize različitih titan alkoksida ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ) u ne-hidrolitičkim uslovima [70]. Ovim putem formirana titan okso-alkokso jezgra odgovaraju klasterima sintetizovanim kontrolisanom hidrolizom titan alkoksida, s tim što su okso mostovi u ne-hidrolitičkim uslovima verovatno generisani tokom starenja/sinereze ili tokom stupnjeva termalno vođenog prečišćavanja [57].

Takođe možemo spomenuti skorije opise prvih heterometalnih kobalt(II)–titan(IV) okso-alkokso klastera: oktonuklearni  $[\text{Ti}_7\text{O}_5(\text{OEt})_{19}(\text{CoCl})]$  i pentonuklearni  $[\text{Ti}_4\text{O}(\text{OEt})_{15}(\text{CoCl})]$  [71]. Struktura jezgra klastera  $[\text{Ti}_7\text{O}_5(\text{OEt})_{19}(\text{CoCl})]$  veoma je slična poznatom neutralnom klasteru  $[\text{Ti}_7\text{O}_5(\text{OEt})_{20}]$  u kome je jedna  $\mu_2$ -OEt grupa zamenjena  $\mu_2$ -O ligandom. Koordinacija  $\text{CoCl}^+$  fragmenta sa tri terminalna OEt liganda u  $[\text{Ti}_7\text{O}_5(\text{OEt})_{19}]^-$  anjonu upotpunjava neutralnost kaveza na kraju molekula. Struktura čvrstog stanja kompleksa  $[\text{Ti}_4\text{O}(\text{OEt})_{15}(\text{CoCl})]$  prikazuje heterometalni kavez koji sadrži trougaono bipiramidalno  $\text{Ti}_4\text{Co}$  jezgro, u kome je tetraedralni  $\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})$  fragment poklopljen na jednoj površini  $\text{Co}^{\text{II}}$  centrom. Kompleks može biti sagledan kao jonski par  $[\text{Ti}_4\text{O}(\text{OEt})_{15}]^-$  i  $\text{CoCl}^+$ . Ova struktura je jedinstvena i pokazuje posebno nizak stepen kondenzacije ( $m/n = 0.25$ ) u poređenju sa ostalim titan-okso kompleksima. Sinteza ove familije heterometalnih Co-dopiranih titan kompleksa motivisana je mogućim proširenjem primena ovakvih gradivnih blokova zasnovanih na titanu. Posebno, metalima dopirane čestice koje apsorbuju u vidljivoj oblasti, mogu održati razdvojenost šupljina i elektrona u fotoaktivnim titan oksid hibridnim materijalima [57].

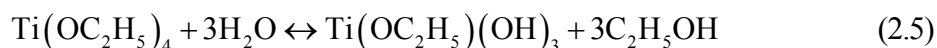
### 2.3 Kinetika nukleacije i kristalnog rasta titan-okso-alkoksi klastera

Sol-gel procesi za dobijanje titan dioksida uključuju hidrolizno-kondenzacione reakcije titan alkoksida  $Ti(OR)_4$  ( $R = Et, ^iPr, ^nBu$ ), kao prekursora koji učestvuju u brzom formiranju titan okso-oligomera ili klastera opšte formule  $Ti_nO_m(OR)_{4n-2m}$ . Ovi klasteri su, opet, hemijski vrlo aktivni i reaguju u većim relativno stabilnim gradivnim blokovima, nazvanim jezgrima, učestvujući u formiranju nanočestica  $TiO_2$ .

Hemijske reakcije u osnovi sol-gel procesa dobijanja  $TiO_2$  intenzivno su proučavane u protekle tri decenije i do danas dosta dobro okarakterisane. Značajan napredak je postignut u tumačenju strukture i reaktivnosti gradivnih čestica - nanodimenzionih koloidnih čestica sola [15–17,72–131].

Uprkos tome, mnogo manji broj radova je posvećen proučavanju kinetike nukleacije i rasta koloidnih čestica sola koje vode formiranju  $TiO_2$ . Izdvaja se nekoliko radova sa različitim pristupom za praćenje i karakterizaciju glavnih faza u procesima sinteze nanočestica  $TiO_2$ , kao što su nukleacija, rast i starenje.

*Barringer i saradnici* [15,16] su proučavali dobijanje sferičnih monodisperznih prahova  $TiO_2$  kontrolisanom hidrolizom razblaženih rastvora titan tetraetoksida -  $Ti(OC_2H_5)_4$  molarne koncentracije  $c = 0.1–0.2$  M, u etanolu, na sobnoj temperaturi, i pri molskim odnosima hidrolize ( $h$ ), koji su, prema saznanjima autora, da bi došlo do taloženja monodisperznih čestica  $TiO_2$  u pomenutim eksperimentalnim uslovima, morali imati vrednosti  $h \geq 2.5$ . Ustanovljena je aproksimativna jednačina koja opisuje brzinu akumulacije hidrolizovanih čestica tipa  $Ti(OR)(OH)_3$ , nastalih u reakciji hidrolize:



a čije je presićenje neophodno da bi došlo do nukleacije  $TiO_2$  nanočestica. Brzina akumulacije hidrolizovanih čestica  $Ti(OR)(OH)_3$  je data izrazom:

$$v_n = k[\text{H}_2\text{O}]^3[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] \quad (2.6)$$

gde je  $k$  - konstanta brzine reakcije.

*Hartel i saradnici* [17] su, tehnikom foton korelacione spektroskopije (*photon correlation spectroscopy*, PCS), ispitivali kinetiku taloženja produkata hidrolize titan tetraizopropoksida ( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ) nastalih u vodenom rastvoru izopropanola. Koncentracije titan tetraizopropoksida i molški odnosi hidrolize,  $h$ , su varirani u finalnom proizvodu od 1.5 do 2.5 wt% i od 7.2 do 14.4 respektivno. Utvrđeno je sledeće:

(a) indukciono vreme za nukleaciju ( $t_{\text{ind}}$ ) je obrnuto srazmerno 9.4-om stepenu koncentracije titan tetraizopropoksida pri konstantnom molском odnosu hidrolize ( $h$ ) i 5.9-om stepenu molskog odnosa hidrolize, pri konstantnoj koncentraciji titan tetraizopropoksida:

$$t_{\text{ind}} = 3 \cdot 10^4 [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]^{-9.4}; \quad t_{\text{ind}} = 1.6 \cdot 10^8 \cdot h^{-5.9} \quad (2.7)$$

(b) brzina nukleacije ( $v_n$ ) zavisi od 13.6 stepena koncentracije titan tetraizopropoksida pri konstantnom molском odnosu hidrolize,  $h$ , i od 7.8 stepena molskog odnosa hidrolize, pri konstantnoj koncentraciji titan tetraizopropoksida:

$$v_n = 5.4 [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]^{13.6}; \quad v_n = -8.9 \cdot 10^5 \cdot h^{7.8} \quad (2.8)$$

(c) srednja brzina taloženja čestica ( $\bar{G}$ ) zavisi od približno četvrtog stepena koncentracije titan tetraizopropoksida pri konstantnom molском odnosu hidrolize,  $h$ , i od 3.8 stepena molskog odnosa hidrolize, pri konstantnoj koncentraciji titan tetraizopropoksida:

$$\bar{G} = 0.9 [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]^{4.1}; \quad \bar{G} = -1.3 \cdot 10^3 \cdot h^{3.8} \quad (2.9)$$

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) taloga titana pokazala je agregatnu strukturu čestica. Konstatovano je da je agregat sastavljen od amorfnih jedinica

hidratiranog titana. Stoga je pretpostavljeno da se proces taloženja odvija u dva stupnja: u početnim reakcijama hidrolize formira se hidratirano jedinjenje titana, a zatim, kada koncentracija ovih hidratiranih čestica dostigne dovoljno visok nivo, javlja se spontana nukleacija i nastaje talog.

*Jean i saradnici* [73] su ispitivali rast gradivnih čestica pri generisanju monodisperznih prahova  $\text{TiO}_2$  nastalih hidrolizom titan tetraetoksida -  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  u vodenom rastvoru etanola. Monodisperzni prahovi  $\text{TiO}_2$  su formirani hidrolizom titan alkoksida različitih molarnih koncentracija  $c = 0.075\text{--}0.2$  M, molskih odnosa hidrolize  $h = 5\text{--}13$  i temperature  $T = 298$  K. Varijacija srednje veličine čestica formiranih taloga sa vremenom je merena *in situ* foton korelacionom spektroskopijom (PCS), i poređena sa podacima dobijenim transmisivnom elektronskom mikroskopijom (TEM). Zaključeno je da je difuzno-ograničen rast neophodan za proizvodnju monodimenzionih čestica  $\text{TiO}_2$ , pošto su širine raspodela veličine čestica, za sve eksperimentalne uslove, opadale sa vremenom. Ustanovljena je jednačina za određivanje indukcionog perioda potrebnog za formiranje nukleusa kritičnih dimenzija u funkciji molarnih koncentracija reaktanata:

$$t_{\text{ind}} = 0,33 [\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]^{-2} [\text{H}_2\text{O}]^{-4} \quad (2.10)$$

*Soloviev i saradnici* [85,86] su sprovedli istraživanje početnih faza sol-gel procesa titan tetraizopropoksida  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , molarne koncentracije  $c = 0.1$  M i molskih odnosa hidrolize  $h = 0.1\text{--}3$ , u 2-propanolu, korišćenjem UV apsorpcione tehnike i tehnike rasejanja svetlosti (*LS method*). Utvrđeno je, da se hidrolizno-kondenzacione reakcije odvijaju tokom mešanja reaktanata i da su kompletne na niskim vrednostima molskih odnosa hidrolize  $h \leq 1$ . Molski odnos hidrolize  $h > 1$  je neophodan za rast čestica. Oni su takođe, utvrdili da UV apsorpcioni spektri pripremljenih sol-gel uzoraka zavise od molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) kada su njegove vrednosti ispod kritične  $h < h^* = 1.1 \pm 0.1$ , i da za više vrednosti od kritične  $h > h^*$  nema promene UV apsorpcionih spektara uzoraka. Dakle, kritična vrednost molskog odnosa hidrolize  $h^*$  razdvaja dve oblasti sol-gel kinetike: oblast „nukleacije“ i „rasta“. Pošto se ukupna masa svih nukleusa pojavljuje gotovo momentalno u početnim reakcijama hidrolize i kondenzacije, kada je



$h \leq 1$ , tokom faze rasta sol-gel procesa nisu primećene nikakve promene UV apsorpcionih spektara uzoraka. Na osnovu eksperimenata na temperaturi okoline i granulometrijskih merenja preko tehnike rasejanja svetlosti, *Soloviev* [85,87] predlaže da se indukcioni period za formiranje nukleusa kritičnih dimenzija utvrdi na osnovu vremena posle koga intenzitet svetlosti  $I$  koju rasejava suspenzija postane  $\sim 5$  puta veći od intenziteta  $I_0$  izmerenog na početku, i povezuje ovaj period sa molarnim koncentracijama titan tetraizopropoksida ( $c$ ) i vode ( $c_w$ ) aproksimativnim izrazom:

$$t_{\text{ind}} \propto c^{-1.5} \cdot (c_w - ch_0)^{-4.7} \quad (2.11)$$

gde je  $h_0 = c_{w0}/c = 1.45$  početni molski odnos hidrolize, računat na osnovu molarne koncentracije vode utrošene tokom početne hidrolize ( $c_{w0}$ ) i molarne koncentracije titan tetraizopropoksida ( $c$ ). Zbog toga, veličina  $c_{w1} = c_w - ch_0$  predstavlja količinu vode koja ostaje u rastvoru nakon početne hidrolize i ima jak uticaj na indukcioni period.

Naknadnim ispitivanjima kinetike hidrolize i kondenzacije  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  u izopropanolu, u neutralnim uslovima ( $c = 0.08\text{--}0.28$  M,  $h = 1.5\text{--}7$  i  $T = 298$  K), na osnovu podataka dobijenih tehnikom rasejanja svetlosti, *Soloviev i saradnici* [89] su, radi adekvatnog opisa kinetike agregacije tokom indukcionog perioda, definisali tzv. *brzinu masenog rasta individualnih čestica* ( $v_m$ ), datu izrazom:

$$v_m = \frac{dm}{dt} \sim \frac{(dI/dt)}{I_0} = k_s \cdot c^{\alpha_s^* + \beta_s^*} \cdot (h - h_0)^{\beta_s^*} \quad (2.12)$$

gde su  $I$  i  $I_0$  - intenziteti rasejane svetlosti u trenucima  $t$  i  $t = 0$  respektivno,  $k_s$  - konstanta brzine reakcije,  $h_0 = 1.45$  - početni molski odnos hidrolize i  $\alpha_s^*$  i  $\beta_s^*$  - kinetički parametri za koje su izračunate vrednosti:  $\alpha_s^* = 1.1 \pm 0.2$  i  $\beta_s^* = 4.8 \pm 0.5$ . Prema njihovoj pretpostavci, inicijalna reakcija hidrolize je veoma brza u poređenju sa vremenom trajanja indukcionog perioda, i ograničavajući procesi koji određuju indukcioni period su dodatne reakcije hidrolize kao i kondenzaciono/agregacione reakcije. Stoga, da bi se korektno opisala kinetika posmatranog sol-gel procesa, umesto

količine vode koja se inicijalno ubacuje u sistem mora se koristiti količina vode koja preostaje u sistemu nakon nukleacije.

*Golubko i saradnici* [90] su ispitivali hidrolizu titan alkoksida  $Ti(OR)_4$  ( $R = Et, ^iPr, ^nBu$ ) u alkoholnim rastvorima, pri različitim koncentracijama titan alkoksida ( $c = 0.19\text{--}0.67\text{ M}$ ), i različitim molskim odnosima hidrolize  $h = 0.5\text{--}20$ , na sobnoj temperaturi. Zaključeno je da se vreme trajanja indukcionog perioda može opisati sličnom jednačinom kao i u radu *Jean i saradnici* [73], pri čemu je ovde dobijeno da je:

$$t_{\text{ind}} = k \left[ Ti(OC_2H_5)_4 \right]^{-2} [H_2O]^{-5}; \quad k = 170 \pm 50 \quad (2.13)$$

Utvrđeno je, takođe, da dodavanje vode da bi vršila hidrolizu  $Ti(OBu)_4$ , treba da bude u dva stupnja, koji omogućavaju postepeno opadanje brzine formiranja čvrstog taloga radi regulisanja morfologije čestica u širokom opsegu.

Kinetika rasta nanočestica  $TiO_2$ , sintetizovanih iz vodenih rastvora titan alkoksidnog prekursora -  $Ti(OPr^i)_4$  je opisana u radovima *Oskam i saradnici* [94,95]. Čestice titan dioksida su dobijene taloženjem iz vodenih rastvora titan tetraizopropoksida kao prekursora u koje je dodavana azotna kiselina do pH 1, pri visokim vrednostima molskih odnosa hidrolize od oko 200. Pokazano je da se sekundarne čestice formiraju epitaksijalnim povezivanjem primarnih čestica, samo pri višim temperaturama, i dužim vremenima trajanja procesa. Dobijene nanočestice  $TiO_2$  su okarakterisane pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). Veličine čestica utvrđene pomoću TEM snimaka su ograničene samo na primarne čestice, a zavisnost veličine primarnih čestica, kao i raspodele veličina primarnih čestica od vremena i temperature su kvantitativno analizirane primenom *Lifshitz-Slyozov-Wagner*-ovog (LSW) modela sazrevanja [96,97]. Naime, *Oskam i saradnici* su pretpostavili da u slučaju brze nukleacije i rasta pri faznoj sintezi nanočestica  $TiO_2$  iz vodenih rastvora, procesi poznati kao *Ostwald*-ovo sazrevanje i agregacija mogu dominirati u vremenskoj evoluciji raspodele veličine čestica. Pokazali su da *Ostwald*-ovo sazrevanje nanočestica  $TiO_2$  u rastvoru sledi *Lifshitz-Slyozov-Wagner*-ov zakon brzine za difuzno-kontrolisani rast po kome je treći stepen prosečne veličine čestica ( $\bar{r}^3$ ) proporcionalan vremenu ( $t$ ):

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt = \frac{8\gamma DV_m^2 c_\infty}{9RT} t = \frac{8\gamma V_m^2 c_\infty}{54\pi N_a \eta_v a}; \quad \left(D = \frac{RT}{6\pi N_a \eta_v a}\right) \quad (2.14)$$

gde su  $\bar{r}$  i  $\bar{r}_0$  - srednji radijusi čestice u trenucima  $t$  i  $t = 0$  respektivno,  $k$  - brzinska konstanta *Ostwald*-ovog sazrevanja,  $\gamma$  - površinska energija čvrste faze,  $V_m$  - molarna zapremina čvrstog materijala,  $c_\infty$  - rastvorljivost čestice beskonačnog radijusa (tj. ravne površi),  $N_a$  - Avogadrov broj,  $\eta_v$  - viskoznost rastvora,  $a$  - hidrodinamički radijus rastvorenog metalnog jona,  $R$  - univerzalna gasna konstanta i  $T$  - apsolutna temperatura. Difuzni koeficijent ( $D$ ) u funkciji viskoznosti rastvora ( $\eta_v$ ) je gore izražen preko *Stokes-Einstein*-ove jednačine.

Na osnovu svega izloženog zaključeno je da su dominantni reakcioni uslovi koji utiču na kinetiku *Ostwald*-ovog sazrevanja priroda rastvarača, priroda alkoksidnog prekursora i temperatura. Pošto je veliki i uticaj površinske energije čvrste faze  $\gamma$  u procesima *Ostwald*-ovog sazrevanja (i agregacije), nukleacija i rast nanočestica metalnih oksida najčešće dovodi do nastanka sferičnih objekata, jer kao takvi imaju najnižu moguću površinsku energiju.

Nekoliko godina potom, *Oskam* je izložio teorijski model za određivanje brzine nukleacije nanočestica metalnih oksida, sintetisanih sol-gel postupcima iz rastvora metalloorganskih prekursora [98]. Brzina nukleacije je izražena u funkciji energije potrebne za formiranje nukleusa kritičnog radijusa,  $\Delta G^*$ , i pre-faktora,  $\nu_0$ , koji zavisi od učestalosti sudara, ali takođe i od tipa hemijske reakcije nukleacije, pa imamo da je:

$$\nu_n = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{-16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.15)$$

gde je  $\gamma$  - površinska energija čvrsto-tečno međufaze,  $V_m$  - molarna zapremina čvrstog materijala,  $S$  - presićenje rastvora,  $R$  - univerzalna gasna konstanta i  $T$  - apsolutna temperatura.

Prema izloženom modelu može se zaključiti da brzina nukleacije jako raste sa opadanjem površinske energije i porastom presićenja. Presićenje opet raste sa opadanjem rastvorljivosti metalnog oksida, pa tako svojstva metalnog oksida imaju jak uticaj na brzinu nukleacije.

*Rivallin i saradnici* [100–102,104–106] su, tehnikom rasejanja svetlosti (*LS method*) ispitivali uticaj temperature ( $T = 278\text{--}313\text{ K}$ ) na kinetiku taloženja nanočestica sola titan oksida pri hidrolizi  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  u rastvoru 2-propanola. Iz ovih merenja izračunata je energija aktivacije za formiranje sola titan oksida  $E_a = (32 \pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ , koja se odnosi na sekundarne hidrolizno-kondenzacione reakcije između površinskih  $\text{Ti}\text{--}\text{OPr}^i$  grupa. Utvrđeno je da su nanočestice sola fraktalne prirode, a dimenzije fraktala ( $D_f$ ) se značajno menjaju u zavisnosti od temperature, tačnije opadaju sa porastom temperature od  $D_f = 1.53$  na 278 K do  $D_f = 1$  na 313 K. Kombinacijom hemijskih i hidrodinamičkih uticaja na mehanizam agregacije čestica, izraženih preko modifikovane jednačine agregacije *Smoluchovskog* [107], razvijen je kinetički model koji tokom indukcionog perioda sol-gel procesa opisuje brzinu agregacije nanočestica sola. On je pogodan za analitičko rešavanje jednačine bilansa populacije čestica metodom momenata, iz čega rezultuje podjednako jednostavna relacija vremenske varijacije intenziteta u vremenu  $t_{\text{ind}}$ , koja dobija istovremeno kinetičko i asimptotsko značenje [88]:

$$I(t)/I(0) = \left(1 - \frac{t}{t_{\text{ind}}}\right)^{-1} \quad (2.16)$$

Naime, intenzitet rasejane svetlosti  $I(t)$  u trenutku  $t = t_{\text{ind}}$  kada prestaje period indukcije, postaje beskonačan, što odgovara taloženju, odnosno pojavi zamućenosti rastvora [105]. Ustanovljeno je da je indukciona kinetika u saglasnosti sa modelom *Solovieva* [86], koji opisuje porast srednje veličine nanočestica sporim procesom agregacije u RLA reakcionom režimu (*reakcija limitirana brzinom agregacije*).

*Azouani i saradnici* [114] su, tehnikom rasejanja svetlosti, proučavali nukleaciju i rast titan-okso-alkoksi klastera  $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{O}^i\text{Pr})_z$ , formiranih u sol-gel procesima hidrolize

Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> u rastvoru 2-propanola, pri molskim odnosima hidrolize,  $h$ , između 1 i 2.6. Identifikovane su četiri različite oblasti stabilnosti i kinetike rasta klastera/nanočestica:  $h < 1.45$  (I),  $1.45 \leq h \leq 1.75$  (II),  $1.75 < h \leq 2.0$  (III) i  $h > 2.0$  (IV). Izvedena je jednačina koja opisuje indukcionu kinetiku u četvrtoj oblasti ( $h > 2.0$ ) stabilnog rasta formiranih nukleusa, sve do taloženja praha na kraju indukcionog perioda. Prema ovoj jednačini, vreme trajanja indukcionog perioda je obrnuto srazmerno 6-om stepenu početne koncentracije Ti-atoma:

$$t_{\text{ind}} \propto c^{-6}(h-h_0)^{-5} \quad (2.17)$$

gde je  $h_0 = 1.45$  u skladu sa radovima [85,89].

Konstatovano je da pri  $h = h_0$  dolazi do formiranja nukleusa i da njihova agregacija zahteva molski odnos hidrolize  $h > 1.45$ , pri kome se formirani nukleusi polako spajaju u lance sa slabim grananjem u kojima dimenzije fraktala  $D_f$  zavise od temperature [105]. Po isteku indukcionog perioda koloid gubi stabilnost i TiO<sub>2</sub> se istaloži u obliku makroskopskog praha koji se uočava naglim porastom veličine čestica.

Uticaj brzine mešanja na sol-gel proces hidrolize Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> u rastvoru izopropil alkohola, ( $c = 0.5-1$  M,  $h = 2-4$ ,  $T = 298$  K), proučavan je u radovima *Marchisio i saradnici* [117,118]. Zaključeno je da brzina mešanja ima veliki uticaj na formiranje nanočestica i da se tokom reakcija kondenzacije agregacija čestica odvija po RLA režimu. Kasnije su, u cilju detaljnijeg proučavanja pomenutog uticaja, sintetizovane čiste i dopirane nanočestice TiO<sub>2</sub> primenom sol-gel reaktora sa turbulentnim mikromešanjem dva reaktivna fluida - titan tetraizopropoksida i vode u tzv. T-mikseru [122]. Utvrđeno je da brzina mešanja u fazi nukleacije ima jak uticaj na polidisperzivnost i srednju veličinu formiranih nanočestica TiO<sub>2</sub>.

*Sugimoto i saradnici* [123] su formulisali kinetički model za izučavanje nukleacije i rasta monodisperznih nanočestica TiO<sub>2</sub>. Po ovom modelu nukleacija i rast nanočestica se odvijaju kontrolisanom difuzijom i usaglašeni su sa *LaMer*-ovom teorijom [124,125]. U radovima *Mehranpour i saradnici* [126,127] primenjen je *Sugimoto* model za proučavanje nukleacije i rasta nanočestica TiO<sub>2</sub>. Za ovaj pristup, nanočestice TiO<sub>2</sub> su

sintetisane u vodenim rastvorima, na sobnoj temperaturi mešanjem titan tetraizopropoksida (TTIP,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) i trietanolamina (TEOA,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ) kao polaznih supstanci, sa molarnim koncentracijama u odnosu  $[\text{TTIP}] : [\text{TEOA}] = 1 : 2$ . Početni radijus stabilnog nukleusa ( $r_0$ )<sup>7</sup> u primenjenom modelu računat je na osnovu *Gibbs-Thomson*-ove relacije [128–130]:

$$r_0 = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S_m} \quad (2.18)$$

gde je  $\gamma$  - specifična površinska energija čvrste faze,  $V_m$  - molarna zapremina čvrstog materijala,  $S_m$  - maksimalno presićenje rastvora,  $R$  - univerzalna gasna konstanta i  $T$  - apsolutna temperatura.

Izvedena je relacija za srednju zapreminsku brzinu rasta stabilnih nukleusa ( $\bar{v}$ ) tokom perioda nukleacije:

$$\bar{v} = 4\pi r_0 D V_m C_\infty \left[ S_m - \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{r_0 RT}\right) \right] \quad (2.19)$$

gde je  $r_0$  - početni radijus stabilnog nukleusa,  $D$  - difuzni koeficijent,  $\gamma$  – specifična površinska energija čvrste faze,  $V_m$  - molarna zapremina čvrstog materijala,  $C_\infty$  - rastvorljivost rasute materije u smislu ukupne molalnosti rastvorka,  $S_m$  - maksimalno presićenje rastvora,  $R$  - univerzalna gasna konstanta i  $T$  - apsolutna temperatura.

Autori su pretpostavili da je opisanim modelom moguće predvideti veličinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  u različito vreme u okviru rasta. Veličine finalnih čestica određene preko TEM snimaka su i pokazale dobro slaganje eksperimenata sa modelom, kao i poređenje dobijenih rezultata sa rezultatima drugih istraživača.

Hidroliza i kondenzacija titan(IV) izopropoksida koje dovode do formiranja nanočestica  $\text{TiO}_2$  u rastvoru izopropanola, u uslovima sporog dodavanja vode, ispitivana

---

<sup>7</sup> Stabilni nukleusi/jezgra su dovoljno veliki da bi narasli do konačnih čestica proizvoda, i oni su definisani kao jezgra čija je zapremina svake čestice veća od maksimalne zapremine čestice stacionarnog nukleusa.

je *in situ* na osnovu vremenski definisane rendgenske i UV-Vis spektroskopije [131]. UV-Vis spektri uzoraka su snimani unutar oblasti talasnih dužina od 240–840 nm. Utvrđeno je da se za svaki snimani spektar porast apsorpcije javlja u oblasti ispod približno 350 nm. Vremenska evolucija porasta apsorbanca na fiksnim talasnim dužinama pokazala je tri zasebne kinetičke oblasti koje su pripisane različitim stupnjevima hemijske reakcije. U prvoj oblasti je primećen brz porast apsorbanca. Tokom ovog stupnja, u polikondenzacionim reakcijama hidrolizovanog titan alkoksidnog prekursora, proizvedene su višejezgarne čestice titana, identifikovane kao dodekatitanati. U međuoblasti, promene apsorbanca su bile mnogo sporije. Za ovaj stupanj hemijske reakcije karakterističan je klaster-klaster mehanizam rasta pri formiranju nanočestica titana koji obuhvata veoma spor utrošak oligomernih čestica dodekatitanata prema kinetičkoj reakciji pseudo-prvog reda. Konačno, u naprednoj oblasti, apsorbanca je ponovo značajno rasla. Na osnovu prethodno objavljenih rezultata *Solovieva i saradnika* [87], *Stötzel i saradnici* [131] su pretpostavili da je izrazit porast apsorbanca u trećoj-naprednoj oblasti uglavnom određen promenama veličine prethodno formiranih nanočestica titana usled njihove iznenadne agregacije koja se javlja na datom pragu koncentracije nanočestica.

Osim praćenja kinetike nukleacije i rasta nanočestica TiO<sub>2</sub>, savremeni trendovi poslednjih dvadesetak godina ogledaju se u različitim pokušajima regulisanja osobina proizvedenih nanomaterijala u oblasti elektronskih, optičkih i optoelektronskih uređaja upotrebom funkcionalizovanih nano-punjenih materijala uz značajnu ulogu titan-okso-alkoksi klastera. Na tom polju se pojavljuje veliki broj radova [54–58,71,132–164].

Skoro čitavu deceniju unazad pokazalo se u praksi da su titan okso-alkoksi klasteri uspešno inkorporirani unutar različitih materijala da bi uticali na njihova svojstva uglavnom na dva načina:

- 1) Prvi način je inkorporacija funkcionalizovanih klastera koji se ponašaju kao izgrađivači mreže ili unakrsni povezivači u materijalu, što konačno rezultuje hibridnim materijalima. Labilnost alkoksi grupe titan-okso-alkoksi klastera u ovom slučaju, i mogućnost ubacivanja novih liganada na površi klastera uz očuvanje okso-jezgara iskorišćeno je da bi se kreirali funkcionalizovani nanoizgradivi blokovi. Ovi

funkcionalizovani klasteri se dalje kopolimerizuju sa organskim monomerima dovodeći do 3D mreže u kojoj su neorganska nano-punila kovalentno povezana sa organskim polimerima i deluju kao veoma efektivan nano-ukrštajući povezivač.

- 2) Drugi način je inkorporacija nefunkcionalizovanih titan-okso-alkoksi klastera u organske ili hibridne materijale koji se ponašaju kao nano-punila, bez formiranja hemijskih veza.

## 2.4 Weibull-ova raspodela

### 2.4.1 Weibull-ova funkcija raspodele verovatnoća

Weibull-ova (Ernst Hjalmar Waloddi Weibull 1887–1979) funkcija raspodele verovatnoća [165–168] sa slučajnom promenljivom  $x$  i tri distribuciona parametra, može se predstaviti u obliku:

$$P(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x-x_0}{\eta}\right)^\beta\right], \text{ za } \beta > 0, \eta > 0, x > 0, -\infty < x_0 < x \quad (2.20)$$

gde su  $\beta$ ,  $\eta$  i  $x_0$  parametri *tro-parametarske Weibull-ove funkcije raspodele*. Distribucionni parametri u jednačini (2.20) su sledeći:

1. *parametar oblika* ili *Weibull-ov nagib*,  $\beta$ . Ovaj parametar određuje oblik raspodele [166,169,170],
2. *skalarni parametar* ili *parametar širine raspodele*,  $\eta$ , koji određuje opseg raspodele. Promena vrednosti skalarnog parametra ima isti efekat na raspodelu kao promena apscisne ose [166,169,171] i
3. *parametar položaja* ili *lokacioni parametar*,  $x_0$ . Kao što sam naziv implicira, parametar položaja *postavlja* raspodelu na apscisnu osu, gde promena vrednosti  $x_0$  ima efekat „klizanja“ date raspodele duž apscisne ose (za  $x_0 > 0$  raspodela se pomera u desno duž  $x$  ose (Slika 2.10.)) [172].

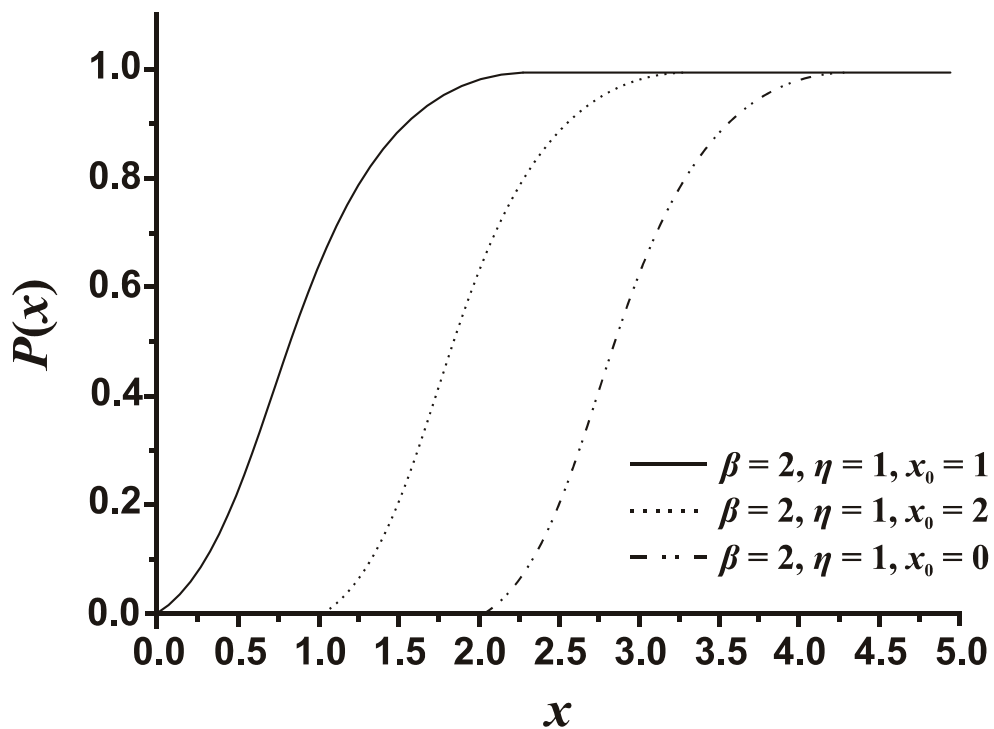
U većini praktičnih slučajeva, uzima se da je parametar položaja jednak nuli ( $x_0 = 0$ ), tako da jednačina (2.20) prelazi u *dvo-parametarsku Weibull-ovu funkciju raspodele*



verovatnoća (skraćeno 2-*Wdf* od „Two parameters Weibull distribution function“), oblika:

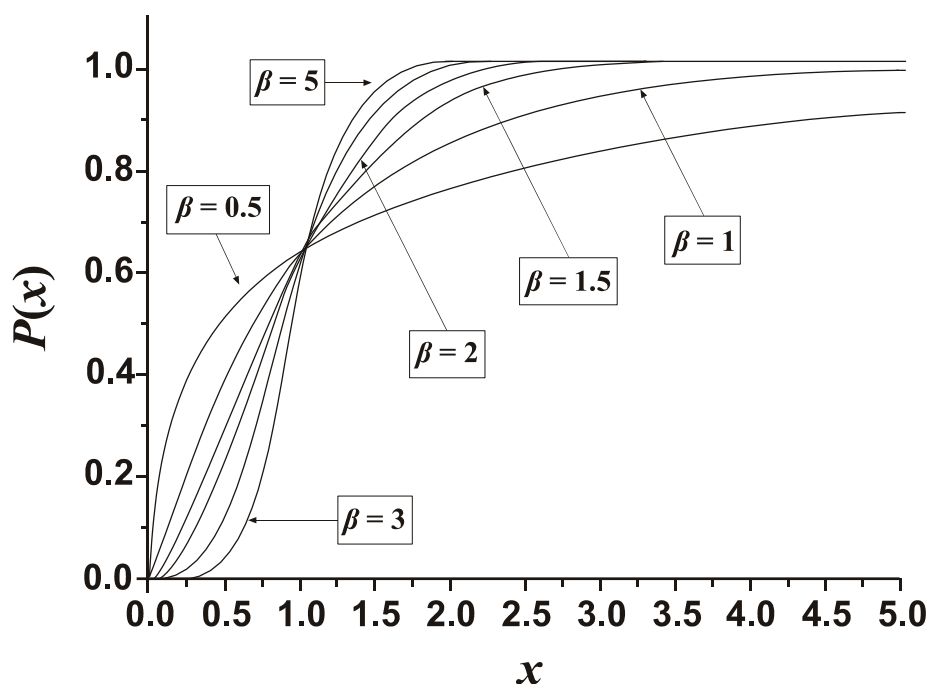
$$P(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\eta}\right)^\beta\right], \quad x \geq 0 \quad (2.21)$$

Za dvo-parametarsku Weibull-ovu funkciju raspodele verovatnoća, skalarni parametar  $\eta$  se naziva još i „karakteristično vreme života“, u onom slučaju kada se za slučajnu promenljivu  $x$  uzme vreme ( $t$ ) [172].



**Slika 2.10.** Efekat parametra položaja ( $x_0$ ) na tro-parametarsku Weibull-ovu funkciju raspodele verovatnoća sa slučajnom promenljivom  $x$ , za  $\beta = 2$  i  $\eta = 1$  [172].

Slika 2.11. pokazuje 2-*Wdf* (jednačina (2.21)) za slučajnu promenljivu  $x$ , pri  $\eta = 1$  i na različitim vrednostima parametra oblika  $\beta$  ( $\beta = 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5$ ). Sa Slike 2.11. se može videti da funkcija  $P(x)$  brzo raste, pri čemu pokazuje monotono ponašanje pri  $x \rightarrow \infty$  za vrednosti  $\beta < 1$ . Za vrednosti  $\beta < 1$ , funkcija  $P(x)$  je konveksna. Za  $\beta = 1$ , funkcija  $P(x)$  monotono raste, ali mnogo sporije nego u slučaju kada je  $\beta = 0.5$ , pri čemu takođe ispoljava konveksno ponašanje. Sve funkcije raspodele se seku u tački sa koordinatama  $(1, 0.632)$ , koja predstavlja karakterističnu tačku za sve 2-*Wdf*. Sa porastom vrednosti parametra oblika (za  $\beta > 1$ ), 2-*Wdf* krive sve više poprimaju oblik S-krivih (tj. imaju sigmoidalni oblik). Promenom vrednosti parametra  $\beta$ , *Weibull*-ova funkcija raspodele može imati različite oblike, tako da je sposobna da aproksimira druge raspodele. To se jasno može videti iz oblika *Weibull*-ovih funkcija gustine raspodele verovatnoća (skraćeno *Wddf* od „*Weibull density distribution function*“) [172].



**Slika 2.11.** Dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća predstavljene za slučajnu promenljivu  $x$ , pri konstantnoj vrednosti skalarnog parametra ( $\eta = 1$ ), i različitim vrednostima parametra oblika ( $\beta = 0.5, 1, 1.5, 2, 3$  i  $5$ ) [172].

#### 2.4.2 Weibull-ova funkcija gustine raspodele verovatnoća

Dvo-parametarska Weibull-ova funkcija gustine raspodele verovatnoća (2-Wddf) za slučajnu promenljivu  $x$ , može se dobiti direktnim diferenciranjem jednačine (2.21) po  $x$ . Ukoliko  $x_1, x_2, \dots, x_N$  predstavlja slučajan uzorak veličine  $N$  iz dvo-parametarske Weibull-ove funkcije raspodele (jednačina (2.21)), tada se dvo-parametarska funkcija gustine raspodele verovatnoća može napisati u obliku [172]:

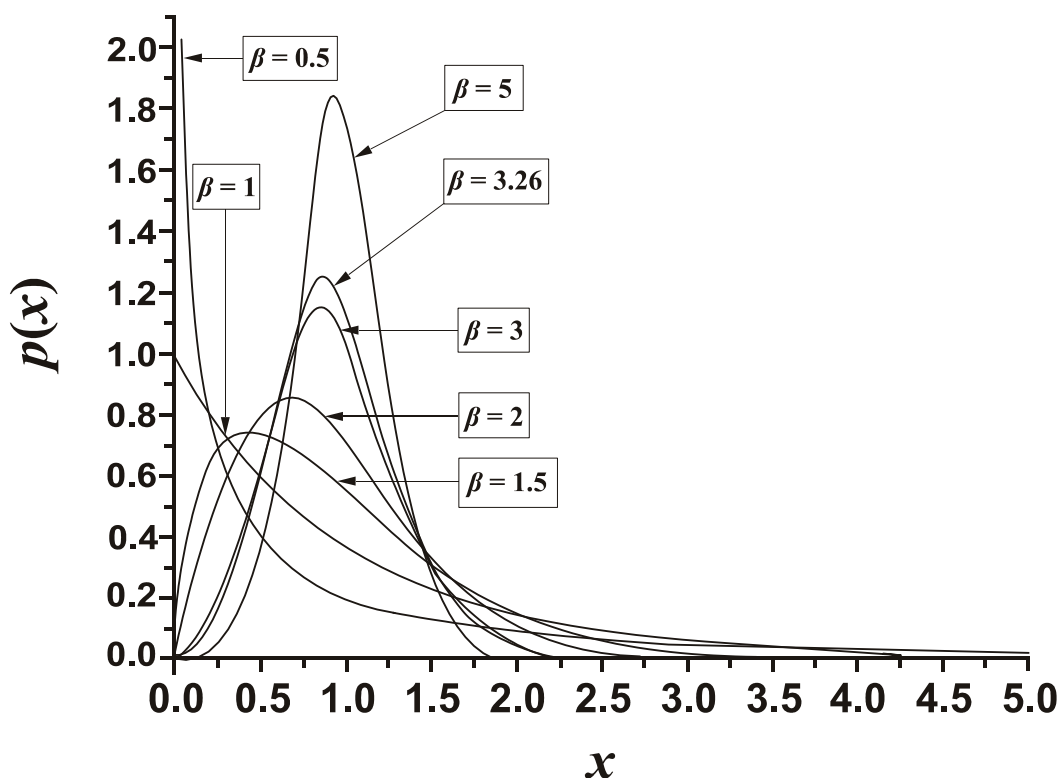
$$p(x) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{x}{\eta}\right)^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{x}{\eta}\right)^\beta\right], \text{ za } x \geq 0 \quad (2.22)$$

Važan aspekt Weibull-ove statističke analize predstavlja pitanje, kako vrednosti parametra oblika ( $\beta$ ) i skalarnog parametra ( $\eta$ ) mogu uticati na oblik funkcije gustine raspodele verovatnoća [172].

Slika 2.12. prikazuje efekat različitih vrednosti parametra oblika,  $\beta$ , na oblik dvo-parametarske Weibull-ove funkcije gustine raspodele verovatnoća, kada se vrednost skalarnog parametra drži konstantnom ( $\eta = 1$ ) [172].

Sa Slike 2.12. se može videti da se oblik funkcije  $p(x)$  bitno menja, u zavisnosti od date vrednosti parametra oblika,  $\beta$  [172].

Za  $\beta = 0.5$ , funkcija gustine raspodele verovatnoća,  $p(x)$ , monotono opada i pokazuje konkavno ponašanje sa porastom  $x$ . Za  $\beta = 1$ , funkcija gustine raspodele verovatnoća prelazi u eksponencijalnu funkciju raspodele (Slika 2.12.) [172].



**Slika 2.12.** Efekat uticaja različitih vrednosti parametra oblika ( $\beta$ ) na oblik dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije gustine raspodele verovatnoća, pri konstantnoj vrednosti skalarnog parametra ( $\eta = 1$ ) [172].

Za  $\beta > 1$ , funkcija gustine raspodele,  $p(x)$ , polazi iz koordinatnog početka (0,0) pri čemu prolazi kroz maksimum, da bi se za  $x \rightarrow \infty$  asimptotski približila nuli [172]. Funkcija gustine čija je vrednost parametra oblika u opsegu  $1 \leq \beta \leq 2$  (krive na Slici 2.12. za  $\beta = 1.5$  i  $\beta = 2$ ), nema prevojnu tačku na uzlaznom delu krive [172]. Za  $\beta < 3.26$ , *2-Wddf* dobija desni „rep“ i pomera se ka koordinatnom početku [172]. Za  $\beta = 3.26$ , *2-Wddf* teži *Gauss*-ovoj (normalnoj) raspodeli, jer približno simetričnom obliku *2-Wddf* odgovara upravo ona *Weibull*-ova funkcija raspodele kod koje je prevojna tačka na  $P(x) = 0.5$  [169]. Za  $\beta > 3.26$ , *2-Wddf* dobija levi „rep“ i pomera se od koordinatnog početka [169,173].

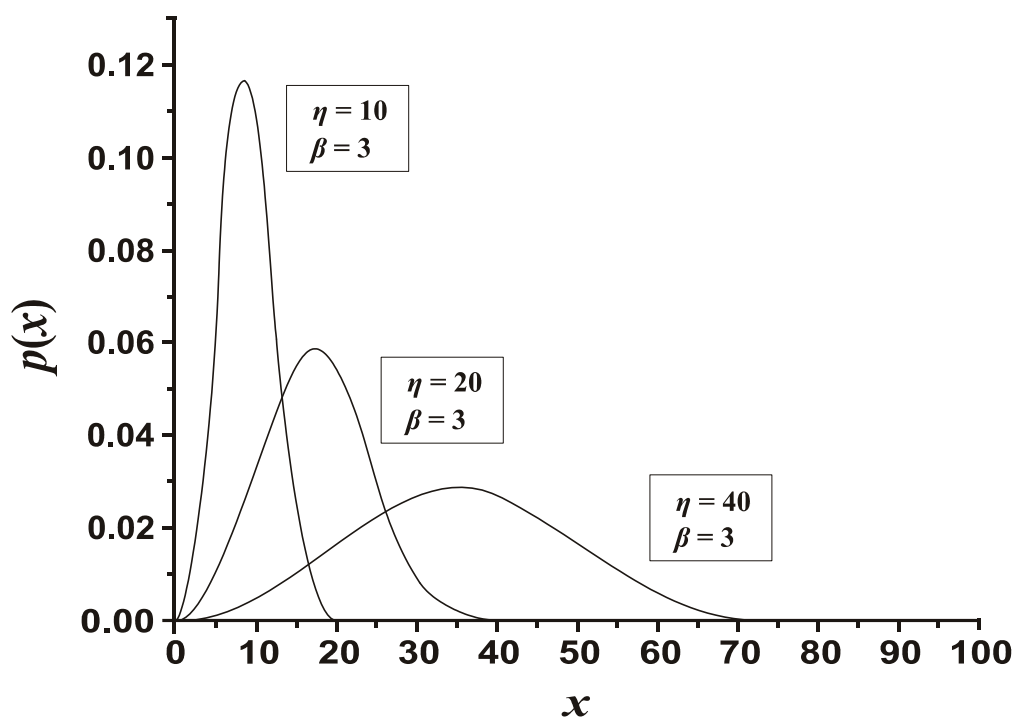
Na osnovu gore iznetih primera o uticaju parametra  $\beta$  na oblik *2-Wddf*, *Weibull*-ova funkcija gustine raspodele verovatnoća može oponašati nekoliko drugih kontinualnih funkcija raspodela. Na bazi toga, ukoliko je [172]:

- a)  $\beta = 1$ , *Weibull*-ova raspodela je ekvivalentna *eksponencijalnoj* raspodeli;
- b)  $\beta = 2$ , *Weibull*-ova raspodela je ekvivalentna *Rayleigh*-ovoj raspodeli [174];
- c)  $1 < \beta < 3.26$ , *Weibull*-ova raspodela može aproksimirati *log-normalnu* raspodelu [169] i
- d)  $\beta = 3.26$ , *Weibull*-ova raspodela može aproksimirati *normalnu* (*Gauss*-ovu) raspodelu; za  $\beta = 3.26$  postiže se najbolje aproksimirana raspodela, a ovo je ostvareno kada je asimetrija *Weibull*-ove dvo-parametarske funkcije gustine raspodele verovatnoća svedena na minimum [169].

Kao što se iz izloženog može videti, različite vrednosti parametra oblika ( $\beta$ ) mogu imati značajan uticaj na oblik funkcije gustine raspodele. Zapravo, izvesne vrednosti  $\beta$  mogu prouzrokovati da se jednačina gustine raspodele (jednačina (2.22)) transformiše u jednačinu gustine potpuno druge raspodele [172].

Zbog ovakve svoje fleksibilnosti, *Weibull*-ova raspodela predstavlja prvi izbor pri pokušaju modeliranja nekog procesa na bazi eksperimentalno dobijenih rezultata, koji su podložni statističkoj obradi [172].

Promena vrednosti skalarnog parametra ( $\eta$ ) ima isti efekat na funkciju gustine raspodele verovatnoća kao i promena apscisne skale. Povećanje vrednosti skalarnog parametra ( $\eta$ ) pri konstantnom parametru oblika ( $\beta$ ), ima za efekat *širenje* funkcije gustine raspodele. S obzirom da je površina ispod *2-Wddf* konstantna vrednost, tada će „intenzitet“ funkcije gustine raspodele opadati sa porastom vrednosti skalarnog parametra  $\eta$ , kao što je prikazano na Slici 2.13. [172].



**Slika 2.13.** Efekat uticaja različitih vrednosti skalarnog parametra ( $\eta$ ) na širinu dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije gustine raspodele verovatnoća, za konstantnu vrednost parametra oblika ( $\beta = 3$ ) [172].

Na osnovu efekta skalarnog parametra ( $\eta$ ) na *Weibull*-ovu funkciju gustine raspodele, možemo izvesti sledeće zaključke:

- a) ukoliko parametar  $\eta$  raste (za  $\beta = \text{const.}$ ), *2-Wddf* će se širiti u desno, a njena visina („intenzitet“) će opadati, pri čemu će zadržati svoj oblik i
- b) ukoliko parametar  $\eta$  opada (za  $\beta = \text{const.}$ ), *2-Wddf* se pomera u levo prema koordinatnom početku (0, 0), pri čemu njena visina („intenzitet“) raste, uz zadržavanje svog oblika (Slika 2.13.) [172].

### 3 MATERIJALI I METODE

#### 3.1 Materijali

Sinteza titan-okso-alkoksida klastera vršena je korišćenjem sledećih supstanci: titan tetraizopropoksid -  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  (čistoće 98%, proizvođača *Acros Organics*), *n*-propanol (proizvođača *Lachner*, sa maksimalno 0.1% sadržaja vode) i destilovana voda.

#### 3.2 Postupak sinteze uzoraka

Sinteza TOAC je vršena na sledeći način: Reakciona posuda zapremine 250 ml je napunjena sa 100 ml *n*-propanola. Zatim je, radi zagrevanja *n*-propanola do unapred definisane radne temperature, reakciona posuda premeštena u termostatirano vodeno kupatilo. Nakon zagrevanja do zadatih radnih temperatura u reakcionu posudu sa 100 ml rastvora *n*-propanola, dodavana je unapred proračunata količina titan tetraizopropoksida da bi se dobila odgovarajuća vrednost molarne koncentracije  $c$ . Reakciona smeša je, zatim, homogenizovana mešanjem magnetnom mešalicom potopljenom u reakcionu posudu (brzinom od 450 rpm), a potrebna količina destilovane vode, dodavana je kap po kap u rastvor titan tetraizopropoksida s ciljem postizanja unapred određenog molskog odnosa hidrolize ( $h$ ). Radna temperatura tokom svakog pojedinačnog eksperimenta održavana je konstantnom, u granicama od  $\pm 1$  K.

Za fiksnu vrednost molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ), i jednu zadatau temperaturu ( $T$ ), molski odnos hidrolize je u pojedinačnim eksperimentima podešavan redom na vrednosti  $h = 11, 14, 17, 20$ . Zatim je, za isto  $c$  promenjena temperatura na sledeću od najviše pet zadatih vrednosti ( $T = 298, 303, 308, 313$  i  $318$  K), i ponovo je podešavan molski odnos hidrolize na vrednosti  $h = 11, 14, 17, 20$ , u četiri zasebna eksperimenta. Na taj način su, za jednu fiksnu vrednost  $c$  na svakoj pojedinačnoj temperaturi izvršene serije od po četiri merenja koja odgovaraju različitim vrednostima  $h$  ( $h = 11, 14, 17, 20$ ). Opisani postupak je ponovljen na identičan način za svaku od ukupno tri konstantne vrednosti molarne koncentracije TTIP-a ( $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M).

Molski odnos hidrolize ( $h$ ) definisan je relacijom:

$$h = \frac{c_w}{c} \quad (3.1)$$

gde je  $c_w$  - molarna koncentracija vode, a  $c$  - molarna koncentracija  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ .

Potrebne količine svih reaktanata u postupku sinteze TOAC priložene su u Tabeli 3.1. Takođe, molarne koncentracije vode ( $c_w$ ) u funkciji molarnih koncentracija titan tetraizopropoksida ( $c$ ) i molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) su date u Tabeli 3.2.

**Tabela 3.1.** Količine reaktanata u postupku sinteze TOAC.

<b><math>c</math> (M)</b>		0.04		
<b><math>h</math></b>	<b><math>V_{\text{n-POH}}</math> [ml]</b>	<b><math>V_{\text{TIP}}</math> [ml]</b>	<b><math>V_{\text{H}_2\text{O}}</math> [ml]</b>	
11	100	1.067	0.7	
14	100	1.067	0.9	
17	100	1.067	1.05	
20	100	1.067	1.25	
<b><math>c</math> (M)</b>		0.05		
<b><math>h</math></b>	<b><math>V_{\text{n-POH}}</math> [ml]</b>	<b><math>V_{\text{TIP}}</math> [ml]</b>	<b><math>V_{\text{H}_2\text{O}}</math> [ml]</b>	
11	100	1.49	1	
14	100	1.49	1.25	
17	100	1.49	1.5	
20	100	1.49	1.75	
<b><math>c</math> (M)</b>		0.07		
<b><math>h</math></b>	<b><math>V_{\text{n-POH}}</math> [ml]</b>	<b><math>V_{\text{TIP}}</math> [ml]</b>	<b><math>V_{\text{H}_2\text{O}}</math> [ml]</b>	
11	100	2.13	1.43	
14	100	2.13	1.78	
17	100	2.13	2.14	
20	100	2.13	2.5	



**Tabela 3.2.** Molarna koncentracija vode u funkciji  $c$  i  $h$ .

	$c_w$ (M)		
$c$ (M)	0.04	0.05	0.07
$h$			
11	0.39	0.55	0.78
14	0.50	0.68	0.97
17	0.58	0.82	1.16
20	0.69	0.95	1.35

### 3.3 Praćenje kinetike rasta TOAC pomoću UV apsorpcione spektroskopije

*Bityurin i saradnici* [175] su razvili postupak za praćenje rasta TOAC primenom UV-Vis apsorpcione spektroskopije, tačnije merenjem povećanja koloidne zamućenosti rastvora uzrokovane rasejanjem precipitirajućih nanočestica i međunivoskim prelazima. Njihova proučavanja obuhvataju spektroskopiju formiranja TOAC i praćenja njihovog daljeg rasta. Klasteri su sintetizovani u rastvorima etanola sa  $Ti(OPr^i)_4$  kao prekursorom, pri molskom odnosu hidrolize  $[H_2O]/[Ti(OPr^i)_4] = 2.5$ , na sobnoj temperaturi od  $(295 \pm 3)$  K. Vremenska evolucija UV-Vis apsorpcionih spektara je pokazala permanentan rast UV apsorpcije u spektralnoj oblasti ispod 380 nm, tokom celog perioda posmatranja. Za detaljnu karakterizaciju kinetike formiranja TOAC, dodatno je snimana promena apsorbance sa vremenom na fiksnoj talasnoj dužini od 350 nm. Na osnovu promene apsorbance sa vremenom na predefinisanoj talasnoj dužini (350 nm), konstatovano je da proces formiranja TOAC jasno izdvojen na tri različite kinetičke oblasti. U prvoj oblasti dolazi do naglog porasta apsorbance odmah nakon mešanja reaktanata. Druga oblast odgovara periodu koji se karakteriše skoro linearnim porastom apsorbance sa vremenom. Nakon toga, posle dužeg vremena, u finalnoj fazi nastupa zasićenje apsorbance. Ove jasno izdvojene oblasti su identifikovane kao 3 različita kinetička stupnja tokom formiranja TOAC: formiranje TOAC nukleusa kritičnih dimenzija, rast formiranih nukleusa i njihova agregacija i taloženje. Na bazi toga, sugerisana je mogućnost praćenja rasta TOAC primenom UV-Vis apsorpcione spektroskopije kao obećavajuće dopune postojećih *in situ* metoda za kontrolu sol-gel sinteze nanomaterijala.

Imajući to u vidu, kinetika formiranja klastera titan-okso-alkoksida (TOAC), u opisanim eksperimentima, praćena je *in situ*, snimanjem UV-Vis apsorpcionih spektara reakcionih smeša u opsegu talasnih dužina 250–780 nm, pomoću *GBC Cintra 10e UV-Vis spektrofotometra* (*GBC Scientific Equipment, Ltd.*). Potapajuća kvarcna Suprasil sonda (Hellma, 661.500-QX), u direktnom kontaktu sa reakcionim smešama, korišćena je za merenje propuštene svetlosti u okviru optičkog puta dužine 0.1–2 cm. Prikupljanje podataka je obavljeno u neprekidnom nizu, sa brzinom skeniranja od  $100 \text{ nm min}^{-1}$  i korakom od 0.427 nm. UV-Vis spektrofotometar je bio povezan za optičku sondu standardnim kablom sa optičkim vlaknom (Hellma, 041.002\_UV). Brzina formiranja TOAC praćena je merenjem promene apsorbance rastvora sa vremenom na talasnoj dužini  $\lambda = 350 \text{ nm}$ .

Izgled UV-Vis apsorpcionih spektara reakcionih smeša, snimanih u opsegu talasnih dužina 250–780 nm, pod različitim eksperimentalnim uslovima, odgovara primeru na Slici 3.1. Ovde je prikazana evolucija UV-Vis apsorpcionih spektara tokom formiranja i rasta TOAC, za  $c = 0.04 \text{ M}$ ,  $h = 20$  i temperaturu  $T = 298 \text{ K}$ , mereno u pet različitim vremenskih trenutaka tokom odvijanja procesa ( $t_{\text{total}} \leq 50 \text{ min}$ ,  $t_{\text{total}} = 73 \text{ min}$ ,  $t_{\text{total}} = 83 \text{ min}$ ,  $t_{\text{total}} = 91 \text{ min}$  i  $t_{\text{total}} \geq 102 \text{ min}$ ).

Može se primetiti da na svim ispitivanim vremenima formiranja TOAC, u intervalu talasnih dužina 250–340 nm, apsorbanca ispitivanog reakcionog sistema ima konstantnu vrednost. Sa porastom talasnih dužina u spektralnom intervalu 340–380 nm apsorbanca reakcionog sistema vidno opada. Konačno, u intervalu talasnih dužina 380–780 nm, vrednosti apsorbance su bliske nuli (bez promene sa daljim porastom talasne dužine), zbog činjenice da reakcioni sistem u ovoj spektralnoj oblasti postaje potpuno providan za Vis zračenje [176].

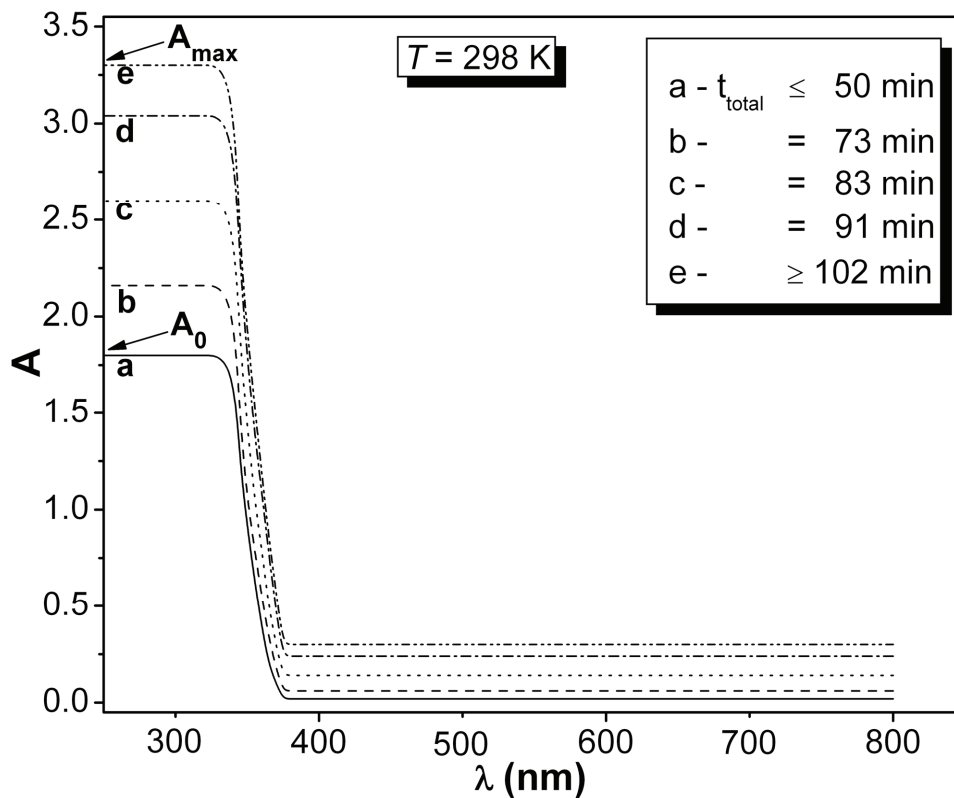
Uporednom analizom promene apsorbance reakcionog sistema pod pomenutim uslovima (Slika 3.1), sa vremenom formiranja TOAC, na predefinisanoj talasnoj dužini (350 nm), ustanovljeno je da vrednosti apsorbance rastu na fiksnoj  $\lambda$  u vremenskom intervalu od  $50 \text{ min} \leq t_{\text{total}} \leq 102 \text{ min}$  [176].

### 3.3.1 Veza apsorbance i stepena napredovanog rasta

Imajući u vidu da je porast vrednosti apsorbance rastvora sa vremenom uzrokovan porastom dimenzija nanočestica pri konstantnoj brzini njihovog rasta, može se pretpostaviti da je tzv. *stepen napredovanog rasta* nanočestica (DG) dat relacijom [176]:

$$DG = \frac{A - A_0}{A_{\max} - A_0} \quad (3.2)$$

gde je  $A$  trenutna vrednost apsorbance,  $A_0$  vrednost apsorbance na početku porasta apsorbance sa vremenom i  $A_{\max}$  maksimalna vrednost apsorbance na datoj talasnoj dužini. Ove vrednosti su određene grafički (Slika 3.1.).

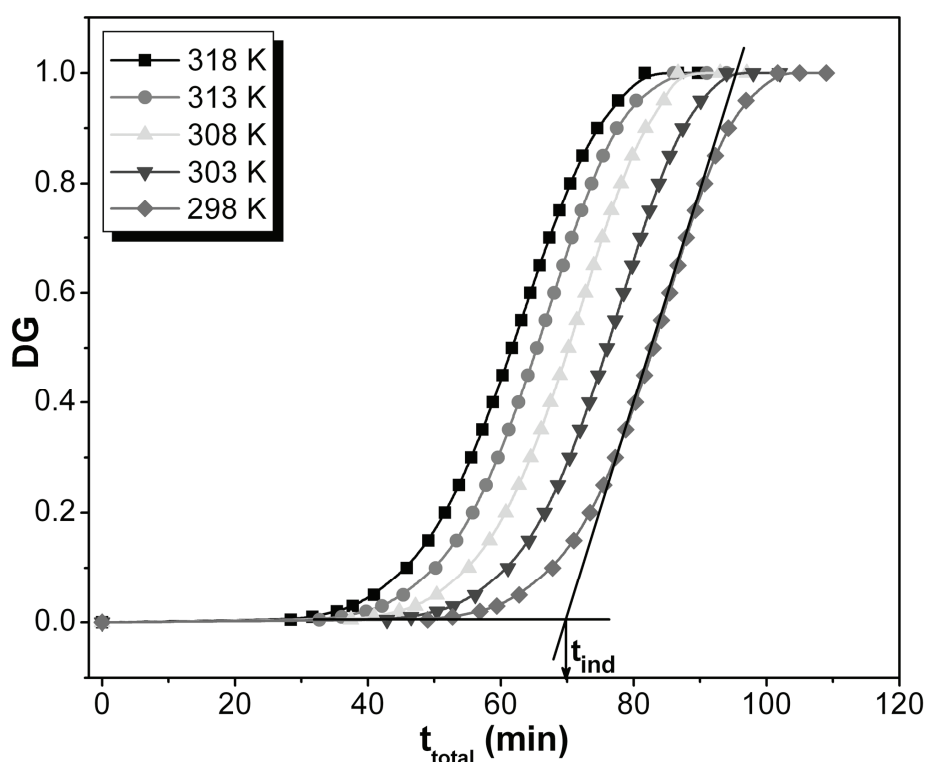


**Slika 3.1.** Kinetičke promene UV-Vis spektara tokom formiranja i rasta TOAC, za  $c = 0.04$  M,  $h = 20$  i temperaturu  $T = 298 \text{ K}$ , mereno u pet različitim vremenskih trenutaka [176].

### 3.4 Određivanje kinetičkih parametara procesa

#### 3.4.1 Određivanje indukcionog perioda i vremena rasta klastera

Indukcioni periodi ( $t_{ind}$ ) u fizičkom smislu odgovaraju vremenima za formiranje nukleusa kritičnih dimenzija. Indukcioni periodi su određivani grafički, na osnovu poznavanja kinetike promene vrednosti apsorbance na fiksnoj talasnoj dužini  $\lambda = 350$  nm, tokom perioda formiranja TOAC (Slika 3.2.).



**Slika 3.2.** Izotermne kinetičke krive TOAC rasta za  $c = 0.04$  M,  $h = 20$ , na različitim temperaturama: 298, 303, 308, 313 i 318 K [176].

*Vreme rasta klastera* ( $t$ ) je računato kao razlika između trenutnog vremena tokom posmatranja procesa ( $t_{total}$ ) i vremena ( $t_{ind}$ ), potrebnog za formiranje nukleusa kritičnih dimenzija.

### 3.4.2 Određivanje brzine nukleacije i brzine izotermnog rasta

Brzina nukleacije ( $v_n$ ), tj. brzina formiranja nukleusa kritičnih dimenzija je, po pretpostavci, inverzno proporcionalna trajanju indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), pa je računata primenom relacije:

$$v_n = t_{ind}^{-1} \quad (3.3)$$

Brzina izotermnog rasta za datu vrednost stepena rasta ( $v_{DG,Ti}$ ) takođe je inverzno proporcionalna vremenu izotermnog rasta na tom stepenu rasta ( $t_{DG,Ti}$ ), odnosno računata je primenom relacije:

$$v_{DG,Ti} = t_{DG,Ti}^{-1} \quad (3.4)$$

### 3.4.3 Određivanje prividne energije aktivacije za proces nukleacije

Brzina nukleacije ( $v_n$ ) raste sa porastom temperature ( $T$ ) po *Arrhenijus*-ovom zakonu. Imajući to u vidu, prividna energija aktivacije ( $E_{a,n}$ ), kao i odgovarajući predeksponencijalni faktori ( $\ln A_n$ ) za proces nukleacije, određivani su iz nagiba i odsečaka *Arrhenijus*-ove jednačine u logaritamskoj formi, odnosno pravolinijskih zavisnosti oblika:

$$\ln v_n = \ln A_n - \frac{E_{a,n}}{RT} \quad (3.5)$$

gde je  $R$  univerzalna gasna konstanta čija je vrednost  $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  i  $T$  apsolutna temperatura.

### 3.5 Diferencijalni izokonverzioni metod za određivanje kinetičkih parametara rasta TOAC na različitim stepenima rasta

Prividna energija aktivacije ispitivanog procesa rasta ( $E_{a,DG}$ ), kao i odgovarajući predeksponencijalni faktori ( $\ln A_{DG}$ ) pri različitim stepenima rasta TOAC, određivani su *Friedman*-ovom diferencijalnom metodom [177]. Ova metoda se zasniva na činjenici da je brzina procesa u kondenzovanom stanju generalno funkcija temperature i stepena konverzije:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \theta(T, \alpha) \quad (3.6)$$

tj.,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3.7)$$

gde je:  $da/dt$  brzina procesa,  $\alpha$  stepen konverzije,  $k(T)$  temperaturski zavisna konstanta brzine reakcije,  $t$  vreme,  $T$  temperatura i  $f(\alpha)$  diferencijalni oblik jednačine reakcionog modela koji je u vezi sa određenim teoretskim reakcionim mehanizmom.

Zavisnost konstante brzine reakcije od temperature se obično opisuje *Arrhenius*-ovom jednačinom:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.8)$$

gde je  $E_a$  energija aktivacije,  $A$  predeksponencijalni faktor i  $R$  univerzalna gasna konstanta.

Zamenom jednačine (3.8) u (3.7), dobija se sledeći izraz:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.9)$$

U skladu sa izokonverzionim principom, pošto se analitički oblik funkcije  $f(\alpha)$  ne menja sa promenom stepena konverzije  $\alpha$ , jednačina (3.9) se može transformisati u

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha = \text{const}} = \ln(v)_{\alpha = \text{const}} = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT} \quad (3.10)$$

gde je  $v_{\alpha = \text{const}}$  brzina procesa za definisano  $\alpha$ . Iz nagiba i  $y$ -odsečaka pravolinijske zavisnosti  $\ln v_{\alpha = \text{const}} = f(1/T)$ , date jednačinom (3.10), mogu se dobiti vrednosti kinetičkih parametara (energije aktivacije  $E_{a,\alpha}$  i predeksponencijalnog faktora  $\ln A_{\alpha}$ ) za svaki pojedinačni stepen konverzije, odnosno za svaki pojedinačni stepen rasta TOAC u konkretnom slučaju ove teze.

Primenom jednačine (3.10), iz nagiba i odsečaka na  $y$ -osi pravolinijskih zavisnosti  $\ln v_{\text{DG},T_i} = f(1/T)$ , dobijenih za različite stepene rasta (DG), gde je  $T$  apsolutna temperatura, a  $v_{\text{DG},T_i}$  brzina izotermnog rasta na određenom stepenu rasta, određivane su vrednosti kinetičkih parametara ( $E_{a,\text{DG}}$  i  $\ln A_{\text{DG}}$ ) za svaku pojedinačnu vrednost stepena rasta.

### 3.6 *Miura-Maki* integralni metod za određivanje funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta

*Miura i Maki* [178] su razvili jednostavnu metodu za određivanje oblika funkcije gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije,  $m(E_a)$ , kinetički kompleksnih hemijskih reakcija. Ovaj metod je zasnovan na tzv. modelu raspodele energije aktivacije (DAEM - *distribution activation energy model*), [179] prema kome se kompleksna hemijska reakcija tretira kao skup nekoliko paralelnih reakcija prvog reda, sa različitim energijama aktivacije,  $m(E_a)$ , koje se odvijaju istovremeno ali nezavisno jedne od drugih. U tom slučaju, možemo pretpostaviti da važi sledeće:

$$\alpha = 1 - \int_0^{\infty} \Phi(E_a, T) m(E_a) dE_a \quad (3.11)$$

gde je  $\Phi(E_a, T)$

$$\Phi(E_a, T) = \exp\left(-\frac{A}{\gamma} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT\right) \quad (3.12)$$

a veličina  $\gamma$  je konstanta zavisna od vrste reakcionog sistema.

Korišćenjem promenljive  $x = E_a/RT$ , jednačina (3.12) može da se transformiše u:

$$\begin{aligned} \Phi(E_a, T) &= \exp\left\{-\frac{AE_a}{\gamma R} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx\right)\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{AE_a}{\gamma R} p(x)\right\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

gde je  $p(x)$  takozvana „p-funkcija“, koja je dobro poznata u oblasti termalne analize. Primenom aproksimacije  $p(x) = e^{-x}/x^2$ , jednačina (3.13) može da se napiše kao:

$$\Phi(E_a, T) = \exp\left[-\frac{ART^2}{\gamma E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right] \quad (3.14)$$

Da bi rešili jednačinu (3.14), a raspoložemo eksperimentalnim podacima o stepenima konverzije u zavisnosti od vremena, uvešćemo sledeću aproksimaciju. Pošto se funkcija  $\Phi(E_a, T)$  menja prilično oštro sa energijom aktivacije na datoj temperaturi,  $\Phi(E_a, T)$  se može predstaviti tzv. „stepeničastom“ funkcijom za energiju aktivacije  $E_a = E_{a,s}$  datom izrazom:

$$\Phi(E_a, T) = U(E_a - E_{a,s}) \quad (3.15)$$



Ova aproksimacija odgovara pretpostavci da se jedino jednostepene reakcije, čija je energija aktivacije  $E_{a,s}$ , dešavaju na datoj temperaturi  $T$ . Tada se izraz (3.11) može pojednostaviti u:

$$\alpha = 1 - \int_{E_{a,s}}^{\infty} m(E_a) dE_a \quad (3.16)$$

U skladu sa jednačinom (3.15) možemo napisati:

$$\alpha = \int_0^{E_{a,s}} m(E_a) dE_a \quad (3.17)$$

dok se funkcija,  $m(E_{a,s})$  dobija diferenciranjem jednačine (3.17) po  $E_{a,s}$  i dobija se izraz:

$$m(E_{a,s}) = \frac{d\alpha}{dE_{a,s}} \quad (3.18)$$

Ovaj izraz pokazuje da funkcija gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije  $m(E_a)$  može da se dobije diferenciranjem eksperimentalno dobijene zavisnosti stepena konverzije od energije aktivacije po energiji aktivacije, tj.  $m(E_a) = \left| \frac{d\alpha}{dE_a} \right|$ .

U okviru ove doktorske teze,  $m(E_a)$  je određeno diferenciranjem eksperimentalno dobijene zavisnosti stepena rasta TOAC (DG) od energije aktivacije ( $E_{a,DG}$ ) po energiji  $E_{a,DG}$ :

$$m(E_a) = \left| \frac{dDG}{dE_{a,DG}} \right| \quad (3.19)$$

### 3.6.1 Osnovne karakteristike funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti prividne energije aktivacije

U osnovne karakteristike funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti prividne energije aktivacije ( $p(E_a)$ ) spadaju: širina funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini (HW), relativna vrednost širine funkcije gustine raspodele verovatnoća na

polu-visini ( $r$ -HW), faktor oblika ili faktor asimetričnosti (SF), vrednost prividne energije aktivacije na maksimumu funkcije gustine raspodele verovatnoća  $E_{a,\max}$  (ili najverovatnija vrednost  $E_a$ ) i maksimalna vrednost funkcije gustine raspodele verovatnoća,  $p(E_a)_{\max}$  [172].

(a) Širina funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini

*Širina funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini* (HW) se definiše izrazom [172]:

$$HW = E_{a,2} - E_{a,1} \quad (3.20)$$

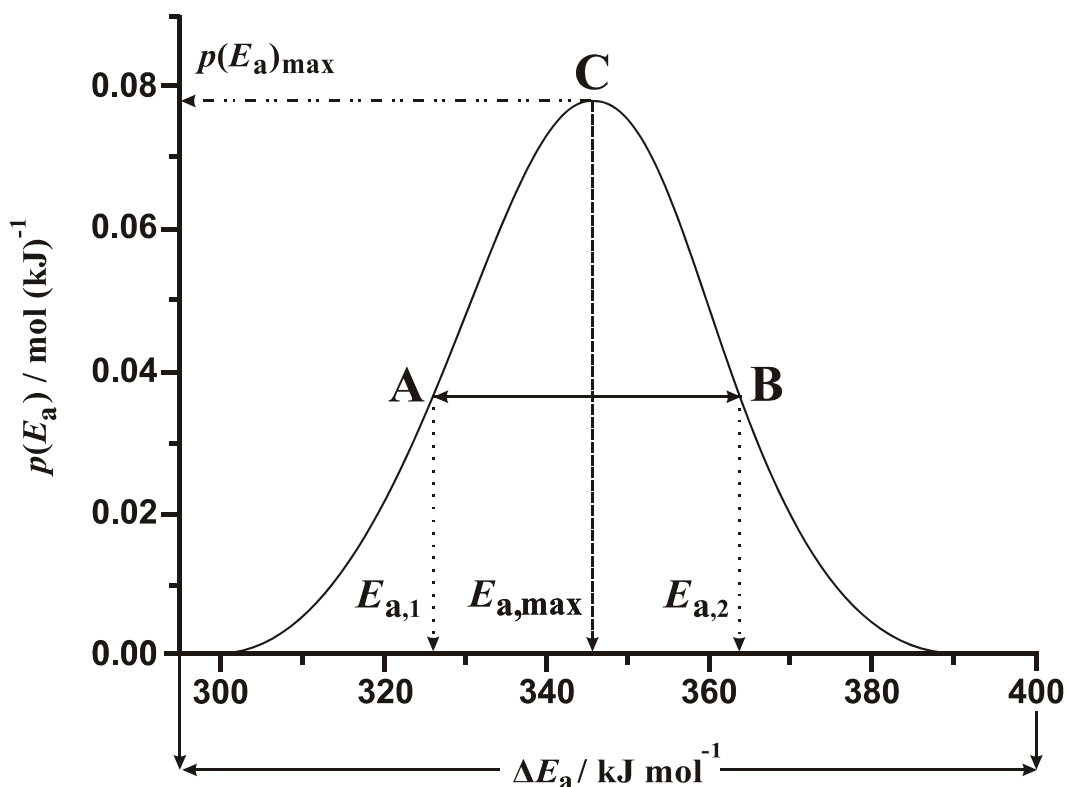
odnosno jednaka je razlici vrednosti prividnih energija aktivacije  $E_{a,2}$  i  $E_{a,1}$  (Slika 3.3.), u tačkama B i A respektivno, na polu-visini funkcije gustine raspodele verovatnoća.

(b) Relativna vrednost širine funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini

*Relativna vrednost širine funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini* ( $r$ -HW) se definiše kao količnik širine funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini (HW) i ukupne promene vrednosti prividne energije aktivacije ( $\Delta E_a$ ) na energetskej osi (Slika 3.3.) [172]:

$$r\text{-HW} = \frac{HW}{\Delta E_a} \quad (3.21)$$

Relativna širina funkcije gustine raspodele verovatnoća na polu-visini ( $r$ -HW) se može iskoristiti kao kriterijum za procenu, da li je ispitivana raspodela *široka* ili *uska*. Ukoliko je  $r\text{-HW} < 0.1$ , raspodela je *uska*, a ukoliko je  $r\text{-HW} > 0.1$ , raspodela je *široka*.



**Slika 3.3.** Osnovne karakteristike funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti energije aktivacije,  $p(E_a)$  [172].

(c) Faktor oblika

*Faktor oblika* (ili *faktor asimetričnosti*) (SF) se definiše izrazom oblika (Slika 3.3.) [172]:

$$\text{SF} = \frac{E_{a,\text{max}} - E_{a,1}}{E_{a,2} - E_{a,\text{max}}} \quad (3.22)$$

odnosno količnikom razlike  $E_{a,\text{max}} - E_{a,1}$  i  $E_{a,2} - E_{a,\text{max}}$ , gde su  $E_{a,2}$  i  $E_{a,1}$  vrednosti prividnih energija aktivacije u tačkama B i A respektivno, na polu-visini funkcije gustine raspodele verovatnoća, a  $E_{a,\text{max}}$  je vrednost prividne energije aktivacije na maksimumu funkcije gustine raspodele (tačka C na Slici 3.3.). U zavisnosti od vrednosti faktora oblika (SF), funkcija gustine raspodele verovatnoća se može okarakterisati kao *asimetrična* ili *simetrična*, pri čemu važe sledeći kriterijumi [172]:

- Ako je  $SF \ll 1.00$  (npr.  $SF = 0.15, 0.25, 0.35$  ili  $0.50$ ) funkcija gustine raspodele verovatnoća je *jako nagnuta u levo* i odlikuje se dugim desnim „repom“ raspodele,
- Ako je  $SF < 1.00$  (npr.  $SF = 0.65, 0.75, 0.85, 0.90$  ili  $0.95$ ) funkcija gustine raspodele verovatnoća je *nagnuta u levo* i odlikuje se kratkim desnim „repom“ raspodele,
- Ako je  $SF = 1.00$ , funkcija gustine raspodele verovatnoća je *simetrična* (ne postoji nagnutost raspodele bilo u levu ili desnu stranu),
- Ako je  $SF > 1.00$  (npr.  $SF = 1.25, 1.50, 1.75$  ili  $1.85$ ) funkcija gustine raspodele verovatnoća je *nagnuta u desno* i odlikuje se relativno kratkim levim „repom“ raspodele i
- Ako je  $SF \gg 1.00$  (npr.  $SF = 2.25, 2.5, 3.00, 3.50, 4.00$  ili  $5.00$ ) funkcija gustine raspodele verovatnoća je *jako nagnuta u desno* i odlikuje se dugim levim „repom“ raspodele.

(d) Vrednost prividne energije aktivacije na maksimumu funkcije gustine raspodele verovatnoća

*Vrednost prividne energije aktivacije na maksimumu funkcije gustine raspodele verovatnoća ( $E_{a,max}$ ) (ili najverovatnija vrednost  $E_a$ ) se definiše kao vrednost  $E_a$  koja odgovara maksimalnoj vrednosti funkcije gustine raspodele verovatnoća,  $p(E_a)_{max}$  (tačka C na Slici 3.3.) [172].*

(e) Maksimalna vrednost funkcije gustine raspodele verovatnoća

*Maksimalna vrednost (ili „intenzitet“) funkcije gustine raspodele verovatnoća ( $p(E_a)_{max}$ ) se definiše kao najveća moguća brojna vrednost funkcije  $p(E_a)$  koja odgovara vrednosti argumenta  $E_a = E_{a,max}$  (tačka C na Slici 3.3.) [172].*

### 3.7 Linearna regresiona („ln-ln“) metoda za određivanje vrednosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća sa slučajnom promenljivom $x$

*Linearna regresiona („ln-ln“) metoda* (LRM) [169,173] je grafička metoda za izračunavanje vrednosti parametara ( $\beta$  i  $\eta$ ) *dvo-parametarske Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća sa slučajnom promenljivom  $x$ . Ova metoda se često koristi za određivanje parametara  $\beta$  i  $\eta$ , zbog svoje jednostavnosti i brzine izračunavanja. Da bi se došlo do veze između *dvo-parametarske Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća i posmatranih parametara ( $\beta$ ,  $\eta$ ), jednačinu (2.21) treba dva puta logaritmovati, tako da se „ln-ln“ transformacija može predstaviti u obliku [172]:

$$\ln[-\ln(1-P(x))] = \beta \ln\left(\frac{1}{\eta}\right) + \beta \ln x \quad (3.23)$$

Parametri *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća ( $\beta$ ,  $\eta$ ) se mogu izračunati iz pravolinijske zavisnosti koja je data jednačinom (3.23). Parametar oblika ( $\beta$ ) i skalarni parametar ( $\eta$ ) se izračunavaju iz nagiba i odsečka dobijene prave linije, respektivno [169]. Kvalitet linearizacije za izabrani opseg vrednosti  $P(x)$  se može proveriti na osnovu dobijenih vrednosti kvadrata linearnog korelacionog koeficijenta ( $R^2$ ).

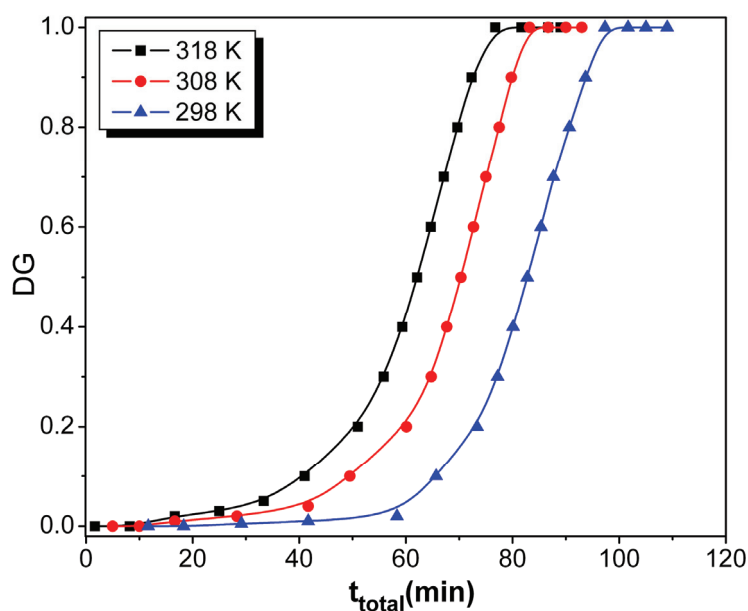
Linearna regresiona metoda (LRM) se pokazala kao veoma uspešna metoda za određivanje nepoznatih parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele, zbog svoje efikasnosti i potpunosti. Jednu od važnih prednosti ove metode predstavlja činjenica, da linearna regresiona metoda (LRM) daje dobre rezultate pri radu sa relativno malim skupovima eksperimentalnih podataka.

## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 Fenomenološki kinetički modeli nukleacije i rasta

#### 4.1.1 Određivanje kinetičkog modela nukleacije i rasta TOAC

Na Slici 4.1. prikazane su kinetičke krive formiranja i rasta TOAC, za molarnu koncentraciju TTIP-a  $c = 0.04$  M i molski odnos hidrolize  $h = 20$ , na temperaturama od 298, 308 i 318 K.



**Slika 4.1.** Izotermne krive rasta TOAC za  $c = 0.04$  M,  $h = 20$ , na tri različite temperature: 298, 308, i 318 K [180].

Na izotermnim kinetičkim krivama rasta, pri svim temperaturama, jasno se uočavaju tri karakteristične oblasti promene stepena rasta (DG) tokom vremena formiranja, koje odgovaraju trima različitim stadijumima formiranja TOAC - nukleaciji, rastu i, konačno, agregaciji i taloženju.

U prvoj oblasti promene DG sa vremenom reakcioni sistem je potpuno transparentan. Vrednosti stepena rasta su bliske nuli i dugo se ne menjaju sa vremenom, jer se tokom ovog perioda formiraju primarni nukleusi TOAC kritičnih dimenzija. Nagli, gotovo linearni porast stepena rasta sa vremenom, javlja se u drugom stadijumu formiranja TOAC, i neposredna je posledica daljeg rasta formiranih TOAC nukleusa kritičnih dimenzija. Konačno, u trećem stadijumu formiranja TOAC reakcioni sistem je potpuno neproziran. Stepen rasta dostiže svoju maksimalnu vrednost i ne menja se više sa vremenom zbog zaustavljanja daljeg porasta dimenzija TOAC usled njihove agregacije i taloženja.

U cilju potpune kinetičke karakterizacije procesa formiranja TOAC, prvobitno je ispitana kinetika nukleacije. Pretpostavljajući da je brzina nukleacije ( $v_n$ ), obrnuto proporcionalna vremenu formiranja nukleusa kritičnih dimenzija, odnosno vremenu trajanja indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ) (jednačina (3.3)), ispitan je uticaj molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ), molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) i temperature  $T$  na  $v_n$ . U tu svrhu, za fiksne vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, na svakoj pojedinačnoj temperaturi  $T = 298, 308$  i  $318$  K, izvršene su serije od po četiri merenja vremena trajanja indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), koja odgovaraju različitim vrednostima molskog odnosa hidrolize ( $h = 11, 14, 17, 20$ ). Uticaj pomenutih reakcionih parametara  $c, h$  i  $T$  na vreme trajanja indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), prikazan je u Tabeli 4.1.

**Tabela 4.1.** Uticaj reakcionih parametara  $c, h$  i  $T$  na vreme trajanja indukcionog perioda [181].

$T$ (K)	298			308			318		
$c$ (M)	0.04	0.05	0.07	0.04	0.05	0.07	0.04	0.05	0.07
$h$	$t_{ind}$ (min)								
11	333.3	118.8	9.4	130.0	55.9	5.9	35.0	37.0	3.4
14	178.3	28.6	4.5	53.4	18.4	3.1	29.7	16.0	2.4
17	56.0	17.6	3.3	24.7	16.2	1.6	18.8	9.7	1.4
20	18.3	9.2	1.3	10	7.9	0.9	8.2	2.8	0.2

Na osnovu rezultata merenja prikazanih u Tabeli 4.1., ustanovljeno je da se, u svim ispitivanim slučajevima, vreme trajanja indukcionog perioda skraćuje sa: a) porastom

vrednosti  $h$ , uz  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , b) porastom vrednosti  $c$ , uz  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$  i c) porastom vrednosti  $T$ , uz  $c = \text{const.}$  i  $h = \text{const.}$

S obzirom na pretpostavljenu vezu između brzine nukleacije ( $v_n$ ) i vremena trajanja indukcionog perioda ( $t_{\text{ind}}$ ), podaci prikazani u Tabeli 4.1. ukazuju na to, da se brzina nukleacije, u svim ispitivanim slučajevima povećava sa: a) porastom vrednosti  $h$ , uz  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , b) porastom vrednosti  $c$ , uz  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$  i c) porastom vrednosti  $T$ , uz  $c = \text{const.}$  i  $h = \text{const.}$

Pretpostavljajući da je brzina nukleacije ( $v_n$ ) stepena funkcija molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) i molarne koncentracije vode ( $c_w$ ), predložena je nova jednačina za brzinu nukleacije oblika:

$$v_n = k \cdot c^{\alpha^*} \cdot c_w^{\beta^*} \quad (4.1)$$

gde je  $k$  - konstanta brzine reakcije, a  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  su kinetički parametri za proces nukleacije.

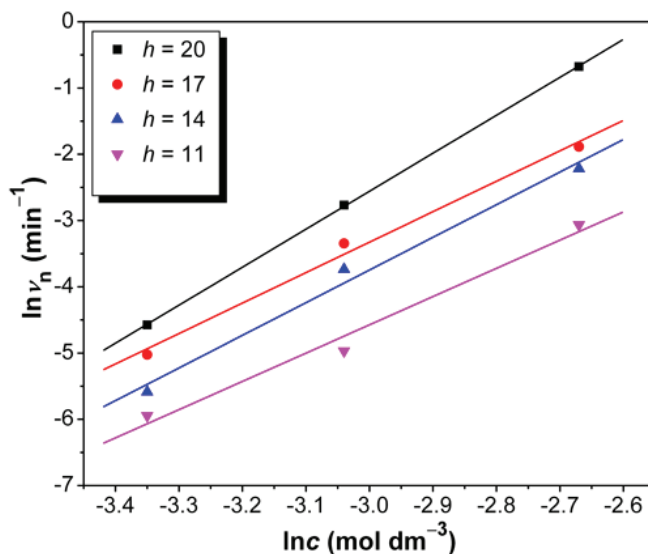
Na osnovu poznavanja promene brzine nukleacije ( $v_n$ ) sa promenom  $c$ , pri  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$  (jednačina (4.1)), moguće je odrediti vrednost kinetičkog parametra  $\alpha^*$  za proces nukleacije. Naime, logaritmovanjem jednačine (4.1), za  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , dobija se pravolinijska zavisnost oblika:

$$\ln v_n = \ln k_1 + \alpha^* \cdot \ln c \quad (k_1 = k \cdot c_w^{\beta^*}) \quad (4.2)$$

na osnovu čijeg nagiba se mogu izračunati vrednosti kinetičkog parametra  $\alpha^*$ .

S ciljem određivanja vrednosti kinetičkog parametra  $\alpha^*$  u jednačini (4.1), crtane su pravolinijske zavisnosti  $\ln v_n = f(\ln c)$ , za fiksne vrednosti  $T = 298, 308$  i  $318$  K, na svakom pojedinačnom molskom odnosu  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ . Na Slici 4.2. prikazane su pravolinijske zavisnosti  $\ln v_n = f(\ln c)$ , pri temperaturi od  $298$  K, i različitim molskim odnosima  $h$  u opsegu  $11 - 20$ .





**Slika 4.2.** Grafici zavisnosti  $\ln v_n$  vs.  $\ln c$ , na temperaturi od 298 K i različitim molskim odnosima  $h = 11, 14, 17$  i  $20$  [181].

U Tabeli 4.2. prikazan je uticaj temperature ( $T$ ) i molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) na vrednost kinetičkog parametra  $\alpha^*$  u izrazu za brzinu nukleacije. Navedene su i odgovarajuće vrednosti kvadrata linearnog koeficijenta korelacije ( $R^2$ ).

**Tabela 4.2.** Uticaj temperature ( $T$ ) i molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) na vrednost kinetičkog parametra  $\alpha^*$  [181].

$h$	$\alpha^*$							
	11		14		17		20	
$T$ (K)	$R^2$	$R^2$	$R^2$	$R^2$	$R^2$	$R^2$	$R^2$	$R^2$
298	7	1.000	5	0.996	4	0.996	4	0.953
308	6	0.958	4	0.990	4	0.893	4	0.854
318	6	1.000	4	0.947	4	0.949	4	0.956

Ustanovljeno je da se pri temperaturama od  $T = 298$  K i  $T = 308$  K parametar  $\alpha^*$  smanjuje sa porastom molskog odnosa  $h$ , a dalji rast temperature do 318 K dovodi do smanjenja  $\alpha^*$  ako je  $h \geq 14$ , ili parametar  $\alpha^*$  ostaje konstantan ako je  $h \geq 17$ .

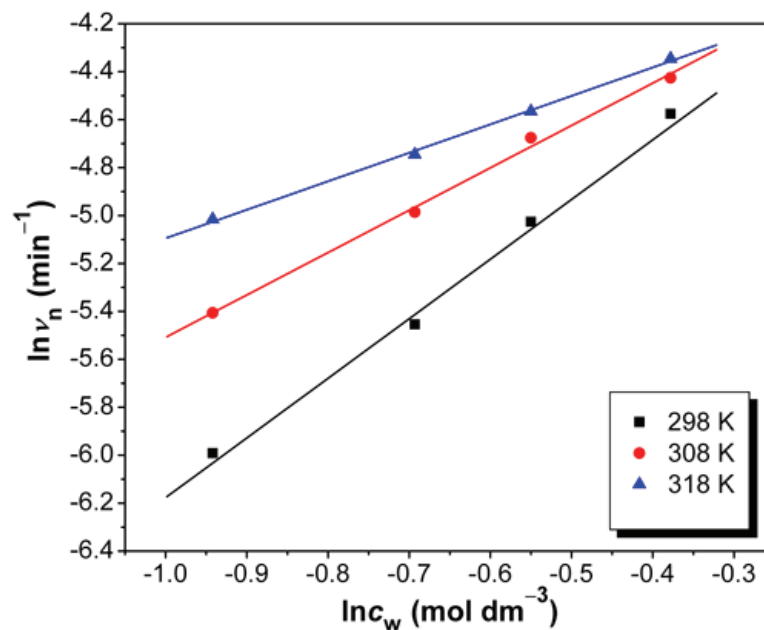
Na osnovu poznavanja promene brzine nukleacije ( $v_n$ ) sa promenom molarne koncentracije vode ( $c_w$ ), pri  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , moguće je odrediti vrednost

kinetičkog parametra  $\beta^*$  u jednačini (4.1) za brzinu nukleacije. Naime, logaritmovanjem jednačine (4.1), za  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , dobija se pravolinijska zavisnost oblika:

$$\ln v_n = \ln k_2 + \beta^* \cdot \ln c_w \quad (k_2 = k \cdot c^{\alpha^*}) \quad (4.3)$$

na osnovu čijeg nagiba se mogu izračunati vrednosti kinetičkog parametra  $\beta^*$ .

Radi određivanja vrednosti kinetičkog parametra  $\beta^*$ , crtane su pravolinijske zavisnosti  $\ln v_n = f(\ln c_w)$ , za fiksne vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, na svakoj pojedinačnoj temperaturi  $T = 298, 308$  i  $318$  K. Na Slici 4.3. prikazane su pravolinijske zavisnosti  $\ln v_n = f(\ln c_w)$  za  $c = 0.04$  M, i temperature  $T$  u rasponu 298–318 K.



**Slika 4.3.** Grafici zavisnosti  $\ln v_n$  vs.  $\ln c_w$  za fiksnu vrednost molarne koncentracije TTIP-a  $c = 0.04$  M, i temperature od 298, 308 i 318 K [181].

U Tabeli 4.3. prikazan je uticaj temperature ( $T$ ) i molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) na vrednost kinetičkog parametra  $\beta^*$ .

**Tabela 4.3.** Uticaj temperature ( $T$ ) i molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) na vrednost kinetičkog parametra  $\beta^*$  [181].

$c$ (M)	$\beta^*$					
	0.04	0.05		0.07		
$T$ (K)	$R^2$		$R^2$		$R^2$	
298	7	0.996	4	0.960	4	0.953
308	5	1.000	4	0.960	4	0.994
318	4	0.988	4	0.941	4	0.986

Može se primetiti da se sa porastom koncentracije TTIP-a u reakcionoj smeši, pri  $T = 298$  K, vrednosti kinetičkog parametra  $\beta^*$  smanjuju sa 7 na 4. Nasuprot tome, pri temperaturama od  $T = 308$  K i  $T = 318$  K, za  $c \geq 0.05$ , kinetički parametar  $\beta^*$  je nezavistan od  $c$  i ima vrednost  $\beta^* = 4$ .

U dostupnoj literaturi navedene vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , koje odgovaraju reakciji  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u alkoholnim rastvorima, pri različitim vrednostima reakcionih parametara  $c$ ,  $h$  i  $T$ , prikazane su u Tabeli 4.4.

**Tabela 4.4.** Dostupne literaturne vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , koje odgovaraju reakciji  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u alkoholnim rastvorima, pri različitim vrednostima  $c$ ,  $h$  i  $T$ .

$c$ (M)	$h$	$T$ (K)	$\alpha^*$	$\beta^*$	Referenca
0.05 – 0.07	7.2 – 14.4	298	9.4	5.9	[17]
0.075 – 0.2	5 – 13	298	2	4	[73]
0.08 – 0.28	1.5 – 7	298	5.9	4.8	[89]
0.19 – 0.67	0.5 – 20	298	2	5	[90]
0.146	2.46	278 – 313	1	5	[105]
0.146	1 – 2.6	293	6	5	[114]

Izračunate vrednosti parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , pri  $c$  u opsegu 0.04–0.07 M i  $h$  u opsegu 11–20, na svim ispitivanim temperaturama, znatno se razlikuju od dostupnih literaturnih vrednosti. Ovo je, verovatno, posledica ili zavisnosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  od vrednosti reakcionih parametara  $c$ ,  $h$  i  $T$ , ili neadekvatnosti primenjenog kinetičkog modela.

#### 4.1.2 Opisivanje kinetike ispitivanih procesa primenom Soloviev-og kinetičkog modela

*Soloviev i saradnici* [89] su razvili kinetički model za opisivanje kinetike sol-gel procesa dobijanja  $\text{TiO}_2$  kroz hidrolizno-kondenzacione reakcije titan alkoksida,  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ , kao molekulskih prekursora. Oni su ispitivali kinetiku hidrolize i kondenzacije  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  u izopropanolu i između ostalog odredili kinetičku jednačinu (poglavlje 2.3) kojom se može opisati kinetika posmatranog sol-gel procesa:

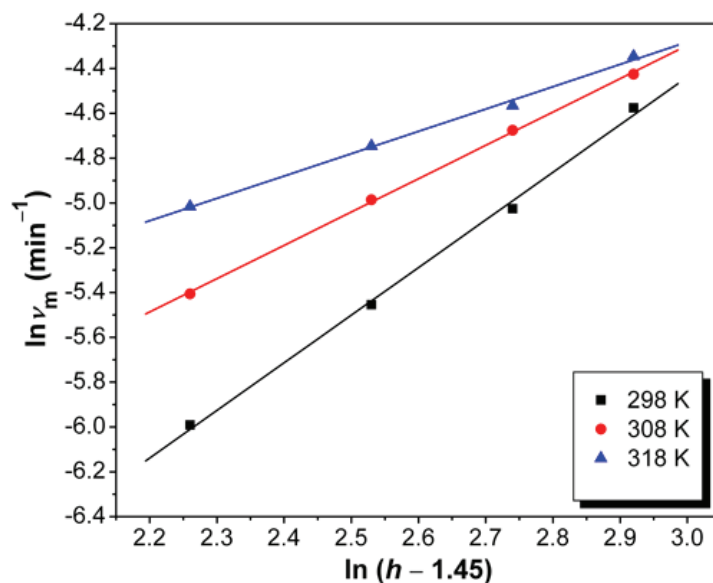
$$v_m = k_s \cdot c^{\alpha_s^* + \beta_s^*} \cdot (h - 1.45)^{\beta_s^*} \quad (4.4)$$

gde su  $\alpha_s^*$  i  $\beta_s^*$  kinetički parametri *Soloviev-og* modela.

Da bi se ispitala primenljivost *Soloviev-og* kinetičkog modela [89] na kinetiku ispitivanih procesa, zavisnost data jednačinom (4.4), pri  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , linearizovana je u oblik:

$$\ln v_m = \ln k_s^* + \beta_s^* \cdot \ln(h - 1.45)^{\beta_s^*} \quad (k_s^* = k_s \cdot c^{\alpha_s^* + \beta_s^*}) \quad (4.5)$$

i proučavana u okviru ispitivanih opsega vrednosti reakcionih parametara  $c$ ,  $h$  i  $T$ . Pošto je, za fiksnu vrednost molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ), pri svim ispitivanim temperaturama, zavisnost  $\ln v_m$  vs.  $\ln(h - 1.45)$  data jednačinom (4.5) pravolinijska, iz njenog nagiba su izračunate vrednosti kinetičkog parametra  $\beta_s^*$ . Na Slici 4.4., kao primer, prikazana je zavisnost  $\ln v_m$  vs.  $\ln(h - 1.45)$  za  $c = 0.04 \text{ M}$ , i tri različite temperature od 298, 308 i 318 K.



**Slika 4.4.** Zavisnost  $\ln v_m$  vs.  $\ln(h - 1.45)$  za  $c = 0.04$  M, na tri različite temperature: 298, 308 i 318 K [181].

U Tabeli 4.5., prikazane su vrednosti kinetičkog parametra  $\beta_S^*$ , dobijene primenom *Soloviev*-og modela u okviru ispitivanih opsega vrednosti reakcionih parametara  $c$  i  $T$ .

**Tabela 4.5.** Vrednosti kinetičkog parametra  $\beta_S^*$  dobijene primenom *Soloviev*-og modela, sa različitim vrednostima  $c$  i  $T$  [181].

$c$ (M)	$\beta_S^*$					
	0.04	0.05		0.07		
$T$ (K)	$R^2$		$R^2$		$R^2$	
298	4.41	0.955	3.78	0.974	2.85	0.953
308	3.83	0.990	2.77	0.941	2.85	0.994
318	2.12	0.854	3.70	0.949	4.31	0.762

Može se primetiti da kinetički parametri  $\beta_S^*$  nisu celi brojevi i da kompleksno variraju sa  $c$  i  $T$ . Na osnovu utvrđenih vrednosti  $\alpha^*$  i  $\beta_S^*$ , određena je vrednost kinetičkog parametra *Soloviev*-og modela  $\alpha_S^*$  prema relaciji:

$$\alpha_S^* = \alpha^* - \beta_S^* \quad (4.6)$$

gde je  $\alpha^*$  kinetički parametar predloženog modela za nukleaciju (jednačina (4.1)).

U Tabeli 4.6., kao primer, prikazane su vrednosti kinetičkog parametra  $\alpha_S^*$  za različite vrednosti  $c$  i  $h$ , na temperaturi  $T = 298$  K.

**Tabela 4.6.** Vrednosti kinetičkog parametra  $\alpha_S^*$  za različite vrednosti  $c$  i  $h$ , na temperaturi  $T = 298$  K [181].

$h$	$\alpha_S^*$			
	11	14	17	20
$c$ (M)				
0.04	2.6	0.6	-0.4	-0.4
0.05	3.2	1.2	0.2	0.2
0.07	3.3	2.2	1.2	1.2

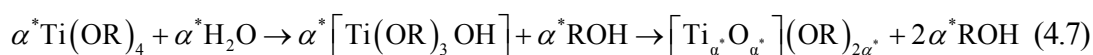
Treba istaći da kinetički parametri  $\alpha_S^*$  takođe nisu celi brojevi. U nizu ispitanih slučajeva, vrednosti parametara  $\alpha_S^*$  su bile negativne ili manje od 1. Dobijene negativne vrednosti kinetičkog parametra  $\alpha_S^*$  direktno ukazuju na neprimenljivost *Soloviev*-og kinetičkog modela za posmatranje kinetike nukleacije TOAC, odnosno potvrđuju napred iznetu hipotezu da se kinetički model nukleacije menja sa promenom vrednosti reakcionih parametara  $c$ ,  $h$  i  $T$ .

#### 4.1.3 Model mehanizma nukleacije TOAC

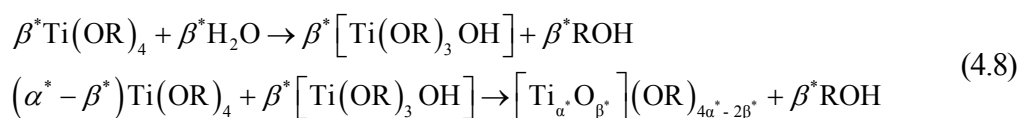
Utvrđena kompleksna zavisnost kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  od vrednosti reakcionih parametara  $c$ ,  $h$  i  $T$  potvrđuje kinetičku složenost procesa nukleacije TOAC, dobijenih u reakciji  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u  $n$ -propanolu, i omogućava da se detaljnije opiše ovaj proces. Naime, ako se pođe od toga da celobrojne vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  odgovaraju stehiometrijskim koeficijentima jednačine elementarne polikondenzacione reakcije, i da njihova celobrojnost odgovara broju molekula koji učestvuju u elementarnoj reakciji, mogu se formulisati jednačine hemijskih reakcija u stadijumu nukleacije. Pažljivom analizom vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , prikazanih u Tabelama 4.2. i 4.3., može se lako zaključiti da su vrednosti parametra  $\alpha^*$ :

a)  $\alpha^* = \beta^*$ , b)  $\alpha^* > \beta^*$  ili c)  $\alpha^* < \beta^*$ . Imajući ovo u vidu i uvaživši da je reakcija hidrolize  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  mnogo brža od reakcije polikondenzacije te ne može limitirati kinetiku nukleacije, kao i da je osnovni produkt reakcije hidrolize  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  [2,182], moguće je dobiti sledeće kinetičke modele nukleacije TOAC:

a) U slučaju  $\alpha^* = \beta^*$



b) U slučaju  $\alpha^* > \beta^*$



c) U slučaju  $\alpha^* < \beta^*$ , tokom hidrolize ne samo što se formira  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$ , već se formiraju i neki još složeniji produkti hidrolize višeg nivoa, kao što je  $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{OH})_2$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})(\text{OH})_3$ , koji zbog toga interaguju i formiraju  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}](\text{OR})_{4\alpha^* - 2\beta^*}$ .

Na osnovu utvrđenih vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  u svim ispitivanim slučajevima, određene su strukturne formule titan-okso jezgara  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}]$ , kao i stepeni kondenzacije klastera (DC) po izrazu:

$$\text{DC} = \frac{\beta^*}{\alpha^*} \quad (4.9)$$

Dobijene strukturne formule  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}]$  i odgovarajuće vrednosti DC su prikazane u Tabeli 4.7.

**Tabela 4.7.** Strukturne formule titan-okso jezgara  $[\text{Ti}_{\alpha}^*\text{O}_{\beta}^*]$  i stepeni kondenzacije klastera (DC), dobijeni pri različitim vrednostima reakcionih parametara  $c$  i  $T$ , za molske odnose  $h = 11$  i  $h = 14 - 20$  [181].

$[\text{Ti}_{\alpha}^*\text{O}_{\beta}^*]$				DC		
<b><math>h = 11</math></b>						
<b><math>T</math> (K)</b>	298	308	318	298	308	318
<b><math>c</math> (M)</b>						
0.04	$\text{Ti}_7\text{O}_7$	$\text{Ti}_6\text{O}_7$	$\text{Ti}_6\text{O}_7$	1	1.17	1.17
0.05	$\text{Ti}_7\text{O}_4$	$\text{Ti}_6\text{O}_4$	–	0.57	0.66	0.66
0.07	$\text{Ti}_7\text{O}_4$	$\text{Ti}_6\text{O}_4$	–	0.57	0.66	0.66
<b><math>h = 14 - 20</math></b>						
<b><math>T</math> (K)</b>	298	308	318	298	308	318
<b><math>c</math> (M)</b>						
0.04	$\text{Ti}_5\text{O}_7$	$\text{Ti}_4\text{O}_5$	$\text{Ti}_4\text{O}_5$	1.4	1.25	1.25
0.05	$\text{Ti}_5\text{O}_4$	$\text{Ti}_4\text{O}_4$	$\text{Ti}_4\text{O}_4$	0.8	1	1
0.07	$\text{Ti}_5\text{O}_4$	$\text{Ti}_4\text{O}_4$	$\text{Ti}_4\text{O}_4$	0.8	1	1

Utvrđeno je da se na temperaturi 298 K i  $c = 0.04$  M za  $h = 11$ , formiraju  $[\text{Ti}_7\text{O}_7]$  klasteri, a za  $h = 14 - 20$  formiraju  $[\text{Ti}_5\text{O}_7]$  klasteri. Porast u koncentraciji  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  na temperaturi 298 K vodi do formiranja  $[\text{Ti}_7\text{O}_4]$  ili  $[\text{Ti}_5\text{O}_4]$  klastera, i stoga do smanjenja vrednosti stepena kondenzacije. Takođe je uočeno da se pri 308 K i 318 K, za  $c = 0.04$  M, formiraju  $[\text{Ti}_6\text{O}_7]$  klasteri pri  $h = 11$ , a da se  $[\text{Ti}_4\text{O}_5]$  klasteri formiraju pri  $h = 14 - 20$ . Štaviše, porast u koncentraciji  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  dovodi do smanjenja DC vrednosti i  $[\text{Ti}_4\text{O}_4]$  klasteri se formiraju pri  $h = 14 - 20$ , za obe temperature 308 i 318 K.

Ustanovljene strukturne formule titan-okso jezgara  $[\text{Ti}_7\text{O}_4]$ , koje odgovaraju titan okso-alkoksidima tipa  $[\text{Ti}_7\text{O}_4](\text{OPr}^i)_{20}$ , pri  $c = 0.05$  M i  $c = 0.07$  M, za  $h = 11$  i  $T = 298$  K, slažu se sa rezultatima rendgenske difrakcije i NMR spektroskopije trititanata koje su *Day i saradnici* [49] izolovali iz reakcije  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  sa vodom i metanolom u rastvoru izopropanola.

Na osnovu svega iznetog je konstatovano da je formiranje TOAC u reakciji  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u rastvoru  $n$ -propanola složena kinetička reakcija čiji su osnovni stadijumi brza hidroliza  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  u  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{OH}_{4-n}$  i formiranje titan-okso-alkoksi klastera  $[\text{Ti}_{\alpha}^*\text{O}_{\beta}^*](\text{OR})_{4\alpha^*-2\beta^*}$  kroz reakciju alkoksolacije. Celobrojne vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , koje kompleksno variraju sa promenom vrednosti  $c$ ,  $h$  i  $T$ ,



određuju broj  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  molekula, odnosno broj  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  molekula, koji učestvuju u elementarnim reakcijama alkoksolacije i formiranja nukleusa sa različitim titan-okso-jezgrima  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}]$ , zavisno od reakcionih uslova.

#### 4.1.4 Određivanje vrednosti prividne energije aktivacije za nukleaciju

Pošto je porast brzine nukleacije ( $v_n$ ) sa porastom temperature, na svim ispitivanim molarnim koncentracijama  $c$  (i  $h = \text{const.}$ ) u skladu sa *Arrhenijus*-ovom jednačinom, prividna energija aktivacije ( $E_{a,n}$ ), kao i odgovarajući predeksponencijalni faktori ( $\ln A_n$ ) za proces nukleacije određeni su iz nagiba i odsečaka *Arrhenijus*-ove jednačine u logaritamskoj formi (jednačina (3.5)). Tabela 4.8. pokazuje zavisnost prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  i odgovarajućeg predeksponencijalnog faktora ( $\ln A_n$ ) od  $h$  i  $c$ .

**Tabela 4.8.** Uticaj reakcionih parametara  $h$  i  $c$  na vrednost prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  i predeksponencijalnog faktora  $\ln A_n$  za nukleaciju [181].

$c(\text{M})$	0.04			0.05			0.07		
$h$	$E_{a,n}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\ln A_n$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$E_{a,n}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\ln A_n$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$E_{a,n}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\ln A_n$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
11	(88±1)	28.8	0.978	(46.0±0.4)	13.9	0.978	(34.9±0.1)	11.9	0.998
14	(71±1)	23.5	0.968	(34.5±0.4)	10.1	0.929	(34.6±0.2)	12.1	0.986
17	(43.2±0.5)	13.5	0.931	(23.4±0.6)	6.5	0.843	(34.1±0.7)	12.7	0.920
20	(31.1±0.5)	9.9	0.920	(16.2±0.1)	5.3	0.828	(33.9±0.2)	13.4	0.950

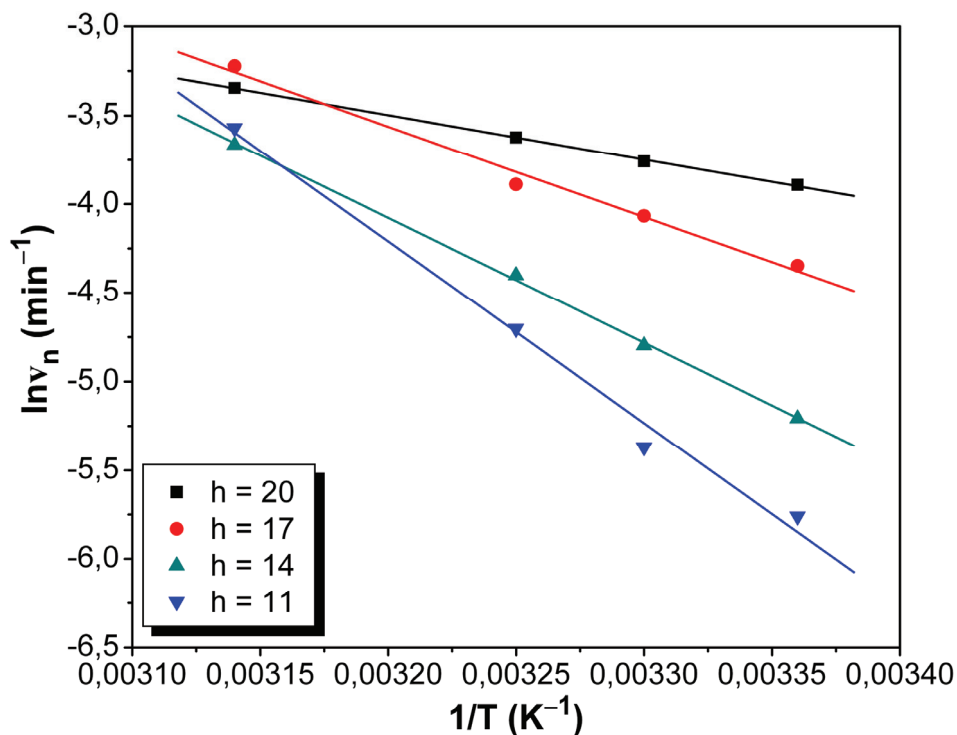
Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.8., konstatovano je da vrednosti prividne energije aktivacije za nukleaciju ( $E_{a,n}$ ) opadaju sa porastom koncentracije  $\text{Ti}(\text{OPr}^t)_4$  u reakcionoj smeši. Takođe, pri molarnim koncentracijama TTIP-a  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $c = 0.05 \text{ M}$  vrednost prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  opada sa povećanjem vrednosti  $h$ , dok je pri  $c = 0.07 \text{ M}$  vrednost  $E_{a,n}$  praktično nezavisna od  $h$ .

Relativno niske vrednosti energije  $E_{a,n}$ , koje su se kretale od  $16.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  do  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$ , zavisno od vrednosti  $h$  i  $c$  u reakcionoj smeši, potvrđuju napred predloženi model mehanizma nukleacije sa kinetički limitirajućim stadijumima - brzom hidrolizom  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  u  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{OH}_{4-n}$ , i formiranjem  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}](\text{OR})_{4\alpha^*-2\beta^*}$  kroz relativno sporu reakciju alkoksolacije, i ukazuju na činjenicu da je energetska barijera

nukleacije povezana sa procesom formiranja aktivacionog kompleksa, nastalog u polikondenzacionim reakcijama formiranih nukleusa.

#### 4.1.5 Uticaj molskog odnosa hidrolize na vrednost energije aktivacije procesa nukleacije

Uticaj molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) na vrednosti kinetičkih parametara procesa nukleacije ( $E_{a,n}$ ,  $\ln A_n$ ) proučavan je za sve ispitivane vrednosti molskog odnosa hidrolize  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , pri konstantnim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a. Prividna energija aktivacije ( $E_{a,n}$ ), kao i odgovarajući predeksponencijalni faktori ( $\ln A_n$ ) za proces nukleacije, na svim ispitivanim molskim odnosima hidrolize ( $h$ ) ( $c = \text{const.}$ ), određivani su iz nagiba i odsečaka *Arrhenijus*-ove jednačine u logaritamskoj formi (jednačina (3.5)). Zavisnosti  $\ln v_n = f(1/T)$  za  $c = 0.04$  M i različite vrednosti  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , prikazane su na Slici 4.5.



Slika 4.5. Zavisnosti  $\ln v_n = f(1/T)$  za  $c = 0.04$  M i različite vrednosti  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ .

Tabela 4.9. pokazuje uticaj molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) na vrednost kinetičkih parametara procesa nukleacije ( $E_{a,n}$ ,  $\ln A_n$ ) i brzinu nukleacije ( $v_n$ ), pri konstantnoj vrednosti molarne koncentracije TTIP-a  $c = 0.04$  M.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.9., utvrđeno je da se prividna energija aktivacije za nukleaciju ( $E_{a,n}$ ) smanjuje sa porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ). Takođe je evidentno da brzina nukleacije ( $v_n$ ) raste sa porastom vrednosti  $h$ , tj. opadanjem vrednosti prividne energije aktivacije za nukleaciju.

**Tabela 4.9.** Zavisnost kinetičkih parametara za nukleaciju ( $E_{a,n}$ ,  $\ln A_n$ ) i brzine nukleacije ( $v_n$ ), od vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ), pri  $c = 0.04$  M.

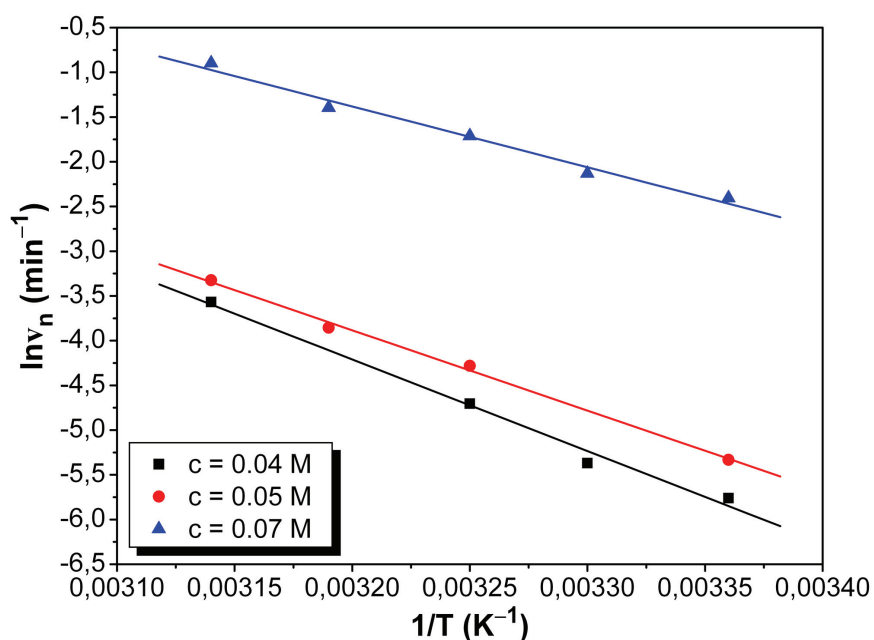
$h$	$T$ (K)	$v_n$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Kinetički parametri
20	298	0.020	$E_{a,n} = (20.8 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 4.5 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.999$ $SD = 0.009$
	303	0.023	
	308	0.027	
	318	0.035	
17	298	0.013	$E_{a,n} = (42 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 12.8 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.989$ $SD = 0.060$
	303	0.017	
	308	0.020	
	318	0.040	
14	298	0.005	$E_{a,n} = (59 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 18.5 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.999$ $SD = 0.024$
	303	0.008	
	308	0.012	
	318	0.026	
11	298	0.003	$E_{a,n} = (85 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 28.6 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.990$ $SD = 0.116$
	303	0.005	
	308	0.009	
	318	0.028	

Utvrđeno opadanje vrednosti prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  sa porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ), odnosno porast brzine nukleacije ( $v_n$ ) sa porastom vrednosti  $h$ , efekat je olakšanog prenosa protona ka molekulu  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  u formiranom aktivacionom kompleksu, nastalom elementarnim reakcijama polikondenzacije

formiranih TOAC nukleusa, i lakšeg otpuštanja molekula alkohola ( $\text{Pr}^n\text{OH}$ ) sa formiranog aktivacionog kompleksa.

#### 4.1.6 Uticaj molarne koncentracije TTIP-a na vrednost energije aktivacije za proces nukleacije

Uticaj molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) na vrednosti kinetičkih parametara procesa nukleacije ( $E_{a,n}$ ,  $\ln A_n$ ) proučavan je za različite vrednosti molarne koncentracije TTIP-a,  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, pri konstantnim vrednostima molskog odnosa hidrolize ( $h$ ). U skladu sa *Arrhenijus*-ovim zakonom, prividna energija aktivacije ( $E_{a,n}$ ), kao i odgovarajući predeksponencijalni faktori ( $\ln A_n$ ) za proces nukleacije, na svim ispitivanim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) ( $h = \text{const.}$ ), određivani su iz nagiba i odsečaka *Arrhenijus*-ove jednačine u logaritamskoj formi, primenom jednačine (3.5). Zavisnosti  $\ln v_n = f(1/T)$ , za različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M i  $h = 11$ , prikazane su na Slici 4.6.



Slika 4.6. Zavisnosti  $\ln v_n = f(1/T)$  za  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M i  $h = 11$ .

Tabela 4.10. pokazuje uticaj molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) na vrednost kinetičkih parametara za proces nukleacije ( $E_{a,n}$ ,  $\ln A_n$ ) i brzine nukleacije ( $v_n$ ), pri konstantnoj vrednosti molskog odnosa hidrolize  $h = 11$ .

**Tabela 4.10.** Zavisnost kinetičkih parametara ( $E_{a,n}$ ,  $\ln A_n$ ) i brzine nukleacije,  $v_n$ , od molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ), pri  $h = 11$ .

$c$ (M)	$T$ (K)	$v_n$ (min <sup>-1</sup> )	Kinetički parametri
0.04	298	0.003	$E_{a,n} = (85 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 28.6 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.990$ $SD = 0.116$
	303	0.005	
	308	0.009	
	318	0.028	
0.05	298	0.011	$E_{a,n} = (72 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 23.8 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.987$ $SD = 0.078$
	308	0.014	
	313	0.021	
	318	0.036	
0.07	298	0.090	$E_{a,n} = (57 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ $\ln A_n = 20.4 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0.985$ $SD = 0.085$
	303	0.119	
	308	0.181	
	313	0.248	
	318	0.408	

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.10., konstatovano je da se prividna energija aktivacije za nukleaciju ( $E_{a,n}$ ) smanjuje sa porastom vrednosti molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ). S druge strane, opadanje prividne energije aktivacije za nukleaciju sa porastom vrednosti  $c$ , praćeno je porastom brzine nukleacije ( $v_n$ ). Ovo je posledica olakšanog otpuštanja molekula alkohola ( $\text{Pr}^n\text{OH}$ ) sa formiranog aktivacionog kompleksa, nastalog reakcijama međusobnog povezivanja formiranih TOAC nukleusa.

## 4.2 Primena *Weibull*-ove funkcije raspodele u analizi kinetike rasta TOAC

### 4.2.1 Opisivanje rasta *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja TOAC

Na bazi prethodno dobijenih rezultata, odnosno identifikovanih različitih stadijuma formiranja i rasta TOAC, može se tvrditi da dimenzije TOAC rastu od kritičnog dijametra formiranih nukleusa pa do neke maksimalne vrednosti, pri kojoj dolazi do taloženja čestica. Imajući to u vidu, moguće je definisati stepen rasta čestice (DG) kao odnos između veličine čestice u datom trenutku i maksimalne veličine čestice. Ukoliko se pretpostavi: a) da se čestice različite veličine formiraju sa različitim verovatnoćama, b) da je verovatnoća formiranja čestica vremenski promenljiva, c) da je stepen rasta proporcionalan verovatnoći formiranja čestica i d) da se vremenski promenljive verovatnoće formiranja čestica mogu opisati kumulativnom dvo-parametarskom *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja,  $P(t)$ , tada važi sledeće:

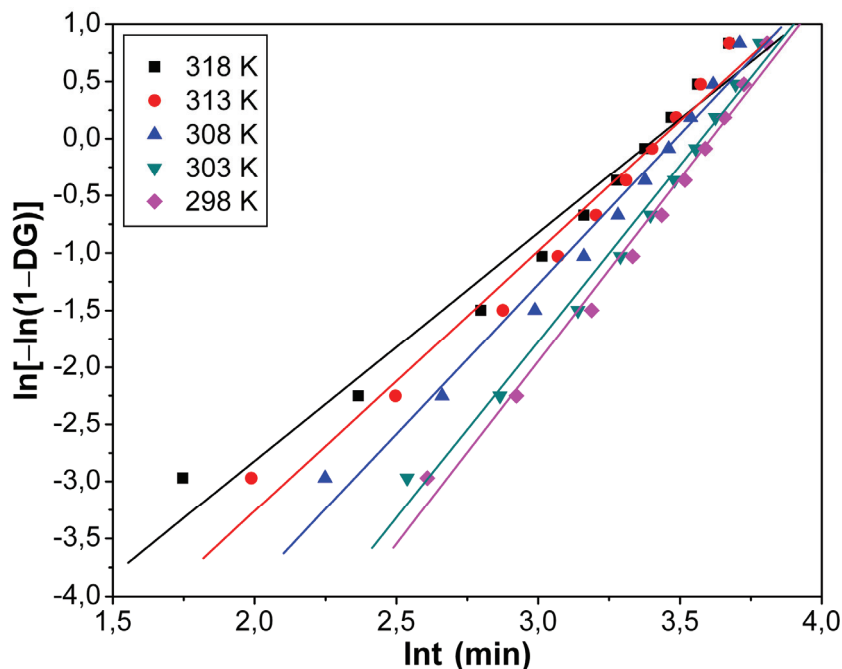
$$DG \approx P(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\eta} \right)^\beta \right] \quad (4.10)$$

gde je  $t$  vreme rasta nukleusa,  $\beta$  parametar oblika, a  $\eta$  skalarni parametar. Na ovaj način se rast TOAC posmatra kao statistički vremenski proces, pri čemu se vrednosti stepena rasta poistovećuju sa verovatnoćom njegove realizacije.

U cilju određivanja vrednosti parametara *Weibull*-ove funkcije  $\beta$  i  $\eta$ , može se primeniti linearna regresiona metoda (poglavlje 3.7), kojom se jednačina (4.10) prevodi u pravolinijsku zavisnost oblika:

$$\ln \left[ -\ln(1 - DG) \right] = \beta \ln \left( \frac{1}{\eta} \right) + \beta \ln t \quad (4.11)$$

Na Slici 4.7. prikazane su izotermne zavisnosti  $\ln[-\ln(1-DG)]$  od  $\ln t$ , za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 11$ , dobijene na različitim temperaturama: 298, 303, 308, 313 i 318 K, u posmatranom opsegu stepena rasta  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ .



**Slika 4.7.** Izotermna zavisnost  $\ln[-\ln(1 - DG)]$  od  $\ln t$ , za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 11$ , na različitim temperaturama: 298, 303, 308, 313 i 318 K, u opsegu promene stepena rasta  $0.05 \leq DG \leq 0.95$  [183].

Kao što se sa Slike 4.7. može jasno videti, izotermne zavisnosti  $\ln[-\ln(1-DG)]$  od  $\ln t$ , na svim ispitivanim temperaturama, u širokom opsegu stepena rasta ( $\Delta DG$ ), su zaista pravolinijske. Linearnost zavisnosti  $\ln[-\ln(1-DG)]$  od  $\ln t$  potvrđuje mogućnost matematičkog opisivanja eksperimentalnih rezultata *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja i omogućava da se iz nagiba i odsečka pomenute zavisnosti odrede vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$ , respektivno. U Tabeli 4.11., za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 11$ , prikazane su vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$ , kvadrata linearnog koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) i odgovarajućih standardnih devijacija (SD), dobijene linearnom regresionom metodom u opsegu promene stepena rasta  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ , za pet različitih temperatura.

**Tabela 4.11.** Temperaturske promene parametara  $\beta$  i  $\eta$  za  $c = 0.04$  M i  $h = 11$ , sa odgovarajućim vrednostima statističkih parametara  $R^2$  i SD, dobijene linearnom regresionom metodom, u opsegu promene stepena rasta  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$  [183].

$T$ (K)	$\beta$	$\eta$ (min)	$\Delta DG$	$R^2$	SD
298	3.19	36.95	0.05–0.95	0.988	0.147
303	3.08	35.75	0.05–0.95	0.986	0.148
308	2.62	32.65	0.05–0.95	0.980	0.179
313	2.27	30.95	0.05–0.95	0.974	0.209
318	1.99	30.38	0.05–0.95	0.966	0.239

Na svim ispitivanim temperaturama interval promene stepena rasta je izuzetno širok ( $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ ), i ne menja se sa porastom  $T$ . Stepem usklađenosti eksperimentalnih rezultata sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća meren sa  $R^2$ , isto tako je izuzetno dobar jer je u svim ispitanim slučajevima  $R^2 \geq 0.97$ , i malo se menja sa  $T$ , tačnije opada sa porastom temperature.

Kao što se može primetiti iz Tabele 4.11., sa porastom temperature vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$  *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća opadaju.

Matematičkom analizom dobijenih vrednosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja ( $\beta$ ,  $\eta$ ), na različitim temperaturama, utvrđeno je da se funkcionalne zavisnosti između ovih parametara i temperature, mogu predstaviti sledećim relacijama:

$$\beta_T = a^* + b^*T \quad (4.12)$$

$$\eta_T = c^* + d^*T + e^*T^2 \quad (4.13)$$

gde su  $a^* = 22.377$ ,  $b^* = -0.064 \text{ K}^{-1}$ ,  $c^* = 864.433 \text{ min}$ ,  $d^* = -5.040 \text{ min K}^{-1}$  i  $e^* = 0.008 \text{ min K}^{-2}$  odgovarajuće numeričke konstante, neophodne za opisivanje funkcionalne veze između parametara raspodele i temperature.

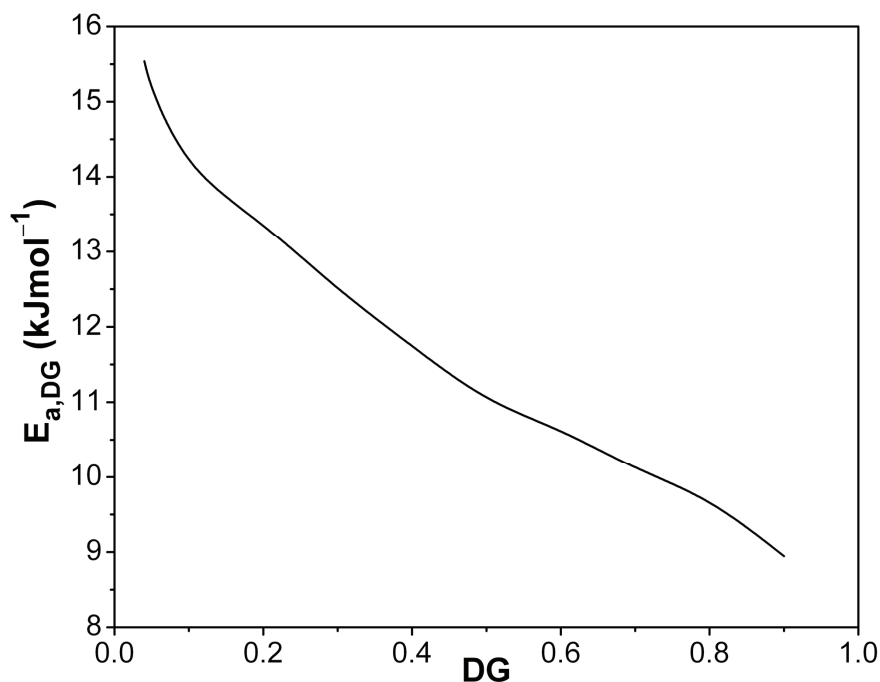


Mogućnost kvalitetnog opisivanja eksperimentalnih krivih rasta TOAC sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja ukazuje na složenu strukturu kinetičkog modela procesa rasta.

#### 4.2.2 Određivanje energije aktivacije rasta TOAC pri različitim stepenima rasta

Pretpostavljajući da je složena kinetička priroda procesa rasta TOAC povezana sa raspodelom reaktivnosti reakcionih vrsta koje učestvuju u procesu, *Friedman*-ovom diferencijalnom metodom (poglavlje 3.5) izračunata je energija aktivacije rasta ( $E_{a,DG}$ ), pri različitim stepenima rasta TOAC. Izračunavanje  $E_{a,DG}$  vršeno je na sledeći način.

Na snimljenim kinetičkim krivama rasta TOAC, dobijenim na različitim temperaturama, za odabrane vrednosti stepena rasta (DG) u okviru posmatranog intervala  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ , određena su vremena izoternog rasta ( $t_{DG,Ti}$ ), na svakom stepenu rasta pojedinačno, a zatim i odgovarajuće brzine izoternog rasta ( $v_{DG,Ti}$ ), koje su, po pretpostavci, inverzno proporcionalne vremenima ( $t_{DG,Ti}$ ) (jednačina (3.4)). Pošto je za sve ispitivane vrednosti DG, uvećanje brzine  $v_{DG,Ti}$  sa porastom temperature  $T$  po *Arrhenius*-ovom zakonu, ovaj porast  $v_{DG,Ti}$  sa  $T$  omogućava da se korišćenjem *Arrhenius*-ove jednačine u logaritamskom obliku (jednačina (3.10)) odredi prividna energija aktivacije na određenom stepenu rasta ( $E_{a,DG}$ ). Na Slici 4.8. prikazana je promena  $E_{a,DG}$  sa promenom stepena rasta TOAC u okviru intervala posmatranja  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ , za slučaj  $c = 0.04$  M i  $h = 20$ .



**Slika 4.8.** Zavisnost  $E_{a,DG}$  od stepena rasta TOAC za  $c = 0.04$  M i  $h = 20$  [183].

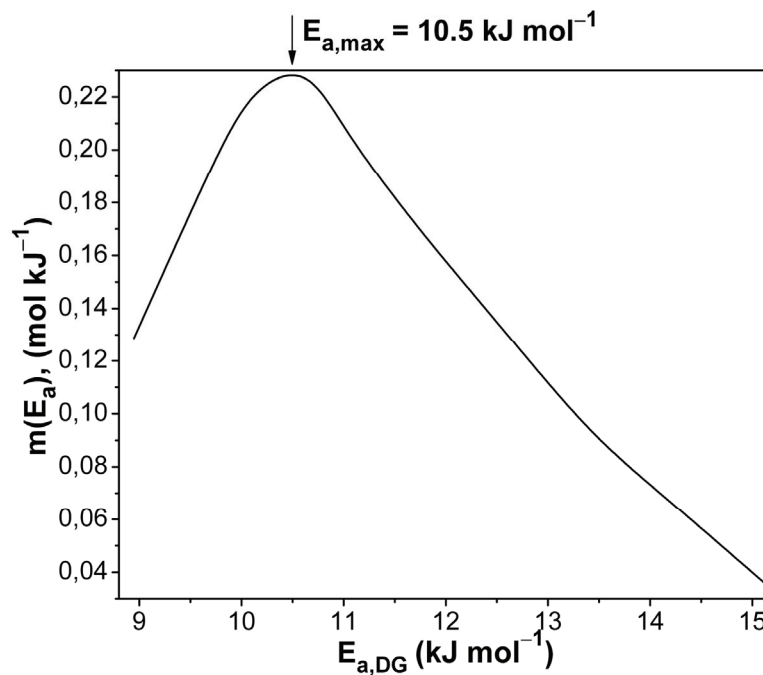
Primećuje se da je  $E_{a,DG}$  složena funkcija stepena rasta. Složeni oblik promene  $E_{a,DG}$  sa DG neposredni je dokaz kompleksnosti kinetičkog modela rasta TOAC. Na krivoj zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG jasno se uočavaju tri karakteristična oblika promene  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti stepena rasta [183]. Najpre, pri  $DG \leq 0.15$ , vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom DG i to sa vrednosti od  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.15 \leq DG \leq 0.5$  povećanje DG dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $10.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Konačno, pri vrednostima  $DG \geq 0.5$ , povećanje DG ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $10.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $\sim 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Postojanje zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG i njen složen oblik ukazuju da je rast TOAC kinetički kompleksan proces. Imajući u vidu napred dokazanu mogućnost kinetičkog opisa rasta TOAC sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja, kao logična čini se pretpostavka da je kinetička kompleksnost rasta TOAC posledica energetske heterogenosti reakcionih vrsta, odnosno postojanja određene funkcije gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije.

Temperaturski invarijantan oblik postojeće funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , može se odrediti primenom *Miura*-inog postupka (poglavlje 3.6), na osnovu poznavanja prethodno utvrđenih vrednosti  $E_{a,DG}$  na različitim konstantnim vrednostima stepena rasta (DG). Potrebno je stepen rasta TOAC izraziti u funkciji energije aktivacije  $E_{a,DG}$ , i tako dobijenu zavisnost  $DG = DG(E_{a,DG})$  diferencirati po energiji  $E_{a,DG}$ :

$$m(E_a) = \left| \frac{dDG}{dE_{a,DG}} \right| \quad (4.14)$$

Na Slici 4.9. prikazan je oblik funkcije  $m(E_a)$  posmatranog procesa rasta TOAC, za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 20$ .



**Slika 4.9.** Temperaturski invarijantna funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 20$ .

Na krivoj zavisnosti  $m(E_a)$  od  $E_{a,DG}$  jasno se uočava relativno širok levo asimetričan pik sa najverovatnijom vrednošću od  $E_{a,max} = 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Kinetičko opisivanje rasta TOAC sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja omogućava da se pored temperaturski invarijantnog oblika funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , izračunaju i izotermni oblici funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije. Zbog činjenice da je za ovaj pristup u kinetičkom opisivanju posmatranog procesa, poznat oblik funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena -  $p(t)$ :

$$p(t) = \left( \frac{dDG}{dt} \right) = \frac{\beta}{\eta} \left( \frac{t}{\eta} \right)^{\beta-1} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\eta} \right)^\beta \right] \quad (4.15)$$

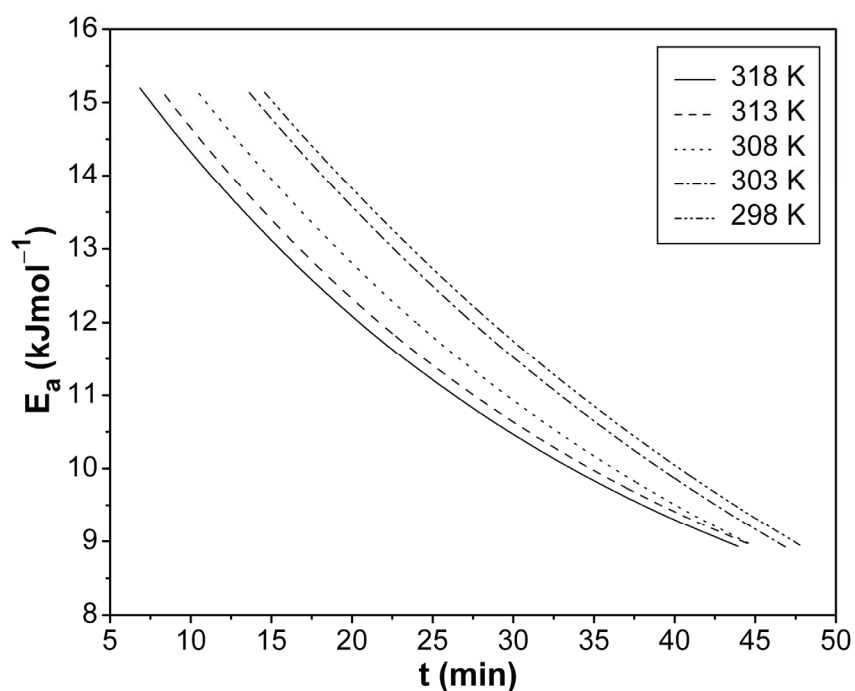
ako se odrede izotermne promene vremena rasta ( $t$ ) sa  $E_a$ , mogu se izračunati gore pomenuti izotermni oblici funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije  $n_a$ , u daljem tekstu, opisan način.

#### 4.2.3 Određivanje izotermnih promena vremena rasta TOAC sa energijom aktivacije rasta

Na osnovu prethodno određenih temperaturskih zavisnosti parametara *Weibull*-ove funkcije  $\eta_T = f(T)$  i  $\beta_T = f(T)$ , pomoću izraza za izotermno vreme trajanja rasta:

$$t_T = \eta_T \left[ -\ln(1 - DG) \right]^{\frac{1}{\beta_T}} \quad (4.16)$$

izvedenog iz jednačine (4.10), gde su  $\beta_T$  i  $\eta_T$  izračunate izotermne vrednosti *Weibull*-ovih parametara, moguće je, na izabranoj temperaturi ( $T$ ), svakoj vrednosti stepena rasta DG pridružiti tačno jednu izračunatu vrednost  $t_T$ . Ova funkcionalna veza omogućava da se temperaturski invarijantna zavisnost  $E_{a,DG}$  od DG transformiše u izotermne zavisnosti  $E_a$  od vremena rasta ( $t$ ). Ako se, sada izotermna vremena rasta TOAC izraze u funkciji energije aktivacije  $E_a$ , uz poznavanje oblika funkcije  $p(t)$  (jednačina (4.15)), lako se mogu izračunati izotermni oblici funkcije gustine raspodele verovatnoća  $E_a$  rasta. Na Slici 4.10. prikazane su izračunate izotermne vremenske promene energije aktivacije rasta TOAC, za  $c = 0.04$  M i  $h = 20$ .



**Slika 4.10.** Izotermne vremenske promene  $E_a$  rasta TOAC za  $c = 0.04$  M i  $h = 20$  [183].

Izotermne krive zavisnosti  $E_a$  od  $t$  su sličnog oblika i ukazuju da  $E_a$  rasta TOAC opada sa porastom vremena rasta TOAC. Pri porastu temperature (na  $c = \text{const}$ , i  $h = \text{const}$ .) položaj krivih  $E_a = E_a(t)$  se menja tako što se krive jasno pomeraju ka nižim vrednostima vremena trajanja rasta TOAC.

Izotermne promene vremena rasta ( $t$ ) sa  $E_a$  mogu se opisati jednačinom:

$$t = \psi(E_a) = \tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi \quad (4.17)$$

gde su  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  odgovarajući koeficijenti od kojih  $\tau$  i  $\phi$  imaju dimenzije vremena, dok koeficijent  $\varepsilon$  ima dimenzije  $\text{mol kJ}^{-1}$ . Koeficijenti  $\tau$  i  $\phi$  predstavljaju numeričke konstante, dok koeficijent  $\varepsilon$  ima smisao korekcionog člana na vrednost prividne energije aktivacije za rast TOAC. Temperaturske promene koeficijenata  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  prikazane su u Tabeli 4.12.

**Tabela 4.12.** Uticaj temperature na vrednost koeficijenta  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  u okviru funkcionalne zavisnosti  $t = \psi(E_a)$  za rast TOAC, pri  $c = 0.04$  M i  $h = 20$  [183].

$T$ (K)	$\tau$ (min)	$\varepsilon$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	$\phi$ (min)
298	180 ± 20	-0.12 ± 0.03	-15 ± 10
303	190 ± 20	-0.13 ± 0.03	-13 ± 10
308	230 ± 40	-0.16 ± 0.03	-8 ± 6
313	310 ± 60	-0.20 ± 0.03	-6 ± 4
318	430 ± 90	-0.24 ± 0.03	-4 ± 3

Može se primetiti da apsolutne vrednosti koeficijenta  $\tau$  i  $\varepsilon$  rastu sa porastom temperature, dok apsolutne vrednosti koeficijenta  $\phi$  opadaju sa porastom temperature.

Promena  $E_a$  tokom odvijanja procesa rasta TOAC dovodi do promene konstante brzine rasta. Da bi se, shodno tome, utvrdio izraz za brzinu posmatranog procesa, i samim tim opisala kinetika rasta TOAC u izotermnim uslovima, potrebno je najpre odrediti analitički oblik funkcije reakcionog modela,  $f(\alpha)$ , koji figuriše u opštem izrazu za izotermnu brzinu procesa ( $d\alpha/dt$ ) u kondenzovanom stanju (poglavlje 3.5):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4.18)$$

gde je:  $\alpha$  stepen konverzije,  $k(T)$  temperaturski zavisna konstanta brzine reakcije,  $t$  vreme,  $T$  temperatura,  $E_a$  energija aktivacije,  $A$  predeksponencijalni faktor,  $R$  univerzalna gasna konstanta i  $f(\alpha)$  diferencijalni oblik jednačine reakcionog modela. Analitički oblik funkcije  $f(\alpha)$  zavisi od tipa reakcionog mehanizma ispitivanog procesa. Poznato je da su za reakcije u kondenzovanom stanju svi kinetički reakcioni modeli svrstani u pet grupa u zavisnosti od tipa reakcionog mehanizma. To su: 1) reakcije kod kojih se brzina reakcije menja po stepenom zakonu (konvencionalna oznaka za ovu grupu reakcija je P), 2) reakcije čija je brzina određena pomeranjem granice faza (konvencionalna oznaka R), 3) reakcije sa redom reakcije (konvencionalna oznaka F), 4) reakcije za koje važi *Avrami* jednačina (konvencionalna oznaka A) i 5) difuzno kontrolisane jednačine (konvencionalna oznaka D) [184,185]. Analitički oblik funkcije  $f(\alpha)$  ispitivanog procesa izoternnog rasta TOAC, određen je na sledeći način.

Integracijom gornjeg izraza u odgovarajućim granicama:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \int_0^t dt \quad (4.19)$$

dobija se integralna forma jednačine kinetičkog modela:

$$g(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (4.20)$$

gde je  $g(\alpha)$  integralni oblik reakcionog modela, dok  $t$  predstavlja vreme trajanja procesa. Oblik funkcije  $g(\alpha)$  se može lako odrediti ako se jednačina (4.20) logaritmovanjem prevede u linearnu zavisnost tipa:

$$\ln g(\alpha) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln t \quad (4.21)$$

Ako se, dalje, izvrši poređenje ove jednačine sa linearizovanim oblikom jednačine primenjenog matematičkog modela opisivanja kinetike rasta TOAC u izotermnim uslovima,  $\ln[-\ln(1-DG)] = f(\ln t)$  (jednačina (4.11)), u kojoj stepen rasta (DG) ima smisao stepena konverzije ( $\alpha$ ), dobija se da je:

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \Rightarrow f(\alpha) = 1-\alpha \quad (4.22)$$

S obzirom na vezu između integralnog  $g(\alpha)$  i diferencijalnog  $f(\alpha)$  oblika reakcionog modela, možemo napisati da je:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^\alpha f^{-1}(\alpha) d\alpha \quad (4.23)$$

odnosno

$$f^{-1}(\alpha) = g'(\alpha) d\alpha = -\frac{1}{1-\alpha} \cdot (-1) = \frac{1}{1-\alpha} \Rightarrow f(\alpha) = 1 - \alpha \quad (4.24)$$

Evidentno je da analitički oblik funkcije  $f(\alpha)$  reakcionog modela koji, po pretpostavci, opisuje kinetiku ispitivanog procesa rasta TOAC, odgovara hemijskoj reakciji prvog reda, tj. teorijskom reakcionom modelu F1 (*Mampel*) [184], i, u ovom slučaju, imamo da je  $f(DG) = 1 - DG$ .

Imajući to u vidu, ukoliko sada pretpostavimo:

a) da se u skladu sa radom *Hamill i saradnici* [186], utvrđena vremenska promena konstante brzine može opisati izrazom:

$$k(t) = Bt^{\beta-1} \quad (4.25)$$

gde je  $B$  konstanta, i

b) da se brzina rasta ( $dDG/dt$ ) može izraziti kao:

$$-\frac{dDG}{dt} = k(t) \cdot (1 - DG) \quad (4.26)$$

može se lako doći do izraza kojim se opisuje kinetika rasta TOAC:

$$DG = 1 - \exp\left[-\left(\frac{Bt^\beta}{\beta}\right)\right] \quad (4.27)$$

Naime, nakon razdvajanja promenljivih u jednačini (4.26) dobijamo jednačinu oblika:

$$\frac{dDG}{(1-DG)} = -k(t) dt = -Bt^{\beta-1} dt \quad (4.28)$$

a, zatim, integracijom leve i desne strane ove jednačine u odgovarajućim granicama



$$\int_0^{\text{DG}} \frac{d\text{DG}}{(1-\text{DG})} = -B \int_0^t t^{\beta-1} dt \quad (4.29)$$

dobijamo sledeće

$$\ln(1-\text{DG}) = -\frac{Bt^\beta}{\beta} \quad (4.30)$$

odnosno

$$1-\text{DG} = \exp\left(-\frac{Bt^\beta}{\beta}\right) \Rightarrow \text{DG} = 1 - \exp\left(-\frac{Bt^\beta}{\beta}\right) \quad (4.31)$$

što zapravo odgovara jednačini (4.27).

Ukoliko se dalje prepostavi da je:

$$B = \frac{\beta}{\eta^\beta} \quad (4.32)$$

gornji izraz se transformiše u kumulativnu dvo-parametarsku *Weibull*-ovu funkciju raspodele vremena formiranja (jednačina (4.10)), što je i bila osnovna pretpostavka ove doktorske teze.

Poznavanje oblika zavisnosti predeksponencijalnog faktora od vremena rasta, omogućava da se dođe do izraza za izotermnu vremensku promenu  $E_a$ :

$$E_a = E_{a,0} - RT \left[ (\beta - 1) \ln\left(\frac{t}{\eta}\right) \right] \quad (4.33)$$

gde je  $E_{a,0}$  - vrednost  $E_a$  pri vremenu  $t = \eta$ .

Naime, polazeći od jednačine za konstantu brzine u obliku:

$$\begin{aligned}
k(t, T) &= A(t, T) \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,0}}{RT}\right) = Bt^{\beta-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,0}}{RT}\right) = \\
&= \left(\frac{\beta}{\eta}\right) \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,0}}{RT}\right)
\end{aligned} \tag{4.34}$$

a zatim koristeći rekurentnu formulu  $\exp[\ln(x)] = x$ , i imajući u vidu da je:

$$\ln\left[\left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1}\right] = (\beta-1) \cdot \ln\left(\frac{t}{\eta}\right) \tag{4.35}$$

tada se izraz za  $k(t, T)$  može predstaviti u obliku:

$$\begin{aligned}
k(t, T) &= \frac{\beta}{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,0}}{RT}\right) \exp\left[(\beta-1) \ln\left(\frac{t}{\eta}\right)\right] = \\
&= \frac{\beta}{\eta} \exp\left[\frac{-E_{a,0} + (\beta-1)RT \ln\left(\frac{t}{\eta}\right)}{RT}\right]
\end{aligned} \tag{4.36}$$

Logaritmovanjem izraza (4.36) dobijamo:

$$\ln k = \ln\left(\frac{\beta}{\eta}\right) - \frac{E_{a,0} + (\beta-1)RT \ln\left(\frac{t}{\eta}\right)}{RT} \tag{4.37}$$

Prividna energija aktivacije  $E_a$  se može dobiti iz izraza oblika:

$$E_a = -R \cdot \frac{d \ln k}{d(1/T)} \tag{4.38}$$

gde je

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = \frac{-E_{a,0} + (\beta - 1)RT \ln\left(\frac{t}{\eta}\right)}{R} \quad (4.39)$$

Imajući u vidu jednačinu (4.38), izraz za  $E_a$  poprima konačan oblik, koji zapravo predstavlja polaznu jednačinu (4.33):

$$E_a = E_{a,0} - (\beta - 1)RT \ln\left(\frac{t}{\eta}\right) \quad (4.40)$$

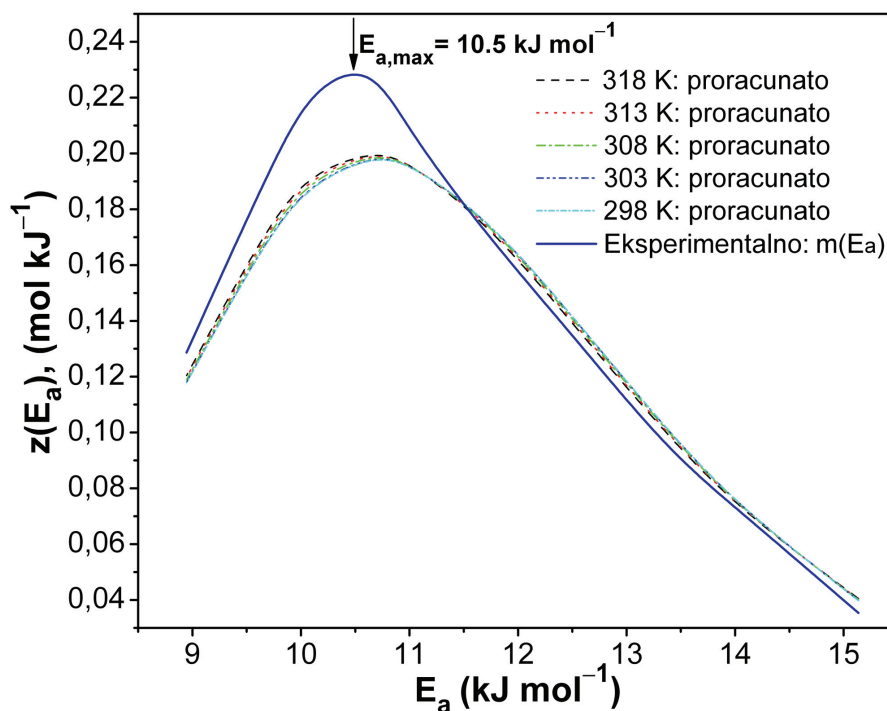
Pošto su dobijene vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$  proučavanog procesa rasta TOAC (Tabela 4.11.), za sve ispitivane temperature veće od jedan, iz jednačine (4.40) sledi da tokom odvijanja rasta TOAC  $E_a$  opada, kako je i napred izračunato na osnovu eksperimentalnih rezultata.

#### 4.2.4 *Određivanje izotermnih formi funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta*

Kao što je već rečeno, na bazi poznavanja dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena -  $p(t)$  (jednačina (4.15)), koja se, po pretpostavci, uzima za polaznu funkciju matematičkog opisivanja kinetičkih krivih rasta TOAC, i izotermnih zavisnosti vremena rasta od  $E_a$  (jednačina (4.17)), mogu se izračunati izotermne forme funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , pomoću sledeće relacije:

$$z(E_a) = p(\psi(E_a)) \cdot \frac{d\psi}{dE_a} = \frac{\beta \tau \varepsilon \exp(\varepsilon E_a)}{\eta} \left[ \frac{\tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi}{\eta} \right]^{\beta-1} \times \exp\left\{ - \left[ \frac{\tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi}{\eta} \right]^\beta \right\} \quad (4.41)$$

Na Slici 4.11. isprekidanim linijama u različitim bojama prikazane su vrednosti funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 20$ , izračunate pomoću jednačine (4.41), na različitim temperaturama.



**Slika 4.11.** Uticaj temperature na oblik funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , za  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $h = 20$ , izračunatih pomoću jednačine (4.41). Temperaturski invarijantna funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , je predstavljena punom plavom linijom [183].

Izotermne krive  $z(E_a)$  su u obliku relativno širokog asimetričnog pika nagnutog ulevo, sa dobro izraženim maksimumom. Sa povećanjem temperature vrednosti najverovatnije energije aktivacije ( $E_{a,max}$ ) i intenziteti funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije  $z(E_a)_{max}$  ostaju nepromenjeni, dok vrednosti faktora oblika (*shape factor* - SF) i relativne širine na polovini visine (*r-HW*) blago opadaju (videti Tabelu 4.13.). Najverovatnija vrednost energije aktivacije  $E_{a,max} = 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , na krivoj temperaturski invarijantne zavisnosti  $m(E_a)$  od  $E_{a,DG}$  (Slika 4.11., puna plava linija), slaže se sa vrednostima izračunatih pomoću jednačine (4.41), što dodatno potvrđuje prvobitno pretpostavljenu energetska heterogenost procesa rasta TOAC.

**Tabela 4.13.** Uticaj temperature na osnovne karakteristike funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , za  $c = 0.04$  M i  $h = 20$ , izračunatih pomoću jednačine (4.41) [183].

$T$ (K)	$E_{a,max}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$z(E_a)_{max}$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	Faktor oblika (SF)	$r$ -HW
298	10.7	0.198	0.79	0.65
303	10.7	0.198	0.79	0.65
308	10.7	0.198	0.79	0.65
313	10.7	0.199	0.77	0.65
318	10.7	0.199	0.75	0.64

Konstantne vrednosti  $E_{a,max}$  i  $z(E_a)_{max}$ , dobijene pri promeni temperature, ukazuju na činjenicu da je izvedena funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , jedinstvena za ispitivani termički aktivirani heterogeni proces u datim uslovima ( $c = 0.04$  M i  $h = 20$ ). Vrednosti faktora oblika (SF) u Tabeli 4.13. govore o tome da su izračunate izotermne funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta nagnute u levo, sa kratkim desnim repom raspodele, dok vrednosti  $r$ -HW  $\geq 0.1$  ukazuju na to da su ove funkcije  $z(E_a)$  i veoma široke.

#### 4.2.5 Izračunavanje izotermnih kinetičkih krivih procesa rasta TOAC

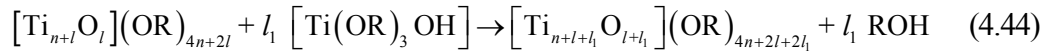
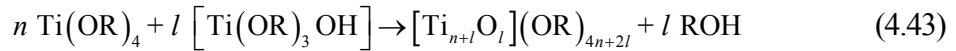
U poglavlju 4.2.2 je utvrđeno postojanje složene zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG, što je ukazalo na kinetičku kompleksnost procesa rasta TOAC kao posledicu energetske heterogenosti reakcionih vrsta, odnosno postojanja određene funkcije gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije rasta. Raspodela  $E_a$  vrednosti, odnosno oblik funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije,  $m(E_a)$ , kinetički kompleksnih hemijskih reakcija, može se jednostavno utvrditi *Miura-Maki* metodom [178], po tzv. DAEM modelu [179] (poglavlje 3.6). Prema ovom modelu, u cilju kinetičkog opisivanja, kompleksna hemijska reakcija se tretira se kao skup nekoliko paralelnih reakcija prvog reda, sa različitim energijama aktivacije,  $m(E_a)$ , koje se odvijaju istovremeno ali nezavisno jedne od drugih.

Pošto su za proces rasta TOAC, primenom jednačine (4.41), izračunati izotermni oblici funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta,  $z(E_a)$ , a utvrđene su i funkcionalne zavisnosti  $E_a = E_a(t)$  na različitim temperaturama (jednačina (4.42)),

$$E_a = \varphi(t) = \frac{1}{\varepsilon} \ln \left( \frac{t - \phi}{\tau} \right) \quad (4.42)$$

realno je moguće, u skladu sa osnovnim principima DAEM modela, izračunati i izotermne kinetičke krive rasta TOAC za različite vrednosti reakcionih parametara  $c$  i  $h$ .

Modeliranje kinetike rasta TOAC moguće je izvršiti po modelu beskonačnog broja paralelnih reakcija rasta prvog reda, u sledećoj formi [176]:



Ove reakcije su definisane jednačinom (3.18), a njihove energije aktivacije su raspodeljene prema izračunatim  $z(E_a)$ . U tom slučaju, pošto je po definiciji:

$$z(E_a) = \left| \frac{dDG}{dE_a} \right| \quad (4.45)$$

sledi da je  $dDG = z(E_a) dE_a$ , odnosno:

$$DG_T = \int_{E_0}^{E_a} z(E_a) dE_a \quad (4.46)$$

Ubacivanjem funkcionalne zavisnosti  $E_a = \varphi(t)$  (jednačina (4.42)) u jednačinu (4.46), dolazimo do izraza:

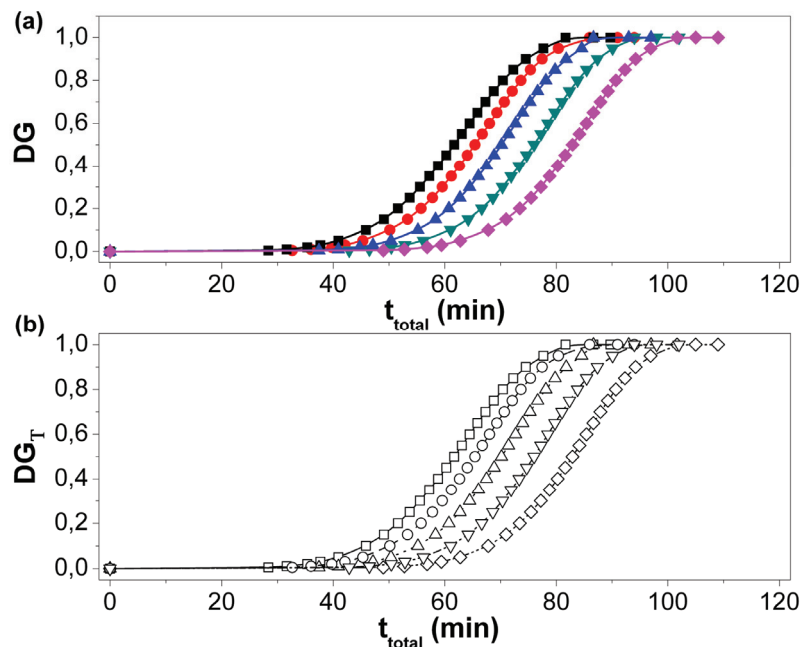
$$DG_T = \int_0^t z[\varphi(t)] \cdot \varphi'(t) dt \quad (4.47)$$

odnosno,

$$DG_T = \int_0^t \left\{ \frac{\beta_T}{\eta_T} \left( \frac{t}{\eta_T} \right)^{\beta_T-1} \exp \left[ - \left( \frac{t}{\eta_T} \right)^{\beta_T} \right] \right\} dt \quad (4.48)$$

Jednačina (4.48) omogućava izračunavanje izotermnih krivih rasta TOAC na bazi poznavanja vrednosti parametara  $\eta$ ,  $\beta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\tau$  i  $\phi$ .

Utvrđeno je da proračunate kinetičke krive rasta TOAC za  $c = 0.04$  M,  $h = 20$  i temperature od 298, 303, 308, 313 i 318 K imaju gotovo identičan oblik kao i eksperimentalne krive dobijene direktnim merenjem pri istim vrednostima  $c$ ,  $h$  i  $T$  (Slika 4.12.). Ovo potvrđuje validnost predloženog kinetičkog modela za opisivanje procesa rasta TOAC.

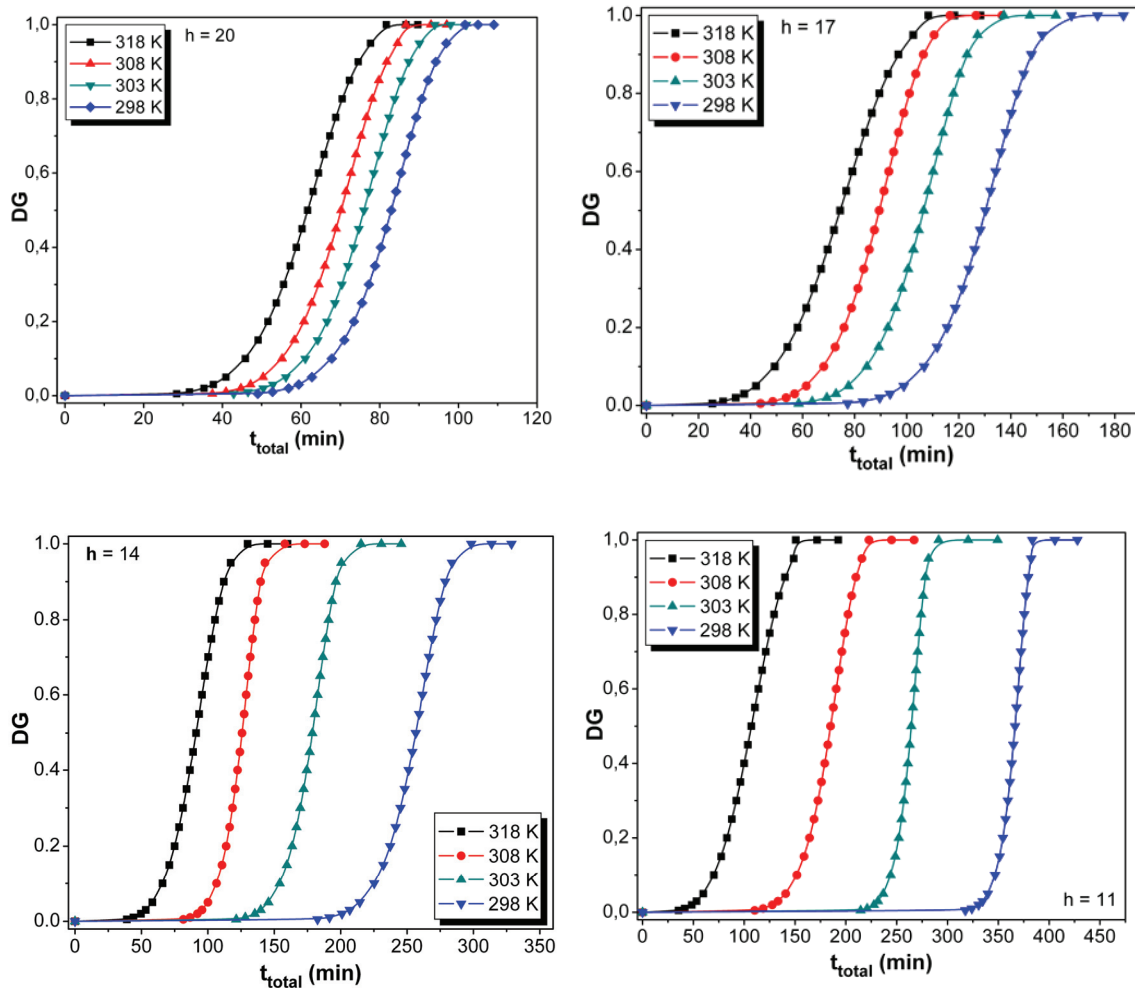


**Slika 4.12.** Kinetičke krive TOAC rasta za  $c = 0.04$  M i  $h = 20$ : (a) eksperimentalno dobijene i (b) proračunate pomoću jednačine (4.48), na različitim temperaturama: (■) 318, (●) 313, (▲) 308, (▼) 303 i (◆) 298 K [176].

### 4.3 Uticaj molskog odnosa hidrolize na kinetiku rasta TOAC

#### 4.3.1 Kinetičko opisivanje formiranja i rasta TOAC za različite vrednosti molskog odnosa hidrolize

U ovom poglavlju proučavan je uticaj različitih vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) na formiranje i rast TOAC, pri konstantnoj vrednosti molarne koncentracije TTIP-a. Na Slici 4.13. prikazane su kinetičke krive formiranja i rasta TOAC, za fiksnu vrednost molarne koncentracije TTIP-a  $c = 0.04$  M, a različite molske odnose hidrolize  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ . Prikazane su četiri serije merenja od kojih svaka odgovara merenjima na jednoj vrednosti  $h$ , pri četiri različite temperature: 298, 303, 308 i 318 K.



**Slika 4.13.** Izotermne krive rasta TOAC za  $c = 0.04$  M i različite vrednosti  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , dobijene pri promeni temperature.



Pri svim ispitivanim reakcionim uslovima, izotermne kinetičke krive rasta prikazane na Slici 4.13. su identičnog - sigmoidalnog oblika. Oblik promene kinetičkih krivih rasta TOAC sa porastom vremena trajanja procesa, na svim ispitivanim temperaturama za dato  $h$ , ukazuje na postojanje tri jasno razdvojena stadijuma formiranja TOAC - nukleacija, rast TOAC i njihovo taloženje, detaljno opisana u poglavlju 4.1.1.

Uticaj različitih vrednosti ( $h$ ) i temperature ( $T$ ) na indukcionu period ( $t_{ind}$ ), pri konstantnoj vrednosti  $c = 0.04$  M, prikazan je u Tabeli 4.14.

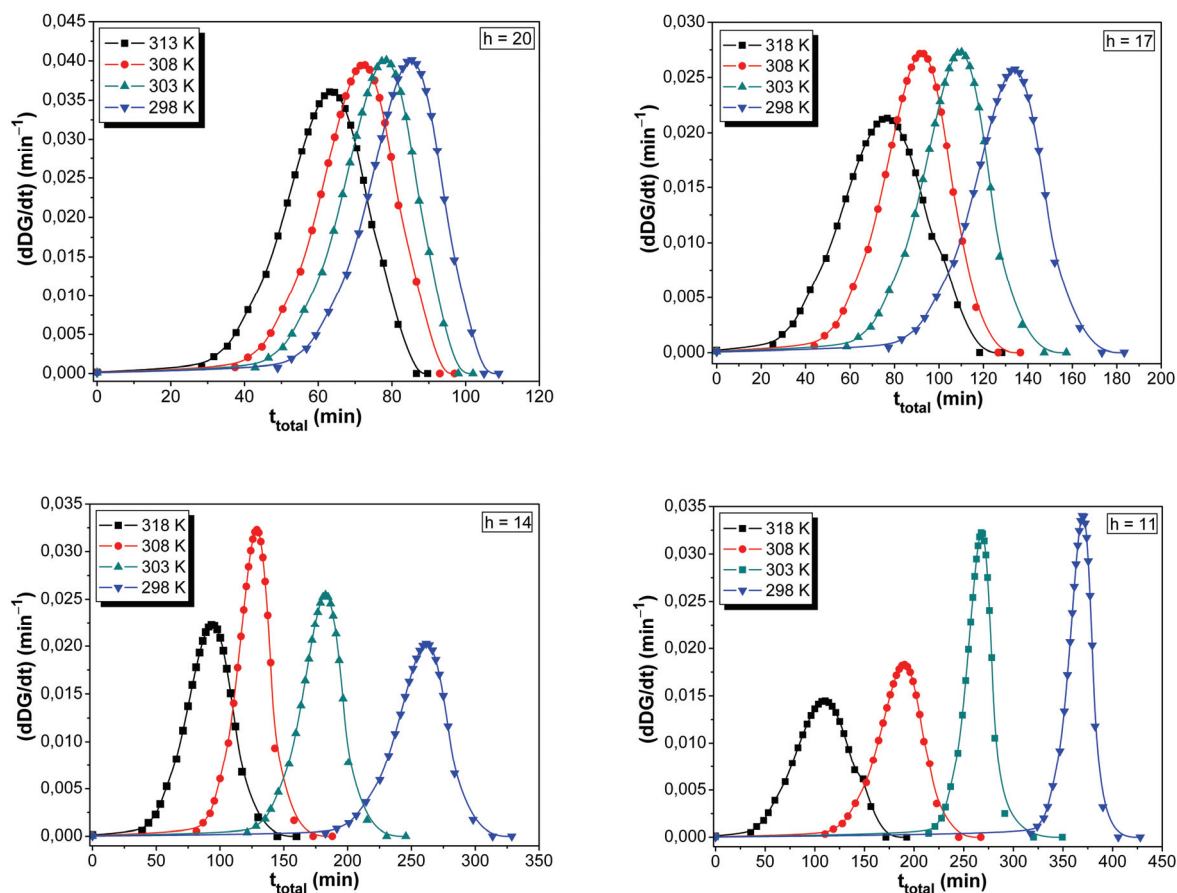
**Tabela 4.14.** Uticaj reakcionih parametara  $h$  i  $T$  na vreme trajanja indukcionog perioda pri  $c = 0.04$  M.

$T$ (K)	$t_{ind}$ (min)			
	318	308	303	298
$h$				
11	35.5	110.3	214.6	317.5
14	39.0	81.6	121.4	182.6
17	25.1	48.8	58.3	77.3
20	28.4	37.5	42.9	49.0

Na osnovu prikazanih rezultata ustanovljeno je da se vreme trajanja indukcionog perioda skraćuje sa porastom vrednosti  $h$  uz  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$  S druge strane, polazeći od pretpostavke da je brzina nukleacije ( $v_n$ ) obrnuto proporcionalna trajanju indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), konstatovano je da se brzina  $v_n$  povećava sa porastom vrednosti  $h$ , takođe uz  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$

Odgovarajuće izotermne krive brzina procesa formiranja i rasta TOAC, za fiksnu vrednost  $c = 0.04$  M, a različite vrednosti  $h = 11, 14, 17, 20$ , prikazane su na Slici 4.14. Na svim ispitivanim vrednostima molskog odnosa hidrolize ( $h$ ), sa opadanjem temperature dolazi do pomeranja izotermnih krivih brzina od koordinatnog početka ka dužim vremenima trajanja procesa. Drugim rečima, maksimalne brzine posmatranog procesa se na nižim temperaturama dostižu posle dužeg vremena od početka hemijske reakcije. Ovo pomeranje maksimuma izotermnih brzina ka dužim vremenima trajanja procesa je izraženije sa smanjenjem vrednosti  $h$ . S druge strane, intenziteti brzina

procesa za sve ispitivane temperature opadaju sa smanjenjem vrednosti  $h$ , što je u skladu sa očekivanjima. Takođe se može primetiti da krive brzina po svom obliku odgovaraju normalnoj (*Gauss-ovoj*) raspodeli, sa izraženom asimetrijom u desno prema koordinatnom početku.

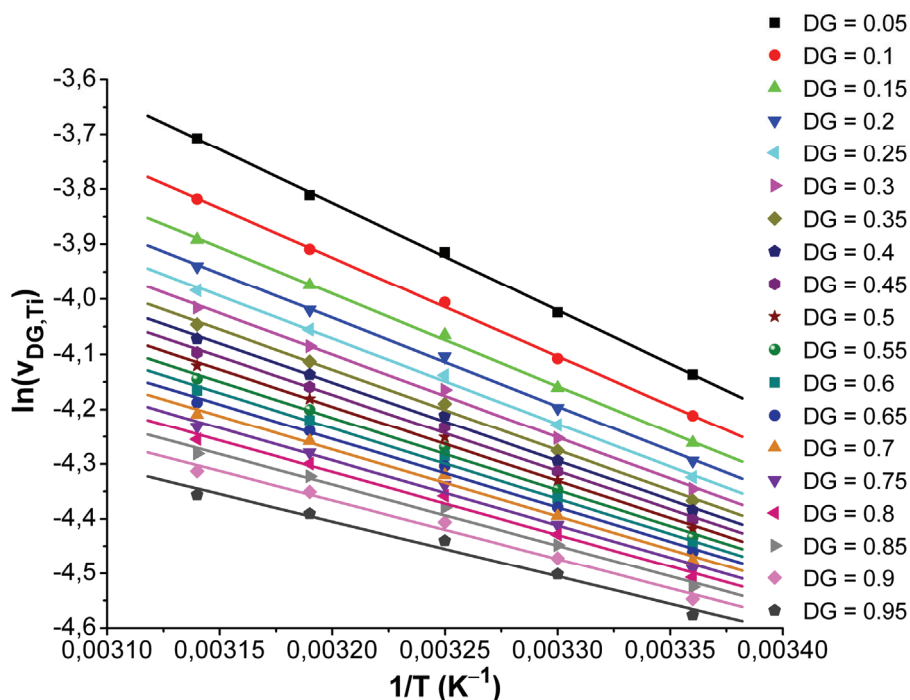


**Slika 4.14.** Izotermne krive brzina procesa formiranja i rasta TOAC, za  $c = 0.04$  M i različite vrednosti  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , dobijene pri promeni temperature.

#### 4.3.2 Uticaj molskog odnosa hidrolize na vrednost energije aktivacije rasta TOAC pri različitim stepenima rasta

Pretpostavljajući da je složena kinetička priroda procesa rasta TOAC povezana sa raspodelom reaktivnosti reakcionih vrsta koje učestvuju u procesu, energije aktivacije rasta,  $E_{a,DG}$ , pri različitim stepenima rasta TOAC, za sve ispitivane vrednosti  $h$  ( $c = 0.04$  M), izračunate su primenom diferencijalne izokonverzije metode, detaljno

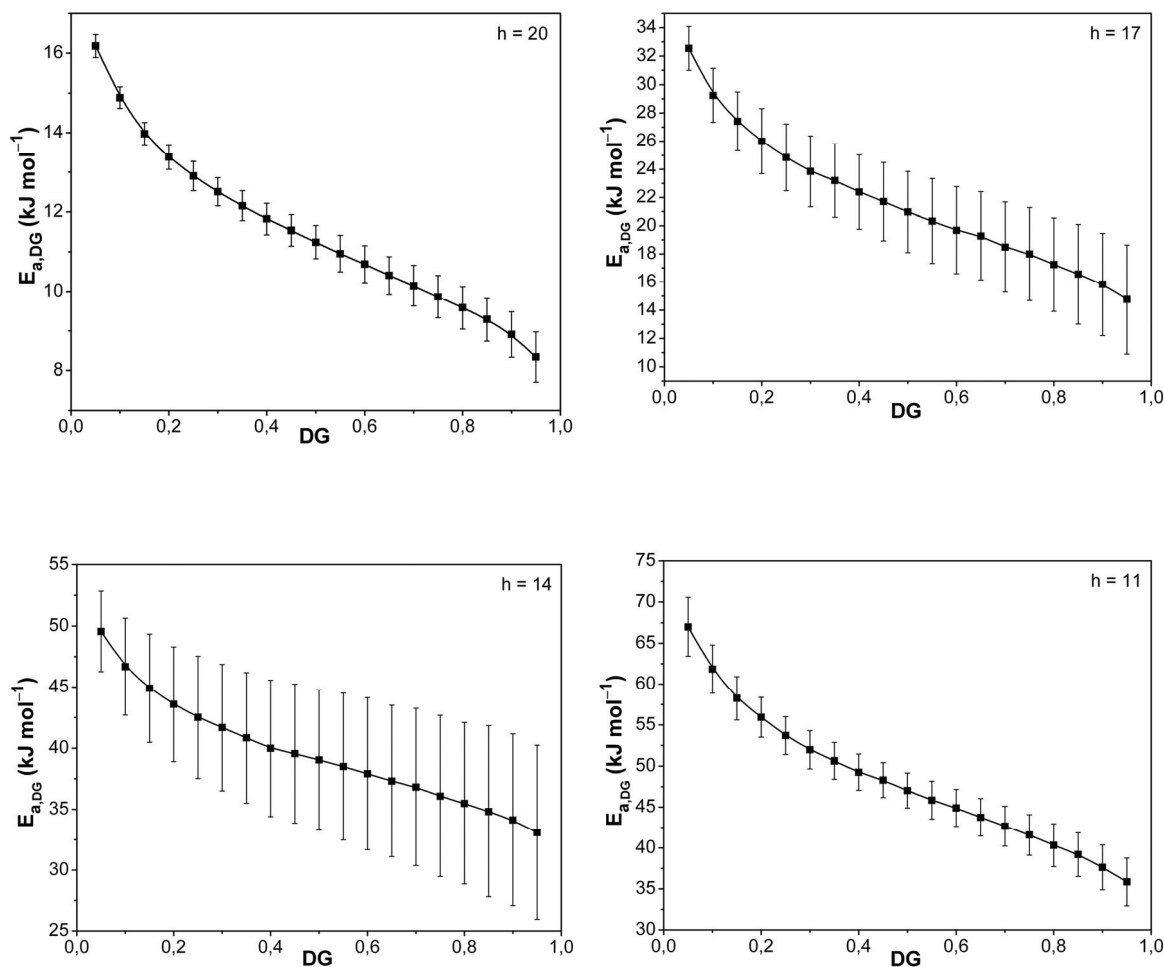
opisane u poglavlju 3.5. Naime, funkcionalne zavisnosti  $\ln v_{DG,Ti} = f(1/T)$  za različite stepene rasta (DG), gde je  $T$  temperatura, a  $v_{DG,Ti}$  izotermna brzina rasta na određenom stepenu rasta, su pravolinijske. Na osnovu nagiba ovih pravih i njihovih odsečaka na  $y$ -osi vrednosti kinetičkih parametara ( $E_{a,DG}$  i  $\ln A_{DG}$ , respektivno) mogu se odrediti za svaku pojedinačnu vrednost stepena rasta. Na Slici 4.15., za  $h = 20$  prikazane su zavisnosti  $\ln v_{DG,Ti} = f(1/T)$ , dobijene na različitim vrednostima stepena TOAC rasta, u intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ .



**Slika 4.15.** Zavisnosti  $\ln v_{DG,Ti} = f(1/T)$ , dobijene pri  $h = 20$ , za različite vrednosti stepena rasta TOAC, u intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$  [176].

Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 4.15., može se konstatovati da zaista postoje linearne zavisnosti između  $\ln v_{DG,Ti}$  i inverzne vrednosti apsolutne temperature ( $1/T$ ) za sve stepene rasta u okviru intervala posmatranja ( $0.05 \leq DG \leq 0.95$ ). Svaka izokonverzionna linija za odabranu fiksnu vrednost stepena rasta ima visoku vrednost linearnog koeficijenta korelacije ( $R$ ) (u svim slučajevima  $R \geq 0.992$ ). Opisani postupak određivanja vrednosti kinetičkih parametara ( $E_{a,DG}$  i  $\ln A_{DG}$ ), za pojedinačne vrednosti stepena rasta u intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ , sproveden je za sve ispitivane vrednosti

molskog odnosa hidrolize ( $h = 11, 14, 17$  i  $20$ ). Na Slici 4.16. prikazane su promene  $E_{a,DG}$  sa stepenom rasta TOAC za svaku vrednost  $h$  pojedinačno. Svaka tačka na krivama zavisnosti  $E_{a,DG} = f(DG)$  izračunata je pomoću nagiba gore pomenute linearne zavisnosti  $\ln v_{DG,Ti} = f(1/T)$  za različitu vrednost DG, u okviru određenih granica greške, koje su naznačene stubićima.



**Slika 4.16.** Zavisnost energije aktivacije  $E_{a,DG}$ , izračunate pomoću diferencijalne izokonverzione metode (jednačina (3.10)) od stepena rasta TOAC, za  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ .

Primećuje se da su energije aktivacije  $E_{a,DG}$  složene funkcije stepena rasta. Složeni oblik promene  $E_{a,DG}$  sa DG neposredni je dokaz kompleksnosti kinetičkog modela rasta TOAC. Na krivama zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG jasno se uočavaju tri karakteristična oblika promene  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti stepena rasta. Na različitim molskim odnosima

hidrolize ( $h$ ) promene  $E_{a,DG}$  sa porastom DG u posmatranom intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ , su sledeće:

1) Za  $h = 20$ :

Pri  $DG \leq 0.30$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom DG i to sa vrednosti od  $16.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.30 \leq DG \leq 0.65$  povećanje DG dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $DG \geq 0.65$ , povećanje DG ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $8.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [176].

2) Za  $h = 17$ :

Pri  $DG \leq 0.30$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom DG i to sa vrednosti od  $32.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $23.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.30 \leq DG \leq 0.70$  povećanje DG dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $23.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $18.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $DG \geq 0.70$ , povećanje DG ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $18.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $14.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

3) Za  $h = 14$ :

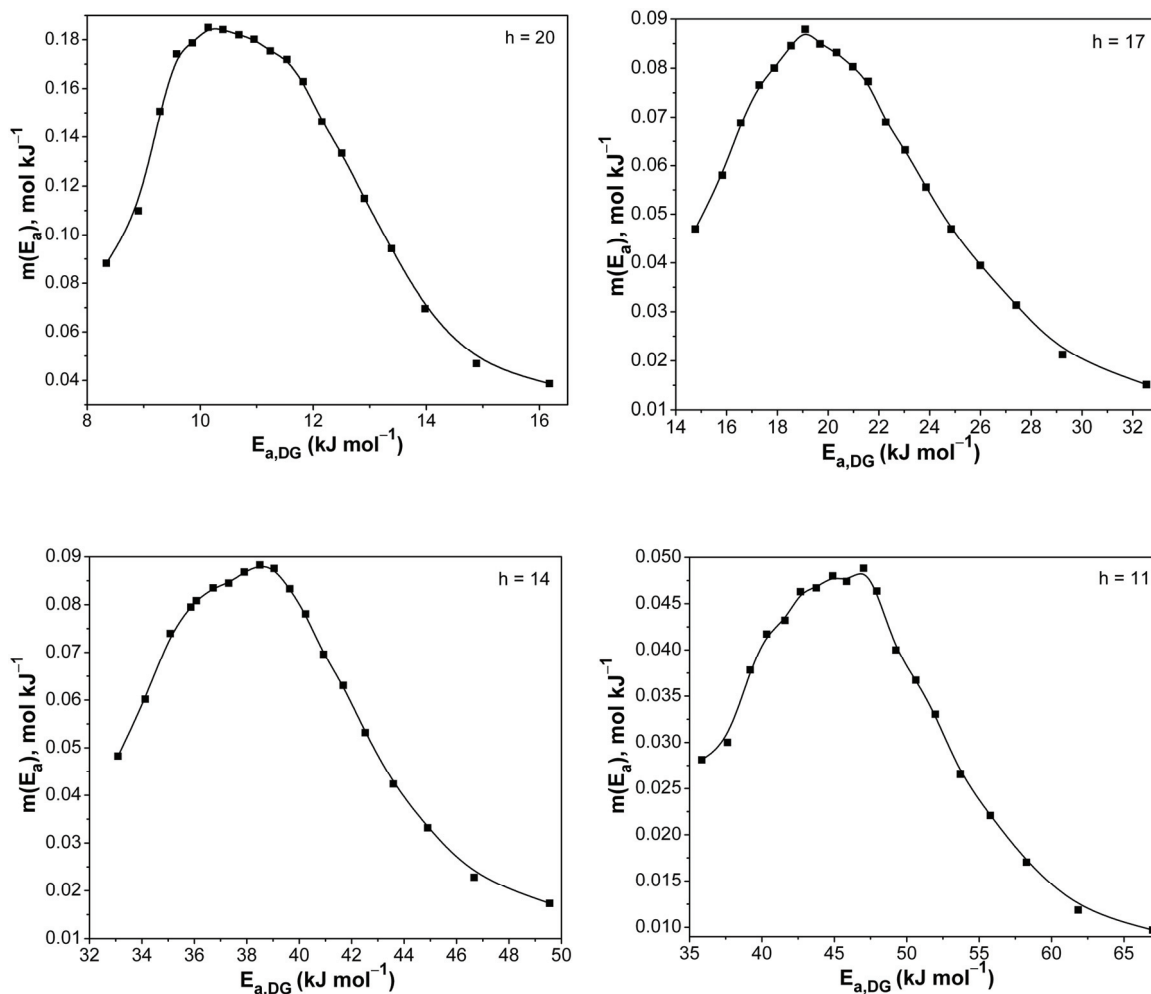
Pri  $DG \leq 0.30$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom DG i to sa vrednosti od  $49.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $41.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.30 \leq DG \leq 0.80$  povećanje DG dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $41.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $35.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $DG \geq 0.80$ , povećanje DG ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $35.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $33.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

4) Za  $h = 11$ :

Pri  $DG \leq 0.30$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom DG i to sa vrednosti od  $67.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $52.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.30 \leq DG \leq 0.85$  povećanje DG dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $52.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $39.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $DG \geq 0.85$ , povećanje DG ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $39.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $35.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Analizom rezultata prikazanih na Slici 4.16. može se konstatovati da vrednosti izračunatih  $E_{a,DG}$ , u okviru posmatranih intervala stepena rasta ( $0.05 \leq DG \leq 0.95$ ), rastu sa opadanjem molskog odnosa hidrolize,  $h$ . Oblik promene  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti stepena rasta je takav da se sa smanjenjem vrednosti  $h$  oblast skoro linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa  $DG$ , proširuje na račun skraćanja trećeg - konveksnog dela složenih  $E_{a,DG} = f(DG)$  krivih. Početne oblasti konkavnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti stepena rasta izdvajaju se uvek u okviru istog intervala promene stepena rasta ( $DG \leq 0.30$ ). Promene oblika krivih zavisnosti prividne energije aktivacije rasta  $E_{a,DG}$  od stepena rasta (prelaz iz konkavnog u linearni oblik i iz linearnog u konveksni), mogu ukazivati na promenu u reakcionom stupnju ispitivanog procesa, ali takođe i na izmenu dominantnog uticaja određenog tipa aktivnih centara na kinetiku rasta TOAC.

Na osnovu prethodno utvrđenih zavisnosti  $E_{a,DG} = f(DG)$ , primenom *Miura*-inog postupka, detaljno opisanog u poglavlju 3.6, određene su temperaturski invarijantne forme,  $m(E_a)$ , funkcija gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije, koje odgovaraju različitim vrednostima molskog odnosa hidrolize. Oblici funkcija  $m(E_a)$ , dobijenih za fiksnu vrednost  $c = 0.04$  M, pri četiri različite vrednosti  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , prikazani su na Slici 4.17.



**Slika 4.17.** Funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC, određene primenom *Miura*-inog postupka, za  $c = 0.04$  M, na različitim vrednostima  $h$ .

Osnovne karakteristike temperaturski invarijantnih funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC (vrednosti prividnih energija aktivacije na maksimumu raspodele ( $E_{a,max}$ ), faktori oblika (*shape factor* - SF), relativne širine na polovini visine ( $r$ -HW) i maksimalne vrednosti funkcija gustine raspodele verovatnoća ( $m(E_a)_{max}$ )), na različitim vrednostima  $h$ , prikazane su u Tabeli 4.15.

**Tabela 4.15.** Osnovne karakteristike temperaturski invarijantnih funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , na različitim molskim odnosima hidrolize ( $h$ ).

$h$	$E_{a,max}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$m(E_a)_{max}$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	Faktor oblika (SF)	$r$ -HW
11	44.6	0.050	0.92	0.51
14	37.5	0.089	0.79	0.56
17	19.1	0.087	0.74	0.52
20	10.2	0.184	0.53	0.50

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.15. utvrđeno je da su funkcije gustine raspodele verovatnoća  $m(E_a)$  u obliku relativno širokog asimetričnog pika nagnute u levo, sa dobro izraženim maksimumima. Vrednosti ( $r$ -HW) ukazuju na to da su dobijene funkcije gustine raspodele verovatnoća za sve četiri vrednosti  $h$  široke pošto je  $r$ -HW > 0.1 (poglavlje 3.6.1). Na osnovu vrednosti faktora oblika SF = 0.92 – 0.74 evidentno je da su funkcije gustine raspodele verovatnoća  $m(E_a)$  pri  $h = 11, 14$  i  $17$  nagnute u levo sa kratkim desnim „repom“, dok je na  $h = 20$  funkcija  $m(E_a)$  jako nagnuta u levo i odlikuje se dugim desnim „repom“ raspodele sa vrednošću faktora oblika SF = 0.53  $\ll$  1. Sa porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) najverovatnije vrednosti energije aktivacije ( $E_{a,max}$ ) i faktori oblika (SF) opadaju, dok intenziteti funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije  $m(E_a)_{max}$  rastu. Utvrđene promene veličina  $E_{a,max}$  i  $m(E_a)_{max}$  sa molskim odnosom hidrolize, prikazane u Tabeli 4.15., u saglasnosti su sa činjenicom da pri većim vrednostima molskog odnosa hidrolize treba očekivati niže vrednosti prividnih energija aktivacije rasta TOAC na maksimumu raspodele,  $E_{a,max}$ , i više vrednosti njihovih verovatnoća egzistencije,  $m(E_a)_{max}$ . Naime, energetska barijera reakcije povezivanja nukleusa sa nukleusom mehanizmom kondenzacione polimerizacije, po pretpostavljenom kinetičkom modelu rasta, povezana je sa procesom formiranja aktivacionog kompleksa, nastalog u pomenutim reakcijama. Pošto je na višim vrednostima  $h$ , pri  $c = \text{const.}$ , utvrđeno sniženje ove energetske barijere kao posledica olakšanog otpuštanja molekula  $n$ -propanola sa formiranog aktivacionog kompleksa, promene veličina  $E_{a,max}$  i  $m(E_a)_{max}$  sa porastom  $h$  su u skladu sa očekivanim.

U cilju ispitivanja uticaja različitih vrednosti  $h$  na vrednost parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja  $\beta$  i  $\eta$ , primenjena je linearna



regresiona metoda. Tačnije, iz nagiba i odsečaka na koordinatnim osama linearne izotermne zavisnosti  $\ln[-\ln(1-DG)]$  od  $\ln t$  date jednačinom (4.11), određene su vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$  na svim ispitivanim temperaturama, za sve vrednosti molskog odnosa hidrolize pojedinačno ( $h = 11, 14, 17$  i  $20$ ). U Tabeli 4.16., za  $c = 0.04$  M, i  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , prikazane su temperaturske promene vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$ , sa odgovarajućim vrednostima kvadrata linearnog koeficijenta korelacije ( $R^2$ ), u opsegu promene vrednosti stepena rasta  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ .

**Tabela 4.16.** Temperaturske promene parametara  $\beta$  i  $\eta$ , sa odgovarajućim vrednostima statističkih parametara  $R^2$ , dobijene linearnom regresionom metodom za  $c = 0.04$  M i  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ , u opsegu promene stepena rasta  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ .

$h$	20			17			14			11		
$T/K$	$\beta$	$\eta/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$\beta$	$\eta/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$\beta$	$\eta/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$\beta$	$\eta/\text{min}^{-1}$	$R^2$
298	3.36	36.96	0.986	3.37	57.70	0.986	3.61	80.46	0.983	3.91	52.54	0.980
303	3.30	36.18	0.986	3.28	52.65	0.987	3.55	61.98	0.984	3.81	53.46	0.981
308	3.23	35.82	0.987	3.13	50.14	0.988	3.48	48.25	0.984	3.37	81.74	0.985
318	3.05	36.71	0.989	2.75	55.16	0.992	2.97	58.01	0.989	2.71	80.14	0.992
<b><math>\Delta DG</math></b>	0.05–0.95			0.05–0.95			0.05–0.95			0.05–0.95		

Na svim ispitivanim vrednostima molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) interval promene stepena rasta je izuzetno širok,  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ , i ne menja se sa promenom  $T$ . Stepem usklađenosti eksperimentalnih rezultata sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća meren sa  $R^2$ , isto tako je izuzetno dobar  $R^2 \geq 0.98$ , i na datoj vrednosti  $h$  se malo menja, tačnije raste sa porastom  $T$ .

Kao što se može primetiti iz Tabele 4.16., sa porastom temperature, na svim ispitivanim vrednostima  $h$ , vrednosti parametara oblika ( $\beta$ ) *Weibull*-ovih funkcija raspodele verovatnoća vremena formiranja opadaju. Vrednosti skalarnih parametara ( $\eta$ ) pri vrednostima  $h = 14 - 20$  najpre opadaju sa porastom temperature od 298 do 308 K, a zatim rastu sa daljim porastom temperature od 308 do 318 K, dok je za  $h = 11$  porast temperature od 298 do 318 K praćen povećanjem vrednosti skalarnog parametra ( $\eta$ ).

Matematičkom analizom eksperimentalnih podataka utvrđeno je da se funkcionalne zavisnosti između parametara *Weibull*-ovih funkcija raspodele verovatnoća vremena formiranja i temperature, na različitim molskim odnosima hidrolize, mogu predstaviti sledećim relacijama:

$$\beta_T = a^* + b^*T \quad (4.49)$$

$$\eta_T = c^* + d^*T + e^*T^2 \quad (4.50)$$

gde su  $a^*$ ,  $b^*(K^{-1})$ ,  $c^*(\text{min})$ ,  $d^*(\text{min } K^{-1})$  i  $e^*(\text{min } K^{-2})$  odgovarajuće numeričke konstante, neophodne za opisivanje funkcionalne veze između parametara raspodele i temperature. Konstanta  $a^*$  nema dimenzije kao ni parametar oblika  $\beta$ . Konstanta  $b^*$  ima dimenzije recipročne apsolutne temperature ( $K^{-1}$ ),  $c^*$  ima dimenzije skalarnog parametra  $\eta$  (min), konstanta  $d^*$  ima dimenzije ( $\text{min } K^{-1}$ ) i, na kraju, konstanta  $e^*$  ima dimenzije ( $\text{min } K^{-2}$ ).

Primećuje se da parametri oblika ( $\beta$ ) *Weibull*-ovih funkcija raspodele verovatnoća vremena formiranja ispoljavaju linearnu zavisnost od temperature za sve četiri vrednosti  $h$ , dok su zavisnosti skalarnih parametara ( $\eta$ ) od temperature polinomi drugog stepena. Vrednosti numeričkih konstanti funkcionalnih zavisnosti  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$ , na različitim vrednostima  $h$ , prikazane su u Tabeli 4.17.

**Tabela 4.17.** Numeričke konstante funkcionalnih zavisnosti  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$ , na različitim molskim odnosima hidrolize.

$h$	$a^*$	$b^*(K^{-1})$	$c^*(\text{min})$	$d^*(\text{min } K^{-1})$	$e^*(\text{min } K^{-2})$
11	22.802	-0.063	49406.585	-328.683	0.547
14	13.411	-0.033	19324.840	-124.000	0.199
17	12.861	-0.032	5953.338	-38.200	0.062
20	8.038	-0.016	987.663	-6.168	0.010

Na osnovu podataka prikazanih u Tabeli 4.17. može se zaključiti da apsolutne vrednosti numeričkih konstanti za obe funkcionalne zavisnosti  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$  rastu sa opadanjem vrednosti molskog odnosa hidrolize.

Relacije (4.49) i (4.50) predstavljaju polazne jednačine u opisanom daljem postupku kojim su određene izotermne forme funkcija gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta TOAC, na različitim vrednostima  $h$ .

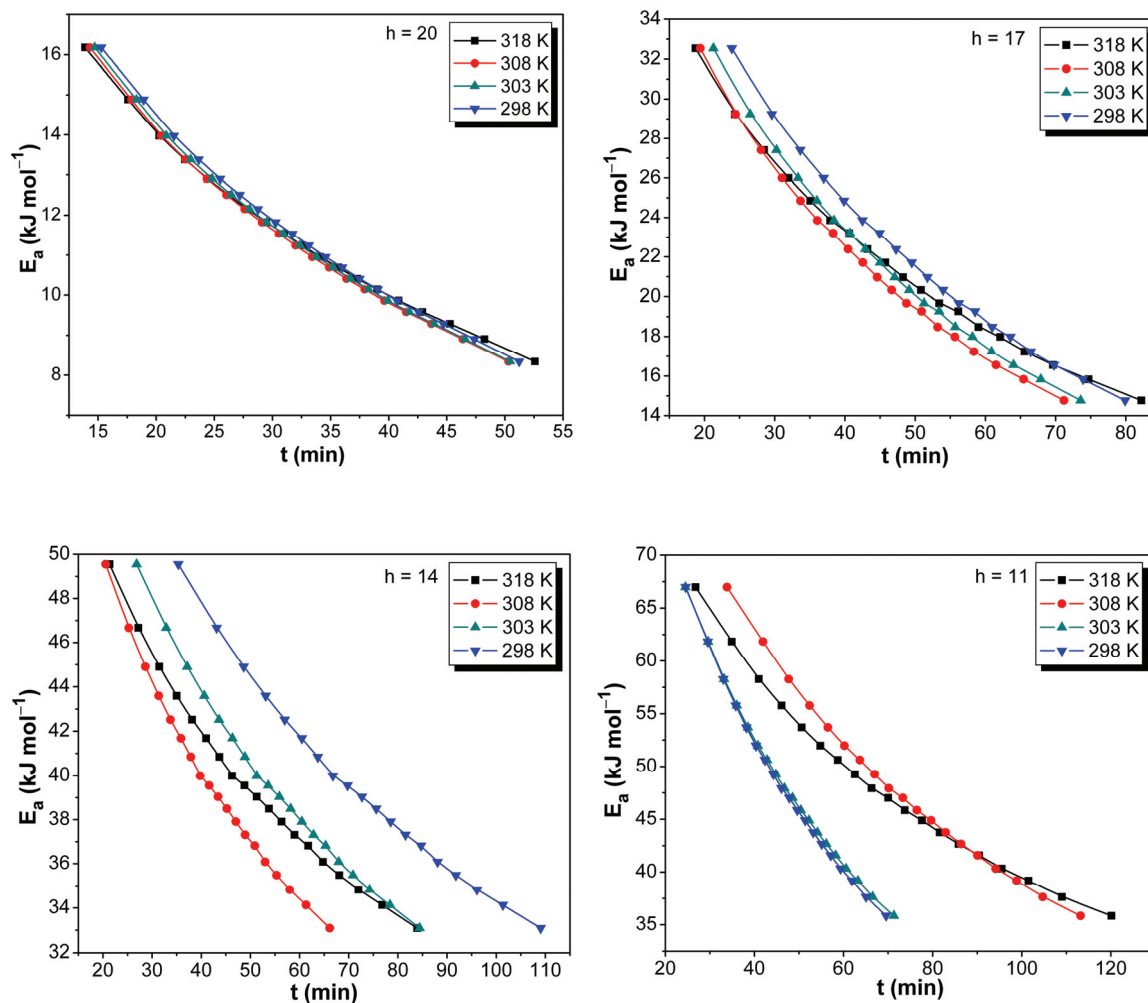
#### 4.3.3 *Izotermne promene vremena rasta TOAC sa energijom aktivacije rasta na različitim vrednostima molskog odnosa hidrolize*

Polazeći od prethodno određenih temperaturnih zavisnosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$ , pri 0.04 M i  $h = 11, 14, 17$  i 20, postupkom opisanim u poglavlju (4.2.3), temperaturni invarijantne zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG na različitim vrednostima  $h$ , pretvorene su u izotermne zavisnosti  $E_a$  od vremena rasta ( $t$ ). Zatim su izotermna vremena rasta TOAC izražena u funkciji energije aktivacije rasta  $E_a$ , da bi se pomoću njih, kao i uz poznavanje polazne funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena,  $p(t)$  (jednačina (4.15)), izračunali izotermni oblici funkcija gustine raspodele verovatnoća  $E_a$  rasta, koji odgovaraju različitim vrednostima  $h$ . Na Slici 4.18. prikazane su izračunate izotermne vremenske promene energije aktivacije rasta TOAC, pri  $c = 0.04$  M i  $h = 11, 14, 17$  i 20.

Izotermne krive zavisnosti  $E_a$  od  $t$  su sličnog oblika i ukazuju da  $E_a$  rasta TOAC zaista opada sa porastom vremena rasta. Izotermne promene vremena rasta sa  $E_a$  mogu se opisati jednačinom:

$$t = \psi(E_a) = \tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi \quad (4.51)$$

gde su  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  odgovarajući koeficijenti. Koeficijenti  $\tau$  i  $\phi$  imaju dimenzije vremena, dok koeficijent  $\varepsilon$  ima dimenzije mol  $\text{kJ}^{-1}$ . Takođe, koeficijenti  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  predstavljaju numeričke konstante, dok koeficijent  $\varepsilon$  ima smisao korekcionog člana na vrednost prividne energije aktivacije za rast TOAC. U Tabeli 4.18. prikazane su temperaturne promene koeficijenata  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  gore pomenute funkcionalne zavisnosti, za rast TOAC na  $c = 0.04$  M i  $h = 11, 14, 17$  i 20.



Slika 4.18. Izotermne vremenske promene  $E_a$  rasta TOAC, za  $c = 0.04$  M i  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ .

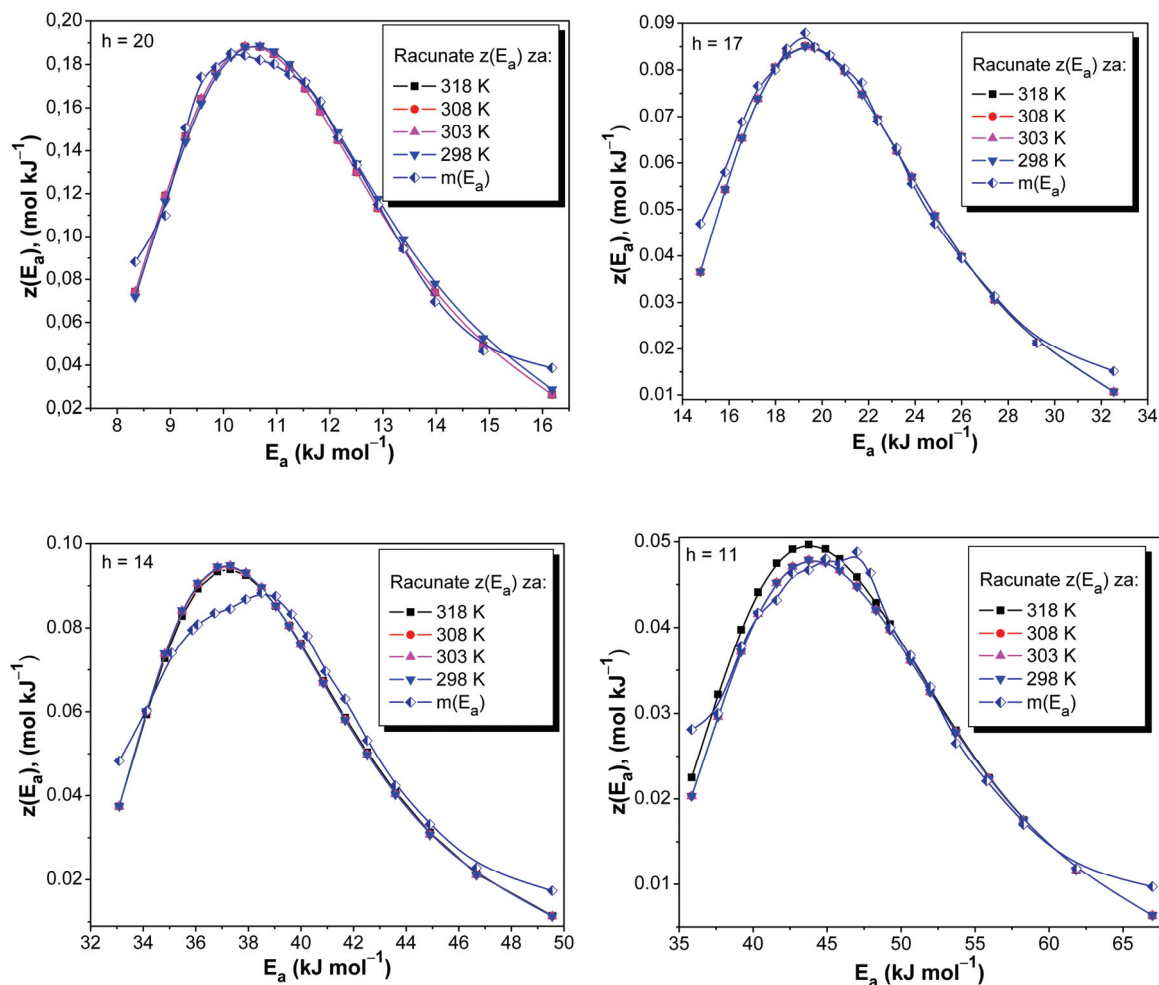
Može se primetiti da apsolutne vrednosti koeficijenta  $\tau$  za  $h = 11, 17$  i  $20$  rastu sa porastom temperature, dok na  $h = 14$  najpre opadaju sa porastom temperature od  $298$  do  $308$  K, a zatim rastu sa daljim porastom temperature od  $308$  do  $318$  K. Apsolutne vrednosti koeficijenta  $\varepsilon$ , na svim ispitivanim vrednostima  $h$ , rastu sa porastom temperature, dok u slučaju koeficijenta  $\phi$  potpuno suprotno koeficijentima  $\tau$  i  $\varepsilon$  - apsolutne vrednosti  $\phi$  za sve vrednosti  $h$  uglavnom i sa manjim fluktuacijama imaju trend opadanja sa porastom temperature.

**Tabela 4.18.** Uticaj molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) na vrednosti koeficijenata  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  funkcionalne zavisnosti  $t = \psi(E_a)$ , za rast TOAC na  $c = 0.04$  M.

$h$	$T$ (K)	$\tau$ (min)	$\varepsilon$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	$\phi$ (min)
20	298	180 ± 2	-0.147 ± 0.002	-6.8 ± 0.1
	303	181 ± 2	-0.150 ± 0.002	-6.7 ± 0.1
	308	186 ± 2	-0.153 ± 0.002	-6.5 ± 0.1
	318	209 ± 3	-0.162 ± 0.002	-6.16 ± 0.09
17	298	222 ± 3	-0.072 ± 0.002	3 ± 1
	303	210 ± 3	-0.074 ± 0.002	2 ± 1
	308	214 ± 4	-0.077 ± 0.002	2 ± 1
	318	290 ± 6	-0.088 ± 0.002	2 ± 1
14	298	1700 ± 200	-0.087 ± 0.005	15 ± 3
	303	1400 ± 200	-0.088 ± 0.005	11 ± 2
	308	1100 ± 200	-0.089 ± 0.005	8 ± 2
	318	2000 ± 300	-0.099 ± 0.004	8 ± 2
11	298	232 ± 3	-0.0343 ± 0.0007	1.6 ± 0.9
	303	245 ± 4	-0.0352 ± 0.0007	1.6 ± 0.9
	308	459 ± 8	-0.0397 ± 0.0008	2 ± 1
	318	690 ± 10	-0.0493 ± 0.0008	2 ± 1

#### 4.3.4 Izotermne forme funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta na različitim vrednostima molskog odnosa hidrolize

Polazeći od poznatog oblika funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena -  $p(t)$  (jednačina (4.15)), i utvrđenih izotermnih zavisnosti vremena rasta od  $E_a$  (jednačina (4.51)), na način izložen u poglavlju 4.2.4, primenom jednačine (4.41), izračunate su izotermne forme funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC, pri 0.04 M i  $h = 11, 14, 17$  i 20. Na Slici 4.19., linijama u različitim bojama, prikazane su funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , izračunate pomoću jednačine (4.41), za  $c = 0.04$  M, pri različitim vrednostima  $h$ . Zajedno sa funkcijama  $z(E_a)$ , za sve ispitivane vrednosti  $h$ , predstavljene su i odgovarajuće eksperimentalne krive,  $m(E_a)$ , izračunate primenom *Miura*-inog postupka.



**Slika 4.19.** Oblik funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , izračunatih pomoću jednačine (4.41), za  $c = 0.04$  M i  $h = 11, 14, 17$  i  $20$ . Zajedno sa funkcijama  $z(E_a)$  predstavljene su i funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta,  $m(E_a)$ , izračunate primenom *Miura*-inog postupka za svako  $h$  pojedinačno.

Može se primetiti da su na svakoj pojedinačno ispitivanoj vrednosti  $h$ , za sve četiri posmatrane temperature, izračunate funkcije gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije rasta,  $z(E_a)$ , gotovo identične po svom obliku, tj. praktično nezavisne od temperature ( $T$ ), i karakterišu se zajedničkim vrednostima parametara raspodele, koje su prikazane u Tabeli 4.19.

**Tabela 4.19.** Uticaj promene vrednosti  $h$  pri  $c = 0.04$  M na osnovne karakteristike funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , izračunatih pomoću jednačine (4.41).

$h$	$E_{a,\max}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$z(E_a)_{\max}$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	Faktor oblika (SF)	$r$ -HW
11	44.0	0.049	0.71	0.55
14	37.2	0.095	0.67	0.52
17	19.4	0.085	0.71	0.54
20	10.5	0.188	0.66	0.56

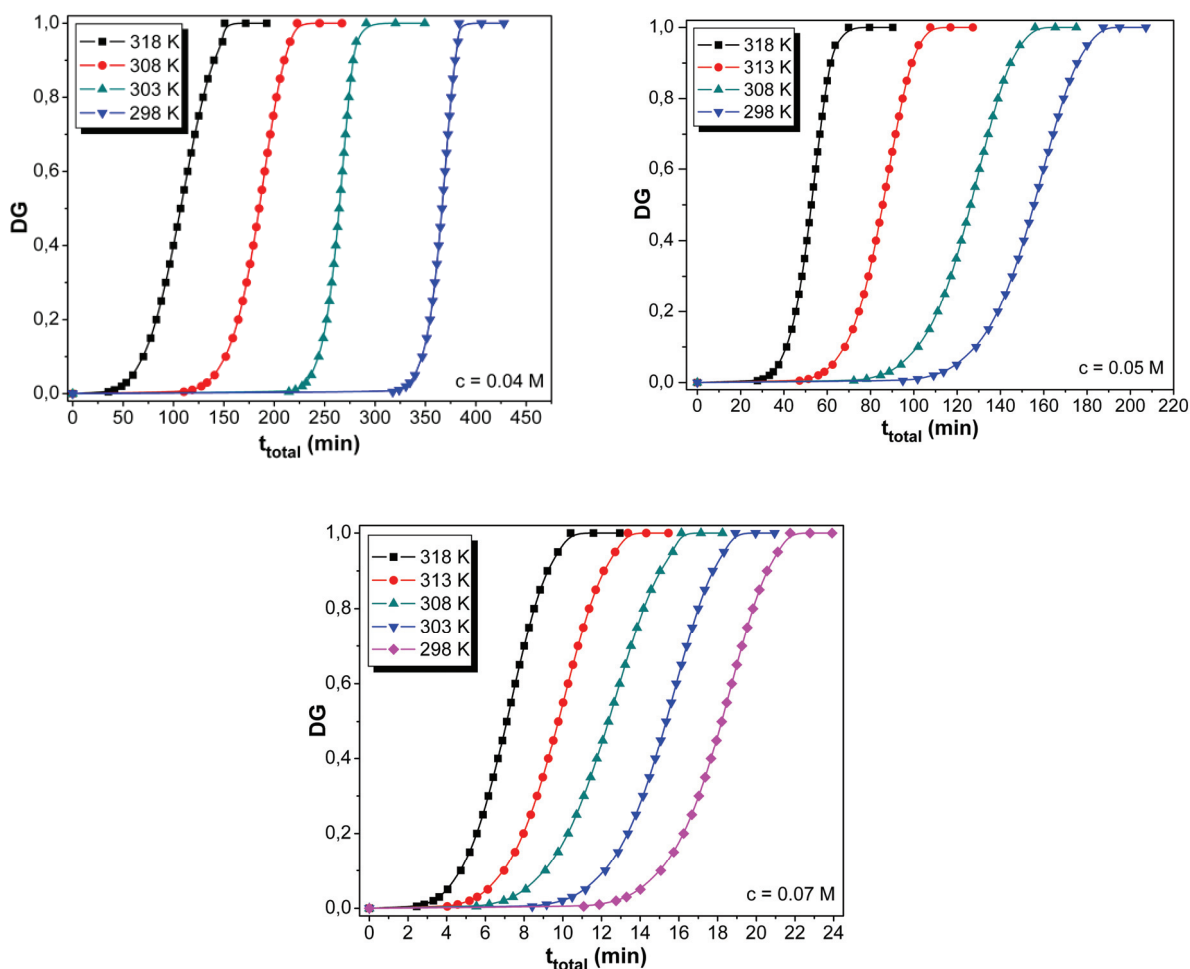
Izotermne krive  $z(E_a)$  su u obliku relativno širokih asimetričnih pikova nagnutih ulevo, sa dobro izraženim maksimumima. Sa porastom vrednosti  $h$  najverovatnije vrednosti energije aktivacije ( $E_{a,\max}$ ) opadaju, dok intenziteti funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije  $z(E_a)_{\max}$  rastu. Vrednosti ( $r$ -HW) ukazuju na to da su izračunate funkcije gustine raspodele verovatnoća  $z(E_a)$  za sve četiri vrednosti  $h$  široke, pošto je u sva četiri slučaja  $r$ -HW > 0.1. Na osnovu vrednosti faktora oblika, koje su u intervalu SF = 0.66 – 0.71, utvrđeno je da su izračunate funkcije gustine raspodele verovatnoća nagnute u levo i odlikuju se kratkim desnim „repom“ raspodele. Najverovatnije vrednosti energija aktivacije  $E_{a,\max} = 10.2$  kJ mol<sup>-1</sup>, 19.1 kJ mol<sup>-1</sup>, 37.5 kJ mol<sup>-1</sup> i 44.6 kJ mol<sup>-1</sup> na eksperimentalnim krivama,  $m(E_a)$ , izračunatim primenom *Miura*-inog postupka za različite vrednosti  $h$ , slažu se sa vrednostima  $E_{a,\max}$ , izračunatim za funkcije  $z(E_a)$  na istim tim vrednostima  $h$  (vidi Tabelu 4.15.), što dodatno potvrđuje prvobitno pretpostavljenu energetska heterogenost procesa rasta TOAC.

Utvrđene promene proračunatih veličina  $E_{a,\max}$  i  $z(E_a)_{\max}$  sa promenom vrednosti molskog odnosa hidrolize, kao i u slučaju eksperimentalnih krivih,  $m(E_a)$ , u saglasnosti su sa činjenicom da pri većim vrednostima molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) treba očekivati niže vrednosti prividnih energija aktivacije rasta TOAC na maksimumu raspodele,  $E_{a,\max}$  i više vrednosti njihovih verovatnoća egzistencije.

## 4.4 Uticaj molarne koncentracije TTIP-a na kinetiku rasta TOAC

### 4.4.1 Kinetičko opisivanje formiranja i rasta TOAC za različite vrednosti molarne koncentracije TTIP-a

Predmet ovog poglavlja je proučavanje uticaja različitih vrednosti molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) na formiranje i rast TOAC, pri konstantnoj vrednosti molskog odnosa hidrolize. Na Slici 4.20. prikazane su izotermne kinetičke krive formiranja i rasta TOAC, dobijene za fiksnu vrednost molskog odnosa hidrolize  $h = 11$ , na tri različite molarne koncentracije TTIP-a  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M. Za svaku od tri različite vrednosti  $c$  izvršena je serija merenja na različitim vrednostima temperature u opsegu 298 – 318 K.



**Slika 4.20.** Izotermne krive rasta TOAC za fiksnu vrednost  $h = 11$ , i tri različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, dobijene pri promeni temperature.



Izotermne kinetičke krive formiranja i rasta TOAC su identičnog - sigmoidalnog oblika pri svim ispitivanim reakcionim uslovima. Ako posmatramo oblik promene kinetičkih krivih formiranja i rasta TOAC sa porastom vremena trajanja procesa, jasno je da, na svim ispitivanim temperaturama, za datu vrednost  $c$ , ovaj oblik ukazuje na postojanje tri dobro razdvojena stadijuma formiranja TOAC, koji su identifikovani kao nukleacija, rast formiranih TOAC nukleusa i taloženje.

Uticaj molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) i eksperimentalne temperature ( $T$ ) na vreme trajanja indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), pri konstantnoj vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h = 11$ ), prikazan je u Tabeli 4.20.

**Tabela 4.20.** Uticaj reakcionih parametara  $c$  i  $T$  na vreme trajanja indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), pri  $h = 11$ .

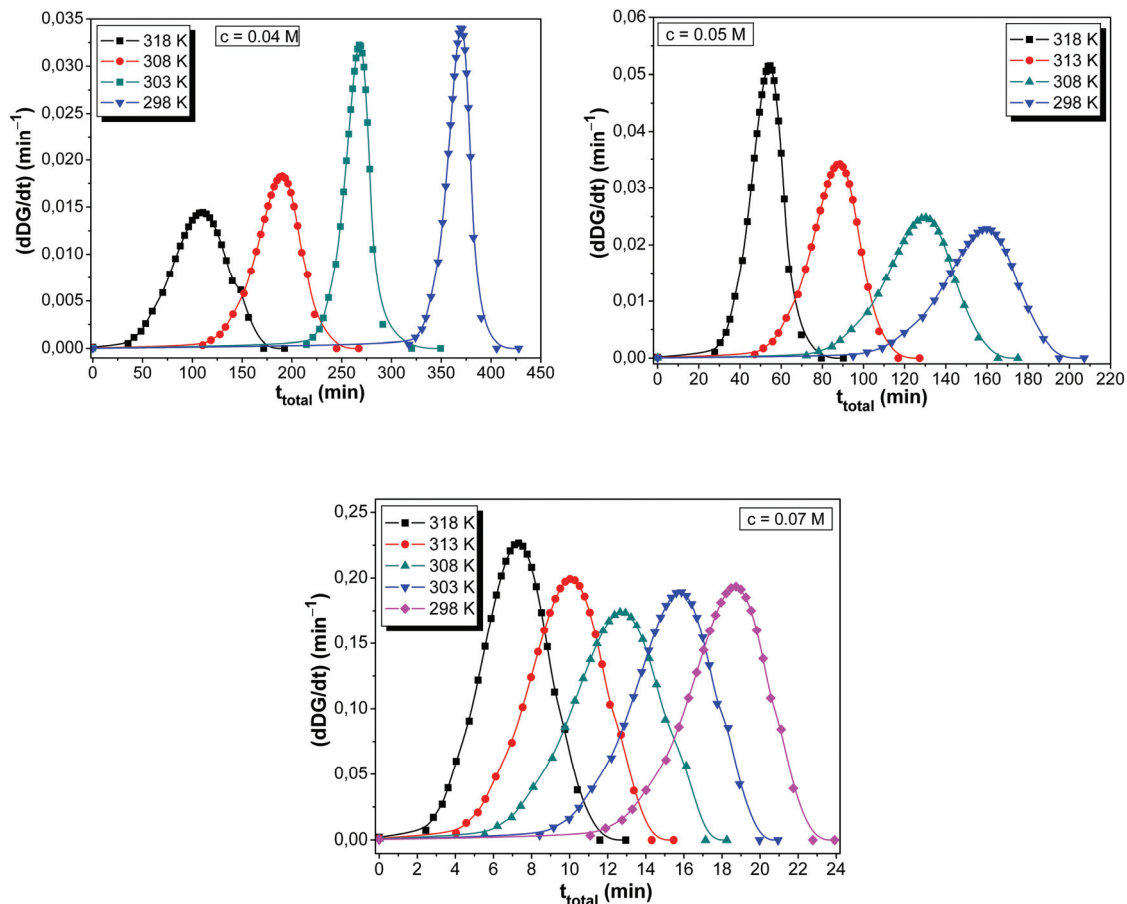
	$t_{ind}$ (min)				
$T$ (K)	318	313	308	303	298
$c$ (M)					
0.04	35.5	–	110.3	214.6	317.5
0.05	27.8	47.2	72.3	–	94.9
0.07	2.4	4.0	5.5	8.4	11.1

Dobijeni rezultati u Tabeli 4.20. ukazuju na činjenicu da se vreme trajanja indukcionog perioda skraćuje sa porastom vrednosti  $c$  pri  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$  S druge strane, polazeći od pretpostavke da je brzina nukleacije ( $v_n$ ) obrnuto proporcionalna trajanju indukcionog perioda ( $t_{ind}$ ), konstatovano je da se brzina nukleacije povećava sa porastom vrednosti  $c$ , takođe za  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$

Odgovarajuće izotermne krive brzina procesa formiranja i rasta TOAC, za fiksnu vrednost  $h = 11$ , a različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, prikazane su na Slici 4.21.

Na svim ispitivanim vrednostima  $c$ , sa opadanjem temperature dolazi do pomeranja maksimuma izotermnih krivih brzina ka dužim vremenima trajanja procesa, pri čemu je ovo pomeranje najizraženije pri najmanjoj vrednosti molarne koncentracije  $\text{Ti(OPr}^t)_4$   $c = 0.04$  M. Intenziteti izotermnih brzina procesa na svim ispitivanim temperaturama

znatno rastu sa porastom vrednosti  $c$ , što je u skladu sa očekivanjima. Krive brzina po svom obliku odgovaraju normalnoj (*Gauss-ovoj*) raspodeli, sa izraženom asimetrijom u desno prema koordinatnom početku.

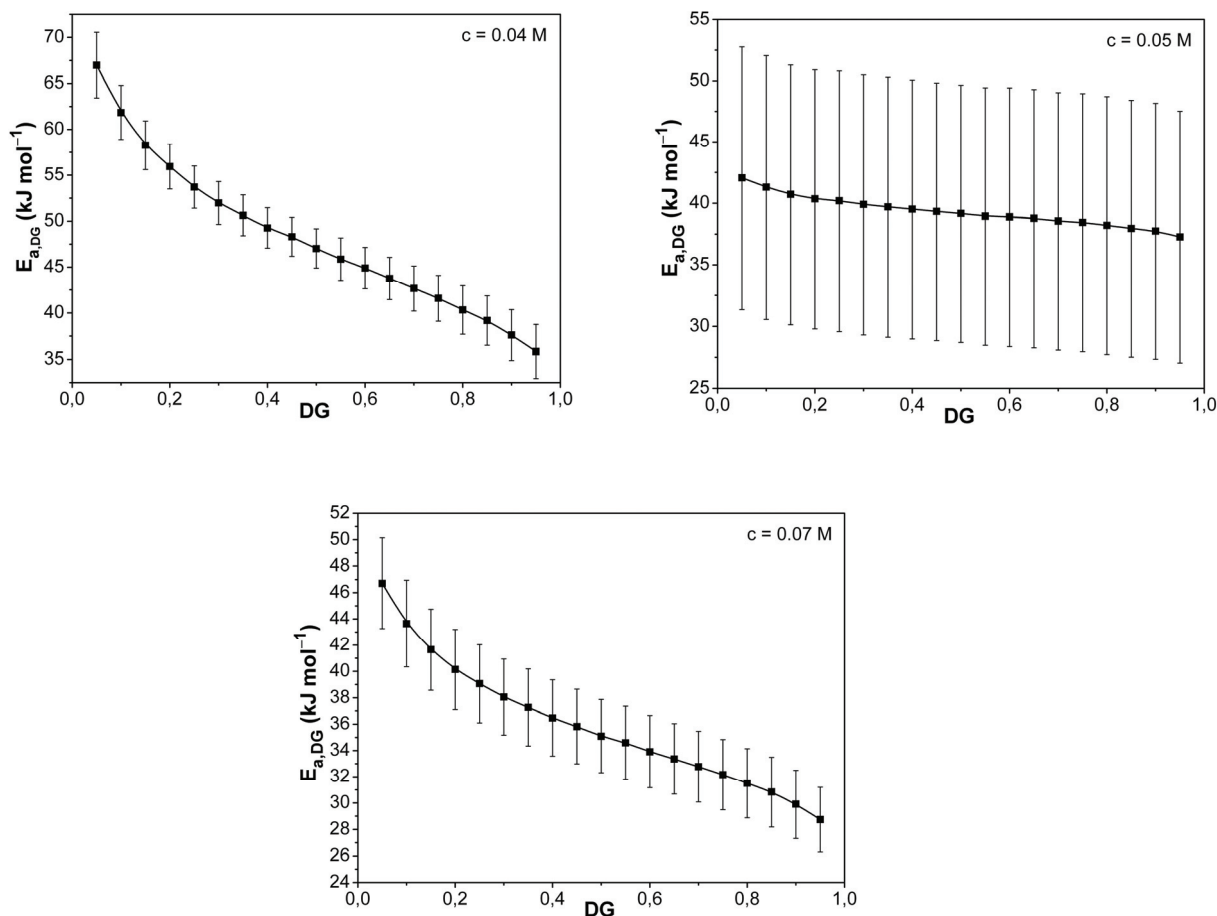


**Slika 4.21.** Izotermne krive brzina procesa formiranja i rasta TOAC, za  $h = 11$  i  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07 \text{ M}$ , dobijene pri promeni temperature.

#### 4.4.2 Uticaj molarne koncentracije TTIP-a na vrednost energije aktivacije rasta TOAC pri različitim stepenima rasta

U cilju ispitivanja kinetičke kompleksnosti procesa rasta TOAC na različitim molarnim koncentracijama TTIP-a, i fiksnoj vrednosti molskog odnosa hidrolize, primenjena je diferencijalna izokonverzionna metoda u izotermnim eksperimentalnim uslovima (poglavlje 3.5). Na osnovu nagiba pravih  $\ln v_{DG, Ti} = f(1/T)$  i njihovih odsečaka na y-osi, vrednosti kinetičkih parametara ( $E_{a, DG}$  i  $\ln A_{DG}$ , respektivno) određivane su za svaku pojedinačnu vrednost stepena rasta u intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ . Postupak je

sproveden za sve ispitivane vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, pri  $h = 11$ . Na Slici 4.22. prikazane su promene  $E_{a,DG}$  sa promenom stepena rasta TOAC u intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ , za  $h = 11$ , na svakoj od tri ispitivane vrednosti  $c$  pojedinačno. Sve tačke na krivama zavisnosti  $E_{a,DG} = f(DG)$  izračunate su u okviru određenih granica greške, koje su naznačene stubićima.



**Slika 4.22.** Zavisnost energije aktivacije  $E_{a,DG}$ , izračunate pomoću diferencijalne izokonverzione metode (jednačina (3.10)) od stepena rasta TOAC ( $DG$ ), za različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M i fiksnu vrednost  $h = 11$ .

Primećuje se da su  $E_{a,DG}$  složene funkcija stepena rasta. Složeni oblik promene  $E_{a,DG}$  sa  $DG$  neposredni je dokaz kompleksnosti kinetičkog modela rasta TOAC. Na krivama zavisnosti  $E_{a,DG}$  od  $DG$  jasno se uočavaju tri karakteristična oblika promene  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti stepena rasta. Na različitim molarnim koncentracijama ( $c$ ) promene  $E_{a,DG}$  sa porastom  $DG$  u intervalu  $0.05 \leq DG \leq 0.95$ , su sledeće:

1) Na  $c = 0.04$  M:

Pri  $DG \leq 0.35$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom  $DG$  i to sa vrednosti od  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $50.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.35 \leq DG \leq 0.70$  povećanje  $DG$  dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $50.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $42.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Konačno, pri  $DG \geq 0.70$ , povećanje  $DG$  ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $42.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $35.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

2) Na  $c = 0.05$  M:

Pri  $DG \leq 0.35$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom  $DG$  i to sa vrednosti od  $42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $39.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.35 \leq DG \leq 0.70$  povećanje  $DG$  dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $39.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $DG \geq 0.70$ , povećanje  $DG$  ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $37.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

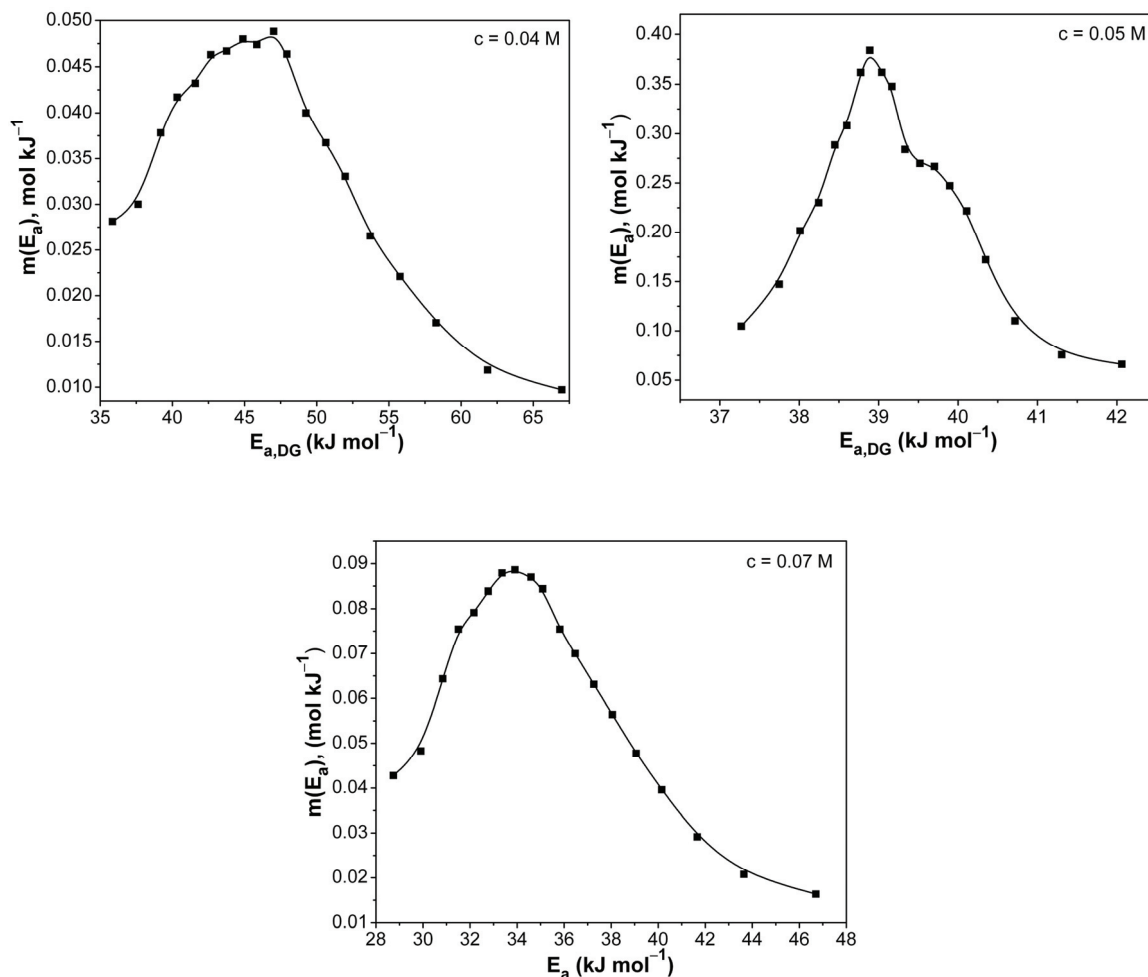
3) Na  $c = 0.07$  M:

Pri  $DG \leq 0.35$  vrednosti  $E_{a,DG}$  konkavno opadaju sa porastom  $DG$  i to sa vrednosti od  $46.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $37.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U oblasti  $0.35 \leq DG \leq 0.70$  povećanje  $DG$  dovodi do gotovo linearnog opadanja  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $37.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost  $32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pri  $DG \geq 0.70$ , povećanje  $DG$  ima za posledicu konveksno opadanje  $E_{a,DG}$  sa vrednosti  $32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  na vrednost približno  $28.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Analizom dobijenih rezultata može se konstatovati da vrednosti izračunate prividne energije aktivacije rasta TOAC, pri različitim stepenima rasta,  $E_{a,DG}$ , opadaju sa porastom vrednosti molarne koncentracije TTIP-a  $c$ . Takođe, porast vrednosti  $c$  ne utiče na oblik promene  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti stepena rasta: tri karakteristične oblasti promene  $E_{a,DG}$  sa stepenom rasta (oblast konkavnog, linearnog i konveksnog opadanja  $E_{a,DG}$ ) izdvajaju se uvek u okviru istog intervala promene  $DG$  ( $0.35 \leq DG \leq 0.70$ ). Prelazi iz konkavnog u linearni i iz linearnog u konveksni oblik utvrđenih zavisnosti  $E_{a,DG} = E_{a,DG}(DG)$  ukazuju na moguće izmene u reakcionom stupnju ispitivanog procesa.

Složene promene  $E_{a,DG}$  sa DG na ispitivanim vrednostima  $c$  još jednom potvrđuju kompleksnu kinetičku prirodu izotermne nukleacije i rasta TOAC, koju generalno definišu tri različita kinetička stupnja, sudeći po jasno izdvojenim oblicima promene  $E_{a,DG}$  sa porastom vrednosti DG.

Na osnovu prethodno utvrđenih zavisnosti  $E_{a,DG} = f(DG)$ , primenom *Miura*-inog postupka (poglavlje 3.6), određene su temperaturnski invarijantne forme -  $m(E_a)$  funkcija gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije, koje odgovaraju različitim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a. Oblici funkcija  $m(E_a)$ , dobijenih za tri različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, pri konstantnom molskom odnosu hidrolize  $h = 11$ , prikazani su na Slici 4.23.



**Slika 4.23.** Temperaturnski invarijantne funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC za vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, pri  $h = 11$ .

Osnovne karakteristike temperaturski invarijantnih funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC (vrednosti prividnih energija aktivacije na maksimumu raspodele ( $E_{a,max}$ ), faktori oblika (*shape factor* - SF), relativne širine na polovini visine ( $r$ -HW) i maksimalne vrednosti funkcija gustine raspodele verovatnoća ( $m(E_{a,max})$ ), na različitim vrednostima  $c$ , prikazane su u Tabeli 4.21.

**Tabela 4.21.** Osnovne karakteristike temperaturski invarijantnih funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , na različitim vrednostima  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M i  $h = 11$ .

$c$ (M)	$E_{a,max}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$m(E_{a,max})$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	Faktor oblika (SF)	$r$ -HW
0.04	44.6	0.050	0.92	0.51
0.05	38.9	0.377	0.61	0.41
0.07	33.9	0.088	0.81	0.47

Na osnovu rezultata u Tabeli 4.21. utvrđeno je da su funkcije gustine raspodele verovatnoća  $m(E_a)$  u obliku relativno širokog asimetričnog pika nagnute u levo, sa dobro izraženim maksimumima. Sa porastom molarne koncentracije  $c$  najverovatnije vrednosti energije aktivacije ( $E_{a,max}$ ) opadaju. Utvrđene promene veličina  $E_{a,max}$  i  $m(E_{a,max})$  sa promenom vrednosti  $c$ , prikazane u Tabeli 4.21., u saglasnosti su sa činjenicom da za veću molarnu koncentraciju polazne supstance - Ti(OPr<sup>*i*</sup>)<sub>4</sub>, pri konstantnoj vrednosti  $h$ , treba očekivati niže vrednosti prividnih energija aktivacije rasta TOAC na maksimumu raspodele,  $E_{a,max}$ , i više vrednosti njihovih verovatnoća egzistencije,  $m(E_{a,max})$ . Očekivane promene veličina  $E_{a,max}$  i  $m(E_{a,max})$  sa porastom vrednosti  $c$  posledica su utvrđenog sniženja energetske barijere reakcije polikondenzacije formiranih TOAC nukleusa, po pretpostavljenom kinetičkom modelu rasta. Vrednosti ( $r$ -HW) ukazuju na to da su dobijene funkcije gustine raspodele u slučaju sve tri ispitivane molarne koncentracije  $c$  široke pošto je  $r$ -HW > 0.1. Na osnovu vrednosti faktora oblika SF = 0.92 (na  $c = 0.04$  M) i SF = 0.81 (na  $c = 0.07$  M) utvrđeno je da su funkcije gustine raspodele verovatnoća  $m(E_a)$  na ovim molarnim koncentracijama TTIP-a nagnute u levo sa kratkim desnim „repom“, dok je na molarnoj koncentraciji  $c = 0.05$  M funkcija  $m(E_a)$  jako nagnuta u levo, i odlikuje se dugim desnim „repom“ raspodele sa vrednošću faktora oblika SF = 0.61 << 1.

U cilju ispitivanja uticaja molarne koncentracije TTIP-a na vrednost parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja  $\beta$  i  $\eta$ , na konstantnom molskom odnosu hidrolize  $h = 11$ , primenjena je linearna regresiona metoda. Iz nagiba i odsečaka na koordinatnim osama linearne izotermne zavisnosti oblika  $\ln[-\ln(1-DG)] = f(\ln t)$  (jednačina (4.11)), određene su vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$  na svim ispitivanim temperaturama, za svaku od tri molarne koncentracije TTIP-a pojedinačno. U Tabeli 4.22., za  $h = 11$ , i tri različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, prikazane su temperaturske promene vrednosti parametara  $\beta$  i  $\eta$ , sa odgovarajućim vrednostima kvadrata linearnog koeficijenta korelacije ( $R^2$ ), u opsegu promene vrednosti stepena rasta  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ .

**Tabela 4.22.** Temperaturske promene parametara  $\beta$  i  $\eta$ , sa odgovarajućim vrednostima statističkih parametara  $R^2$ , dobijene linearnom regresionom metodom za  $h = 11$  i  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, u opsegu promene stepena rasta  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ .

<i>c</i> /M	0.04			0.05			0.07		
<i>T</i> /K	$\beta$	$\frac{\eta'}{\text{min}^{-1}}$	$R^2$	$\beta$	$\frac{\eta'}{\text{min}^{-1}}$	$R^2$	$\beta$	$\frac{\eta'}{\text{min}^{-1}}$	$R^2$
298	3.91	52.54	0.980	3.40	65.89	0.985	3.40	7.76	0.985
303	3.81	53.46	0.981	-	-	-	3.27	7.56	0.987
308	3.37	81.74	0.985	3.32	58.86	0.986	3.02	7.53	0.989
313	-	-	-	3.27	42.03	0.987	2.93	6.35	0.990
318	2.71	80.14	0.992	3.22	27.28	0.987	2.75	5.20	0.991
$\Delta DG$	0.05–0.95			0.05–0.95			0.05–0.95		

Na svim ispitivanim vrednostima  $c$  interval promene stepena rasta je izuzetno širok,  $\Delta DG = 0.05 - 0.95$ , i ne menja se sa promenom  $T$ . Stepen usklađenosti eksperimentalnih rezultata sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća meren sa  $R^2$ , isto tako je izuzetno dobar  $R^2 \geq 0.98$  i na datoj vrednosti  $c$  se malo menja, tačnije raste sa porastom  $T$ . Za posmatrani opseg promene stepena rasta, najveća vrednost  $R^2 = 0.992$  dobijena je za najveću vrednost molarne koncentracije  $c = 0.07$  M, na najvišoj ispitivanoj temperaturi  $T = 318$  K.

Potvrđena mogućnost kvalitetnog matematičkog opisivanja eksperimentalnih krivih rasta TOAC, dobijenih za fiksnu vrednost  $h = 11$ , na tri različite vrednosti  $c = 0.04, 0.05$

i 0.07 M, sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja, ukazuje na složenu statistiku kinetičkog modela procesa rasta.

Kao što se može primetiti iz Tabele 4.22., sa porastom temperature, na svim ispitivanim vrednostima  $c$ , vrednosti parametara oblika ( $\beta$ ) *Weibull*-ovih funkcija raspodele verovatnoća vremena formiranja opadaju. Vrednosti skalarnih parametara ( $\eta$ ) na molarnim koncentracijama  $c = 0.05$  i  $0.07$  M opadaju sa porastom temperature od 298 do 318 K, dok je na molarnoj koncentraciji  $c = 0.04$  M porast temperature od 298 do 318 K praćen povećanjem vrednosti skalarnog parametra ( $\eta$ ).

Matematičkom analizom eksperimentalnih podataka, za slučaj sve tri molarne koncentracije  $c$ , utvrđeno je da parametri oblika ( $\beta$ ) *Weibull*-ovih funkcija raspodele verovatnoća vremena formiranja ispoljavaju linearnu zavisnost od temperature:

$$\beta_T = a^* + b^*T \quad (4.52)$$

Takođe je utvrđeno da na molarnim koncentracijama  $c = 0.05$  i  $0.07$  M skalarni parametri ( $\eta$ ) ispoljavaju linearnu zavisnost od temperature:

$$\eta_T = c^* + d^*T \quad (4.53)$$

dok je na  $c = 0.04$  M ova zavisnost polinom drugog stepena:

$$\eta_T = c^* + d^*T + e^*T^2 \quad (4.54)$$

Vrednosti numeričkih konstanti funkcionalnih zavisnosti  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$ , na različitim molarnim koncentracijama  $c$ , prikazane su u Tabeli 4.23.



**Tabela 4.23.** Numeričke konstante funkcionalnih zavisnosti  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$ , na različitim molarnim koncentracijama TTIP-a.

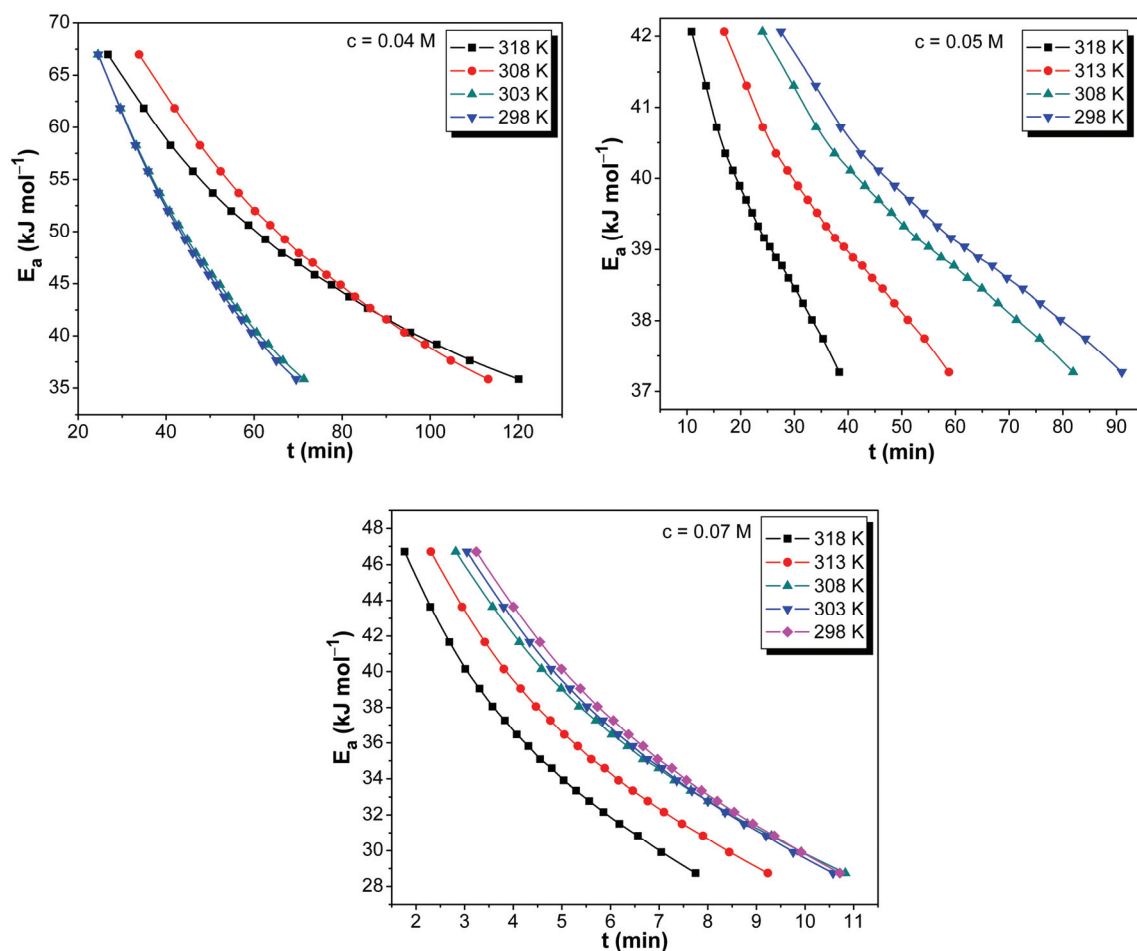
$c$ (M)	$a^*$	$b^*$ (K <sup>-1</sup> )	$c^*$ (min)	$d^*$ (min K <sup>-1</sup> )	$e^*$ (min K <sup>-2</sup> )
0.04	22.802	-0.063	49406.585	-328.683	0.547
0.05	44.111	-0.114	1749.056	-5.302	-
0.07	88.363	-0.264	185.871	-0.560	-

Na osnovu podataka prikazanih u Tabeli 4.23. može se zaključiti da apsolutne vrednosti numeričkih konstanti  $a^*$  i  $b^*$  (K<sup>-1</sup>) linearnih zavisnosti  $\beta_T = f(T)$  rastu sa porastom molarne koncentracije  $c$ , dok apsolutne vrednosti numeričkih konstanti  $c^*$  (min) i  $d^*$  (min K<sup>-1</sup>), za opisivanje funkcionalne veze između skalarnog parametra *Weibull*-ovih raspodela i temperature,  $\eta_T = f(T)$ , znatno opadaju sa porastom molarne koncentracije  $c$ .

#### 4.4.3 Izotermne promene vremena rasta sa energijom aktivacije rasta na različitim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a

Na osnovu prethodno određenih temperaturskih zavisnosti parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja  $\beta_T = f(T)$  i  $\eta_T = f(T)$  pri  $h = 11$  i  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M, postupkom opisanim u poglavlju (4.2.3), temperaturski invarijantne zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG na različitim molarnim koncentracijama  $c$ , pretvorene su u izotermne zavisnosti  $E_a$  od vremena rasta ( $t$ ). Zatim su izotermna vremena rasta TOAC izražena u funkciji energije aktivacije rasta  $E_a$ , da bi se pomoću njih, kao i uz poznavanje polazne funkcije gustine verovatnoća reakcionih vremena (jednačina (4.15)), izračunali izotermni oblici funkcije gustine raspodele verovatnoća  $E_a$  rasta, na različitim vrednostima  $c$ . Na Slici 4.24. prikazane su izračunate izotermne vremenske promene energije aktivacije rasta TOAC pri  $h = 11$  i  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M.

Sa Slike 4.24. se jasno primećuje da na svim molarnim koncentracijama  $c$ , sa porastom vrednosti vremena rasta ( $t$ ), na svakoj od posmatranih temperatura ( $T$ ), vrednosti prividne energije aktivacije ( $E_a$ ) opadaju. S druge strane, pri porastu temperatura na  $c = \text{const}$ , položaj krivih  $E_a = E_a(t)$  se menja, pri čemu se one, za molarne koncentracije  $c = 0.05$  i  $0.07$  M jasno pomeraju ka nižim vrednostima vremena trajanja rasta TOAC.



**Slika 4.24.** Izračunate izotermne vremenske promene energije aktivacije rasta TOAC, pri  $h = 11$  i  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07$  M.

Izotermne promene vremena rasta ( $t$ ) sa  $E_a$ , za ispitivane vrednosti  $c$ , ispoljavaju funkcionalne zavisnosti različitog oblika. Naime:

- U slučaju molarnih koncentracija  $c = 0.04$  i  $0.07$  M nađeno je da se promene  $t$  sa  $E_a$  mogu opisati sledećom jednačinom:

$$t = \psi(E_a) = \tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi \quad (4.55)$$

gde su  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  odgovarajući koeficijenti. Koeficijenti  $\tau$  i  $\phi$  imaju dimenzije vremena, dok koeficijent  $\varepsilon$  ima dimenzije  $\text{mol kJ}^{-1}$ . Takođe, treba istaći da koeficijenti  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$

predstavljaju numeričke konstante, dok koeficijent  $\varepsilon$  ima smisao korekcionog člana na vrednost prividne energije aktivacije za rast TOAC. Temperaturske promene koeficijenata  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  u jednačini (4.55), za molarne koncentracije  $c = 0.04$  i  $0.07$  M, prikazane su u Tabeli 4.24.

**Tabela 4.24.** Uticaj molarnih koncentracija  $c = 0.04$  i  $0.07$  M na vrednosti koeficijenata  $\tau$ ,  $\varepsilon$  i  $\phi$  u jednačini (4.55), za izotermni rast TOAC.

$c$ (M)	$T$ (K)	$\tau$ (min)	$\varepsilon$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	$\phi$ (min)
0.04	298	232 ± 3	-0.0343 ± 0.0007	1.6 ± 0.9
	303	245 ± 4	-0.0352 ± 0.0007	1.6 ± 0.9
	308	459 ± 8	-0.0397 ± 0.0008	2 ± 1
	318	690 ± 10	-0.0493 ± 0.0008	2 ± 1
0.07	298	77 ± 2	-0.069 ± 0.001	0.2 ± 0.1
	303	82 ± 2	-0.072 ± 0.001	0.19 ± 0.09
	308	99 ± 2	-0.077 ± 0.001	0.17 ± 0.08
	313	90 ± 2	-0.080 ± 0.001	0.13 ± 0.07
	318	87 ± 2	-0.085 ± 0.001	0.10 ± 0.05

Može se primetiti da apsolutne vrednosti koeficijenata  $\tau$  na molarnoj koncentraciji  $c = 0.04$  M rastu sa porastom temperature, dok na molarnoj koncentraciji  $c = 0.07$  M najpre rastu sa porastom temperature od 298 do 308 K, a zatim opadaju sa daljim porastom temperature od 308 do 318 K. Apsolutne vrednosti koeficijenata  $\varepsilon$  za obe molarne koncentracije rastu sa porastom temperature, dok apsolutne vrednosti koeficijenata  $\phi$ , na molarnoj koncentraciji  $c = 0.07$  M, imaju trend opadanja sa porastom temperature, ili se menjaju nepravilno sa porastom  $T$  u slučaju  $c = 0.04$  M.

- U slučaju molarne koncentracije  $c = 0.05$  M utvrđene promene  $t$  sa  $E_a$  mogu se opisati sledećom jednačinom:

$$t = \psi(E_a) = A + B_1 E_a + B_2 E_a^2 \quad (4.56)$$

gde su  $A$ ,  $B_1$  i  $B_2$  odgovarajući koeficijenti. Primećuje se da je ovo polinomska funkcija drugog reda po  $E_a$  u kojoj koeficijent  $A$  ima dimenzije vremena, koeficijent  $B_1$  ima

dimenzije  $\text{mol kJ}^{-1}$ , a koeficijent  $B_2$  dimenzije  $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ . Temperaturske promene koeficijenata  $A$ ,  $B_1$  i  $B_2$  u jednačini (4.56), za molarnu koncentraciju  $c = 0.05 \text{ M}$ , prikazane su u Tabeli 4.25.

**Tabela 4.25.** Temperaturske promene vrednosti koeficijenata  $A$ ,  $B_1$  i  $B_2$  u jednačini (4.56), za izotermni rast TOAC, na molarnoj koncentraciji  $c = 0.05 \text{ M}$ .

$T \text{ (K)}$	$A_1 \text{ (min)}$	$B_1 \text{ (mol kJ}^{-1}\text{)}$	$B_2 \text{ (mol}^2 \text{kJ}^{-2}\text{)}$
298	$2700 \pm 200$	$-120 \pm 10$	$1.3 \pm 0.1$
308	$2500 \pm 200$	$-113 \pm 9$	$1.2 \pm 0.1$
313	$1900 \pm 100$	$-83 \pm 6$	$0.93 \pm 0.08$
318	$1240 \pm 80$	$-55 \pm 4$	$0.62 \pm 0.05$

Na osnovu podataka u Tabeli 4.25. zaključujemo da apsolutne vrednosti svih koeficijenata  $A$ ,  $B_1$  i  $B_2$  polinomske funkcije drugog reda, kojom se opisuje promena vrednosti izoternog vremena rasta sa  $E_a$ , na molarnoj koncentraciji  $c = 0.05 \text{ M}$ , opadaju sa porastom temperature.

#### 4.4.4 *Izotermne forme funkcije gustine raspodele verovatnoća prividnih energija aktivacije rasta na različitim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a*

Polazeći od poznatog oblika funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena -  $p(t)$  (jednačina (4.15)), i prethodno utvrđenih izotermnih zavisnosti vremena rasta od  $E_a$  (jednačine (4.55) i (4.56)), na način izložen u poglavlju 4.2.4, izračunate su izotermne forme funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC, za fiksnu vrednost  $h = 11$  i  $c = 0.04, 0.05$  i  $0.07 \text{ M}$ . Na Slici 4.25., linijama u različitim bojama, prikazane su funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , izračunate primenom odgovarajućih jednačina (jednačine (4.57) za slučaj  $c = 0.04$  i  $0.07 \text{ M}$  i jednačine (4.58) za  $c = 0.05 \text{ M}$ ). Zajedno sa funkcijama  $z(E_a)$ , za sve ispitivane vrednosti  $c$  pri  $h = 11$ , predstavljene su i odgovarajuće eksperimentalne krive,  $m(E_a)$ , izračunate primenom *Miura*-inog postupka.

Izračunate funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , su sledećeg oblika:

- Za molarne koncentracije  $c = 0.04$  i  $0.07$  M

$$z(E_a) = p(\psi(E_a)) \cdot \frac{d\psi}{dE_a} = \frac{\beta \tau \varepsilon \exp(\varepsilon E_a)}{\eta} \left[ \frac{\tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi}{\eta} \right]^{\beta-1} \times \exp \left\{ - \left[ \frac{\tau \exp(\varepsilon E_a) + \phi}{\eta} \right]^\beta \right\} \quad (4.57)$$

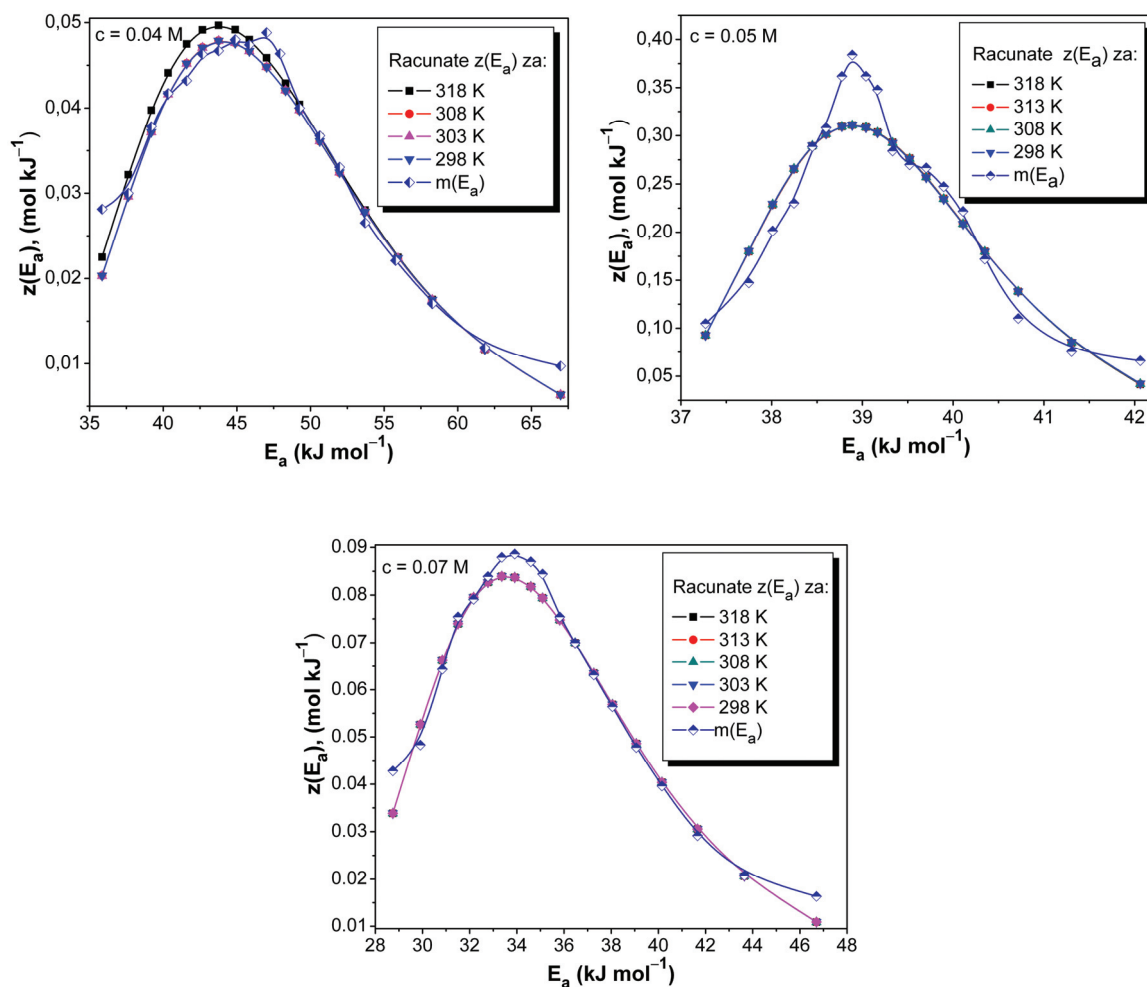
- Za molarnu koncentraciju  $c = 0.05$  M

$$z(E_a) = p(\psi(E_a)) \cdot \frac{d\psi}{dE_a} = \frac{\beta(B_1 + 2B_2 E_a)}{\eta} \left[ \frac{A_1 + B_1 E_a + B_2 E_a^2}{\eta} \right]^{\beta-1} \times \exp \left\{ - \left[ \frac{A_1 + B_1 E_a + B_2 E_a^2}{\eta} \right]^\beta \right\} \quad (4.58)$$

Može se primetiti da su na svakoj zasebno ispitivanoj molarnoj koncentraciji  $c$ , na svim posmatranim temperaturama, izračunate funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , gotovo identične po svom obliku, tj. praktično nezavisne od temperature ( $T$ ), i karakterišu se zajedničkim vrednostima parametara raspodele, koje su prikazane u Tabeli 4.26.:

**Tabela 4.26.** Uticaj vrednosti molarne koncentracije TTIP-a, pri  $h = 11$ , na osnovne karakteristike funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , izračunatih pomoću jednačina (4.57) i (4.58).

$c$ (M)	$E_{a,max}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$z(E_a)_{max}$ (mol kJ <sup>-1</sup> )	Faktor oblika (SF)	$r$ -HW
0.04	44.0	0.049	0.71	0.55
0.05	38.9	0.311	0.78	0.55
0.07	33.6	0.084	0.70	0.54



**Slika 4.25.** Oblik funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ , izračunatih pomoću jednačina (4.57) i (4.58) za  $h = 11$ , na različitim molarnim koncentracijama  $c$ . Zajedno sa funkcijama  $z(E_a)$  predstavljene su i funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta,  $m(E_a)$ , izračunate primenom *Miura*-inog postupka za svako  $c$  pri  $h = 11$ .

Izotermne krive  $z(E_a)$  su u obliku relativno širokih asimetričnih pikova nagnutih ulivo, sa dobro izraženim maksimumima. Može se reći da u sva tri razmatrana slučaja postoji dobro slaganje po obliku eksperimentalnih krivih,  $m(E_a)$ , izračunatih primenom *Miura*-inog postupka, sa izračunatim izotermnim krivama,  $z(E_a)$ , uz malo veće odstupanje za molarnu koncentraciju  $c = 0.05 \text{ M}$ . Sa porastom molarne koncentracije  $c$  najverovatnije vrednosti energije aktivacije ( $E_{a,\max}$ ) opadaju. Izračunate vrednosti ( $r$ -HW) ukazuju na to da su dobijene funkcije gustine raspodele verovatnoća  $z(E_a)$ , u

slučaju sve tri ispitivane vrednosti  $c$  široke, pošto je  $r\text{-HW} > 0.1$ . Na osnovu vrednosti faktora oblika, koje su u veoma uskom intervalu  $SF = 0.70 - 0.78$ , konstatovano je da su izračunate funkcije gustine raspodele verovatnoća  $z(E_a)$  na svim molarnim koncentracijama  $c$  nagnute u levo sa kratkim desnim „repom“. Najverovatnije vrednosti energija aktivacije  $E_{a,\max} = 44.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $38.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $33.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  na eksperimentalnim krivama,  $m(E_a)$ , izračunatim primenom *Miura*-inog postupka za različite vrednosti  $c$ , pri  $h = 11$ , slažu se sa vrednostima  $E_{a,\max}$  za funkcije  $z(E_a)$ , izračunate pod istim tim uslovima (vidi Tabelu 4.21.), što još jednom potvrđuje prvobitno pretpostavljenu energetska heterogenost procesa rasta TOAC.

#### 4.5 Diskusija rezultata

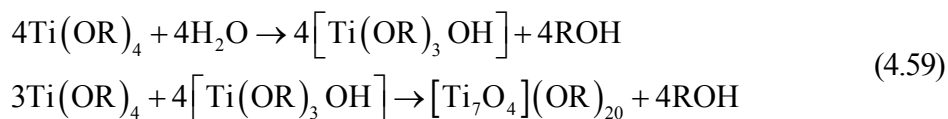
Rezultati proučavanja izotermne kinetike nukleacije i rasta titan okso-alkoksi klastera (TOAC), obuhvataju sledeće:

1) U procesu formiranja i rasta TOAC, nezavisno od reakcionih uslova, izdvajaju se tri karakteristična perioda, koji se mogu identifikovati kao različiti stadijumi procesa: nukleacija, rast formiranih TOAC nukleusa i njihovo taloženje.

2) Utvrđeno je da se brzina nukleacije ( $v_n$ ), u svim ispitivanim reakcionim uslovima povećava sa: a) porastom vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ), uz konstantnu molarnu koncentraciju TTIP-a ( $c$ ) i konstantnu vrednost temperature  $T$ , b) porastom vrednosti  $c$ , uz  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , c) porastom vrednosti  $T$ , uz  $c = \text{const.}$  i  $h = \text{const.}$ , i d) da je  $v_n$  stepena funkcija molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ) i molarne koncentracije vode ( $c_w$ ), data jednačinom (4.1), sa uvedenim kinetičkim parametrima  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , kao odgovarajućim stepenim eksponentima molarne koncentracije  $c$ , odnosno  $c_w$  respektivno. Utvrđena stepena zavisnost brzine nukleacije od molarnih koncentracija reaktanata ( $c$  i  $c_w$ ) je posledica činjenice da stepeni eksponenti molarnih koncentracija odgovaraju stehiometrijskim koeficijentima jednačine elementarne polikondenzacione reakcije u stadijumu nukleacije. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  u izrazu za brzinu nukleacije kompleksno se menjaju sa promenom reakcionih parametara

ispitivanog procesa: molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ), molskog odnosa hidrolize ( $h$ ) i temperature ( $T$ ), što ukazuje na kinetičku složenost procesa nukleacije.

Polazeći od toga da celobrojne vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  odgovaraju stehiometrijskim koeficijentima, odnosno broju molekula koji učestvuju u elementarnim polikondenzacionim reakcijama, formulisane su jednačine hemijskih reakcija u stadijumu nukleacije. Utvrđeni kinetički modeli nukleacije (jednačine (4.7) i (4.8)), ukazuju na to da je formiranje TOAC u reakciji  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u rastvoru  $n$ -propanola složena kinetička reakcija čiji su osnovni stadijumi brza hidroliza  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  u  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{OH}_{4-n}$  po mehanizmu nukleofilne supstitucije, i formiranje titan-okso-alkoksi klastera  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}](\text{OR})_{4\alpha^*-2\beta^*}$  kroz relativno sporu reakciju alkoksolacije, po mehanizmu kondenzacione-polimerizacije. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , koje variraju sa promenom vrednosti  $c$ ,  $h$  i  $T$ , ukazuju na to da, u zavisnosti od reakcionih uslova, elementarne reakcije alkoksolacije vode formiranju različitih tipova titan-okso-jezgara u klasterima različitih stepena kondenzacije. Na osnovu izračunatih vrednosti parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  utvrđenog kinetičkog modela nukleacije, u svim ispitivanim slučajevima, određene su strukturne formule titan-okso jezgara  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}]$ , kao i stepeni kondenzacije formiranih klastera (DC). Ustanovljene strukturne formule titan-okso jezgara  $[\text{Ti}_7\text{O}_4]$  pri  $c = 0.05 \text{ M}$  i  $c = 0.07 \text{ M}$ , za  $h = 11$  i  $T = 298 \text{ K}$ , koje odgovaraju titan okso-alkoksidima tipa  $[\text{Ti}_7\text{O}_4](\text{OPr}^i)_{20}$ , nastalim kao rezultat sledećih hidrolizno-polikondenzacionih reakcija:



slažu se sa rezultatima rendgenske difrakcije i NMR spektroskopije trititanata koje su *Day i saradnici* [49] izolovali iz reakcije  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  sa vodom i metanolom u rastvoru izopropanola, što potvrđuje validnost predloženog kinetičkog modela nukleacije TOAC.

Izračunate vrednosti prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  procesa nukleacije opadaju sa porastom molarne koncentracije TTIP-a ( $c$ ), pri konstantnoj vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ). Takođe je utvrđeno je da pri konstantnim molarnim koncentracijama



TTIP-a  $c = 0.04 \text{ M}$  i  $c = 0.05 \text{ M}$  vrednost prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  opada sa povećanjem vrednosti molskog odnosa hidrolize ( $h$ ), dok je pri  $c = 0.07 \text{ M}$  vrednost  $E_{a,n}$  praktično nezavisna od  $h$ . Utvrđeno opadanje vrednosti prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  sa porastom vrednosti  $h$ , pri  $c = \text{const.}$  ( $c = 0.04 \text{ M}$  i  $c = 0.05 \text{ M}$ ), kao i sa porastom molarne koncentracije TTIP-a  $c$ , pri  $h = \text{const.}$ , posledica je olakšanog prenosa protona ka molekulu  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  u formiranom aktivacionom kompleksu nastalom elementarnim reakcijama polikondenzacije formiranih TOAC nukleusa, i lakšeg otpuštanja ROH grupe sa formiranog aktivacionog kompleksa. Ovo se objašnjava mehanizmom odvijanja hidrolizno-kondenzacionih reakcija. Nakon nukleofilne adicije molekula vode pozitivno naelektrisanom atomu Ti i formiranja prelaznog kompleksa u prvom stupnju reakcije hidrolize, dolazi do transfera protona unutar formiranog prelaznog stanja iz unetog molekula vode ka negativno naelektrisanom atomu kiseonika najbliže OR grupe, i potom otpuštanja najpozitivnije naelektrisane čestice - molekula alkohola (ROH). Takođe, premošćujuće okso grupe između metalnih centara u polikondenzacionim reakcijama koje slede, formiraju se uz lakše uklanjanje molekula alkohola, reakcijama alkoksolacije. Relativno niske vrednosti energije  $E_{a,n}$ , koje su se kretale u intervalu od  $16.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  do  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$ , u skladu su sa kinetički limitirajućim stadijumom predloženog mehanizma formiranja TOAC - brzom hidrolizom  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  do  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{OH}_{4-n}$ , i formiranjem titan-okso-alkoksi klastera  $[\text{Ti}_\alpha\text{O}_\beta](\text{OR})_{4\alpha-2\beta}$  kroz relativno sporu reakciju alkoksolacije.

3) Pretpostavljeno je da je kinetika rasta TOAC statističke prirode pri čemu verovatnoća rasta zavisi samo od dužine trajanja procesa, a ne od predistorije nukleusa i njihovog trenutnog stanja. Polazeći od ovog, ispitana je mogućnost opisivanja kinetičkih krivih rasta TOAC pomoću kumulativne dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja čestica,  $P(t)$ , date jednačinom (4.10), uz pretpostavku da su vrednosti stepena napredovanog rasta TOAC (DG) proporcionalne verovatnoći realizacije procesa rasta ( $\text{DG} \approx P(t)$ ). Visok stepen usklađenosti eksperimentalnih rezultata sa *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja čestica dokaz je ispravnosti pretpostavljenog modela. Pošto je utvrđeno da su parametri *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja - parametar oblika ( $\beta$ ) i skalarni parametar ( $\eta$ ), dobijeni za reakcione sisteme

pod različitim uslovima promenljive funkcije temperature ( $T$ ), ove činjenice su ukazale na to da je specifična brzine reakcije nukleusa sa nukleusom u procesu rasta TOAC ( $dDG/dt$ ) zavisna od vremena reakcije i stepena odvijanja reakcije (DG). S druge strane, povezanost konstante brzine reakcije i energije aktivacije rasta *Arrhenius*-ovom jednačinom govori o tome da je u ispitivanim procesima rasta i energija aktivacije rasta takođe funkcija vremena, a samim tim i funkcija stepena odvijanja reakcije DG.

Da bi se utvrdila korektnost predloženog kinetičkog modela, ispitivana je zavisnost energije aktivacije rasta TOAC ( $E_{a,DG}$ ) od stepena rasta (DG), dobijena za reakcione sisteme pod različitim uslovima. Vrednosti energija aktivacije rasta ( $E_{a,DG}$ ), na različitim konstantnim vrednostima stepena rasta, izračunate su *Friedman*-ovom izokonverzionom metodom.

Pošto je utvrđeno postojanje zavisnosti prividne energije aktivacije rasta TOAC,  $E_{a,DG}$ , od stepena rasta (DG), u svim ispitivanim slučajevima, konstatovano je da je primenjeni kinetički model realan. Saglasno ovom modelu, izračunate su izotermne krive zavisnosti  $E_a$  od vremena rasta ( $t$ ) u svim ispitivanim slučajevima. Utvrđene zavisnosti  $E_{a,DG}$  od DG i njihov složen oblik ukazuju na kinetičku kompleksnost ispitivanog procesa kao posledicu odgovarajuće raspodele reaktivnosti reakcionih vrsta koje učestvuju u procesu, odnosno, postojanja određene funkcije gustine raspodele verovatnoća energija aktivacije za rast nukleusa. Oblici funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC ( $E_{a,DG}$ ), na različitim stepenima rasta,  $m(E_a)$ , u svim ispitivanim slučajevima, određeni su primenom *Miura*-inog postupka. Širina dobijenih funkcija raspodele  $m(E_a)$ , sa dobro definisanim najverovatnijim vrednostima,  $E_{a,max}$ , još jednom ukazuje na kinetičku složenost procesa rasta.

Kinetičko opisivanje procesa rasta TOAC sa dvo-parametarskom *Weibull*-ovom funkcijom raspodele verovatnoća vremena formiranja omogućilo je da se pored temperaturski invarijantnog oblika funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $m(E_a)$ , dobijenog primenom *Miura*-inog postupka, izračunaju i izotermni oblici funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta,  $z(E_a)$ . Ovaj pristup u kinetičkom opisivanju posmatranog procesa podrazumeva da se u

poznatom obliku funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena -  $p(t)$  (jednačina (4.15)), koja ima smisao ukupne brzine posmatranog procesa, izotermne promene vremena rasta ( $t$ ) izraze u funkciji energije aktivacije rasta  $E_a$ , čime dolazimo do izraza za izotermne oblike funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta,  $z(E_a)$ .

Utvrđeno je da su izračunate izotermne funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije,  $z(E_a)$ , u svim ispitivanim slučajevima gotovo identičnog oblika nezavisnog od temperature ( $T$ ), pa predstavljaju jedinstvenu karakteristiku ispitivanih termički aktiviranih heterogenih procesa u datim uslovima ( $c = \text{const.}$  i  $h = \text{const.}$ ).

Utvrđeno je da su na višim vrednostima molskog odnosa hidrolize  $h$  (pri  $c = \text{const.}$ ) i većim vrednostima molarne koncentracije TTIP-a  $c$  (pri  $h = \text{const.}$ ), dobijene niže vrednosti prividnih energija aktivacije rasta TOAC na maksimumu raspodele  $E_{a,\text{max}}$ , i više vrednosti njihovih verovatnoća egzistencije  $z(E_a)_{\text{max}}$ . Ovo se objašnjava činjenicom da sa porastom vrednosti  $h$  (pri  $c = \text{const.}$ ) i porastom vrednosti  $c$  (pri  $h = \text{const.}$ ) raste lakoća otpuštanja molekula  $\text{Pr}^n\text{OH}$  iz aktivacionog kompleksa, nastalog elementarnim reakcijama polikondenzacije formiranih TOAC nukleusa, što snižava energetska barijeru odvijanja ovih reakcija.

## 5 ZAKLJUČAK

Ustanovljeno je da se u procesu formiranja i rasta titan okso-alkoksi klastera (TOAC), dobijenih u reakciji  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u rastvoru *n*-propanola pod različitim reakcionim uslovima, izdvajaju tri karakteristična perioda koji su identifikovani kao različiti stadijumi procesa: 1) nukleacija, 2) rast formiranih nukleusa i 3) taloženje.

Ispitan je i utvrđen uticaj promene vrednosti reakcionih parametara: molarne koncentracije TTIP-a (*c*), molskog odnosa hidrolize (*h*) i temperature (*T*) na brzinu procesa nukleacije ( $v_n$ ). Utvrđeno je da se brzina nukleacije ( $v_n$ ) povećava sa: a) porastom vrednosti *h*, uz  $c = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , b) porastom vrednosti *c*, uz  $h = \text{const.}$  i  $T = \text{const.}$ , c) porastom vrednosti *T*, uz  $c = \text{const.}$  i  $h = \text{const.}$  i d) da je  $v_n$  stepena funkcija molarne koncentracije TTIP-a (*c*) i molarne koncentracije vode ( $c_w$ ), sa kinetičkim parametrima  $\alpha^*$  i  $\beta^*$ , kao odgovarajućim stepenim eksponentima molarne koncentracije *c*, odnosno  $c_w$  respektivno. Izračunate vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  u izrazu za brzinu nukleacije kompleksno se menjaju sa promenom reakcionih parametara ispitivanog procesa: *c*, *h*, *T*, što ukazuje na kinetičku složenost procesa nukleacije.

Utvrđeno opadanje vrednosti prividne energije aktivacije  $E_{a,n}$  za nukleaciju sa porastom molskog odnosa hidrolize *h* (pri  $c = \text{const.}$ ), kao i sa porastom molarne koncentracije TTIP-a *c* (pri  $h = \text{const.}$ ), posledica je olakšanog otpuštanja molekula alkohola iz aktivacionog kompleksa, nastalog reakcijama međusobnog povezivanja formiranih TOAC nukleusa, po mehanizmu kondenzacione polimerizacije.

Konstatovano je da je nukleacija TOAC u reakciji  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  u rastvoru *n*-propanola složena kinetička reakcija čiji su osnovni stadijumi brza hidroliza  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  u međuprodukte tipa  $\text{Ti}(\text{OR})_3\text{OH}$  ili  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{OH}_{4-n}$  i formiranje titan-okso-alkoksi klastera  $[\text{Ti}_{\alpha^*}\text{O}_{\beta^*}](\text{OR})_{4\alpha^*-2\beta^*}$  kroz relativno sporu reakciju alkoksolacije. Celobrojne vrednosti kinetičkih parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  u izrazu za brzinu nukleacije, koje kompleksno variraju sa promenom vrednosti *c*, *h* i *T*, određuju broj  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  molekula, odnosno broj

Ti(OR)<sub>3</sub>OH molekula, koji učestvuju u elementarnim reakcijama alkoksolacije i formiranja nukleusa sa jezgrima [Ti<sub>5</sub>O<sub>7</sub>] ili [Ti<sub>7</sub>O<sub>4</sub>], zavisno od reakcionih uslova.

Predložen je model mehanizma nukleacije TOAC u skladu sa izračunatim vrednostima parametara  $\alpha^*$  i  $\beta^*$  u različitim reakcionim uslovima.

Ispitana je i potvrđena mogućnost matematičkog opisivanja kinetičkih krivih rasta TOAC pomoću kumulativne dvo-parametarske *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja reakcionih vrsta.

Utvrđena je funkcionalna zavisnost parametara *Weibull*-ove funkcije raspodele verovatnoća vremena formiranja - parametra oblika ( $\beta$ ) i skalarnog parametra ( $\eta$ ) od temperature ( $T$ ), dobijenih za reakcione sisteme pod različitim uslovima. Utvrđeno je da parametar oblika ( $\beta$ ) ispoljava linearnu zavisnost od temperature u svim ispitivanim uslovima: a) za  $c = 0.04$  M i molske odnose hidrolize  $h = 11, 14, 17$  i  $20$  i b) za  $c = 0.05$  i  $0.07$  M i  $h = 11$ , dok je zavisnost skalarnog parametra ( $\eta$ ) od temperature a) polinom drugog stepena za molarnu koncentraciju TTIP-a  $c = 0.04$  M i  $h = 11, 14, 17$  i  $20$  i b) linearna za  $c = 0.05$  i  $0.07$  M i  $h = 11$ .

Primenom diferencijalne izokonverzije metode, u svim ispitivanim slučajevima utvrđeno je postojanje zavisnosti prividne energije aktivacije rasta TOAC,  $E_{a,DG}$ , od stepena rasta (DG), što je ukazalo na kinetičku kompleksnost ispitivanog procesa kao posledicu energetske heterogenosti reakcionih vrsta, odnosno postojanja određene funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti energije aktivacije rasta.

Polazeći od poznatog oblika funkcije gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena, i utvrđenih izotermnih zavisnosti vremena rasta od  $E_a$ , izračunate su izotermne forme funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC,  $z(E_a)$ .

Utvrđeno je da su izračunate izotermne funkcije gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta,  $z(E_a)$ , u datim uslovima ( $c = \text{const.}$  i  $h = \text{const.}$ ) gotovo identičnog oblika nezavisnog od temperature ( $T$ ), pa predstavljaju jedinstvenu

karakteristiku ispitivanih termički aktiviranih heterogenih procesa. Na višim vrednostima  $h$  (pri  $c = \text{const.}$ ) i većim vrednostima  $c$  (pri  $h = \text{const.}$ ), dobijene su niže vrednosti prividnih energija aktivacije rasta TOAC na maksimumu raspodele  $E_{a,\text{max}}$ , i više vrednosti njihovih verovatnoća egzistencije  $z(E_a)_{\text{max}}$ . Ovo je u saglasnosti sa utvrđenim olakšanim otpuštanjem molekula  $\text{Pr}^n\text{OH}$  iz aktivacionog kompleksa, nastalog polikondenzacionim reakcijama formiranih TOAC nukleusa, po pretpostavljenom kinetičkom modelu rasta.

Utvrđeno je da se proces rasta TOAC može opisati modelom beskonačnog broja paralelnih reakcija rasta prvog reda, sa vremenski promenljivim vrednostima predeksponencijalnog faktora i aktivacionim energijama koje su raspodeljene u skladu sa izračunatim funkcijama gustine raspodele verovatnoća,  $z(E_a)$ .

## LITERATURA

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
- [2] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259–341.
- [3] L. G. Hubert-Pfalzgraf, Alkoxides as Molecular Precursors of Oxide-based Inorganic Materials: Opportunities for New Materials *New J. Chem.* **11** (1987) 663–675.
- [4] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic press, New-York 1990.
- [5] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modifications of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids.* **100** (1988) 65–76.
- [6] J. Livage, M. Henry in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds, J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York 1988), p 183.
- [7] R. T. Sanderson, An interpretation of bond lengths and a classification of bonds, *Science* **114** (1951) 670–672.
- [8] J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, J. Y. Lallemand, NMR-study of the sol-gel polymerization, *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 345–360.
- [9] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, Hydrolysis of Ethyl Silicate, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5705–5712.
- [10] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, Part I. Basic investigations on hydrolysis, condensation and densification I. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, (1984) 1–11.
- [11] E. Akerman, On the Hydrolysis of Trialkylphenoxysilanes, *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 298–305.
- [12] E. Akerman, On the hydrolysis of trialkylphenoxysilanes II. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 373–381.
- [13] C. Orcel, L. Hench, Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels. Part I: NMR of silica hydrolysis, *J. Non-Cryst. Solids* **79** (1986) 177–194.
- [14] G. Winter, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **34** (1953) 30.

- [15] E. A. Barringer, H. K. Bowen, High-purity, monodisperse TiO<sub>2</sub> powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties, *Langmuir* **1** (4) (1985) 414–420.
- [16] E. A. Barringer, H. K. Bowen, High-purity, monodisperse TiO<sub>2</sub> powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 2. Aqueous interfacial electrochemistry and dispersion stability, *Langmuir* **1** (4) (1985) 420–428.
- [17] R. W. Hartel, K. A. Berglund, Precipitation Kinetics of the Titanium Isopropoxide Hydrolysis Reaction, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **73** (1986) 633–640.
- [18] B. J. Ingebretsen, E. Matijević, Kinetic of hydrolysis of metal alkoxide droplets in the presence of water vapor, *J. Colloid Interface Sci.* **100** (1984) 1–16.
- [19] M. F. Bechtold, R. D. Vest, L. Plambeck, Silicic acid from tetraethyl silicate hydrolysis. Polymerization and properties, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4590–4598.
- [20] M. F. Bechtold, W. Mahler, R. A. Schunn, Polymerization and polymers of silicic acid, *J. Polym. Sci. Polym. Ed.* **18** (1980) 2823–2855.
- [21] M. Prassas, L. L. Hench in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich (Wiley, New York 1984), p 100.
- [22] L. W. Kelts, N. J. Effinger, S. M. Melpolder, Sol-gel chemistry studied by <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance, *J. Non-Cryst. Solids* **83** (1986) 353–374.
- [23] I. Artaki, S. Sinha, A. D. Irwin, J. Jonas, <sup>29</sup>Si NMR study of the initial stage of the sol-gel process under high pressure, *J. Non-Cryst. Solids* **72** (1985) 391–402.
- [24] K. Watenpaugh, C. N. Caughlan, The crystal and molecular structure of the first hydrolysis product (Ti<sub>7</sub>O<sub>24</sub>Et<sub>19</sub>) of titanium tetraethoxide, *Chem. Commun.* (London) **1967** (1967) 76–77.
- [25] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, P. F. Rodesiler, The structure of a crystalline niobium oxide ethoxide, Nb<sub>8</sub>O<sub>10</sub>(OEt)<sub>20</sub>, *Chem. Comm.* **1968** (1968) 1112–1113.
- [26] B. Morosin, Molecular configuration of a tridecazirconium oxide-methoxide complex, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 303–305.
- [27] D. C. Bradley, A structural theory for metal alkoxide polymers, *Nature* **182** (1958) 1211–1214.
- [28] R. W. Adams, E. Bishop, R. L. Martin, G. Winter, Magnetism, electronic spectra, and structure of transition metal alkoxides. I. Methoxides and ethoxides of chromium(II),



- manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), titanium(III), chromium(III), and iron(III), *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 207–210.
- [29] R. W. Hartel, K. A. Berglund in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **73**, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburg, Pa., 1986), p. 633.
- [30] D. C. Bradley, R. Gaze and W. Wardlaw, Structural aspects of the hydrolysis of titanium alkoxides, *J. Chem. Soc.* **1957** (1957) 469–478.
- [31] D. C. Bradley *et al.*, *Metal Oxide Alkoxide (Trialkylsilyloxy) Polymers*, Coordination Chemistry Reviews, 1967, **2**, p. 299–318, Elsevier Publishing Company Amsterdam, The Netherlands.
- [32] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff and A. Leautic in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds, J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York 1988), p 77.
- [33] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, XANES and EXAFS study of titanium alkoxides, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3166–3172.
- [34] T. Boyd, Preparation and properties of esters of polyorthotitanic acid, *J. Polym. Sci.* **7** (1951) 591–602.
- [35] S. Sakka, K. Kamiya, Glasses from metal alcoholates, *J. Non-Cryst. Solids* **42** (1980) 403–421.
- [36] K. Kamiya, K. Tanimoto, T. Yoko, Preparation of TiO<sub>2</sub> fibres by hydrolysis and polycondensation of Ti(O—*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, *J. Mater. Sci. Lett.* **5** (1986) 402–404.
- [37] N. M. S. Cullinane, J. Chard, G. F. Price, B. B. Millward, G. Langlois, Organic derivatives of titanium. II. Preparation and properties of some ortho-esters, *J. Appl. Chem.* **1** (1951) 400–406.
- [38] B. E. Yoldas, Zirconium oxide formed by hydrolytic condensation of alkoxide and parameters that affect their morphology, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 1080–1086.
- [39] B. E. Yoldas, Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 1087–1092.
- [40] B. E. Yoldas, Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations, *J. Amer. Ceram. Soc.* **65** (1982) 387–393.
- [41] B. Fegley, P. White, H. K. Bowen, Preparation of zirconia-alumina powders by zirconium alkoxide hydrolysis, *J. Amer. Ceram. Soc.* **68** (1985) C60–C62.

- [42] T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, Formation of monodispersed Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 2771–2774.
- [43] D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, The Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide, *J. Chem. Soc.* **1955** (1955) 721–726.
- [44] D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, Structural Aspects of the Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide, *J. Chem. Soc.* **1955** (1955) 3977–3982.
- [45] A. Mosset, J. Galy, Synthesis and structural study of the entity titanium oxide etoxide (Ti<sub>16</sub>O<sub>16</sub>–(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>32</sub>): An example of intramolecular twinning, *C. R. Acad. Sci., Ser. II: Mec., Phys., Chim., Sci. Terre Univers.* **307** (1988) 1747–1750.
- [46] S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle, C. Sanchez, Synthesis and Solid- and Liquid-State Characterization of a Hexameric Cluster of Titanium(IV): Ti<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>6</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4439–4445.
- [47] R. Schmid, A. Mosset, J. Galy, New compounds in the chemistry of Group 4 transition-metal alkoxides. Part 4. Synthesis and molecular structures of two polymorphs of [Ti<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OEt)<sub>32</sub>] and refinement of the structure of [Ti<sub>7</sub>O<sub>4</sub>(OEt)<sub>20</sub>] *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 1999–2005.
- [48] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, C. W. Park, F. S. Rosenberg, Solution Structure Elucidation of Early-Transition-Metal Polyoxoalkoxides Using <sup>17</sup>O Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 8190–8192.
- [49] V. W. Day, T. A. Eberspacher, C. Yuewu, H. Jinling, W. G. Klemperer, Low-nuclearity titanium oxoalkoxides: the trititanates [Ti<sub>3</sub>O](OPr<sup>i</sup>)<sub>10</sub> and [Ti<sub>3</sub>O](OPr<sup>i</sup>)<sub>9</sub>(OMe), *Inorg. Chim. Acta* **229** (1995) 391–405.
- [50] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, C. W. Park, Dodecatitanates: A New Family of Stable Polyoxotitanates, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8469–8470.
- [51] E. Scolan, C. Magnenet, D. Massiot, C. Sanchez, Surface and Bulk Characterisation of Titanium-Oxo Clusters and Nanosized Titania Particles Through <sup>17</sup>O Solid State NMR, *J. Mater. Chem.* **9** (10) (1999) 2467–2474.
- [52] J. Blanchard, F. Ribot, C. Sanchez, P-V. Bellot, A. Trokiner, Structural characterization of titanium-oxo-polymers synthesized in the presence of protons or complexing ligands as inhibitors, *J. Non-Cryst. Solids* **265** (2000) 83–97.

- [53] S. Le Calvé, B. Alonso, L. Rozes, C. Sanchez, M. N. Rager, D. Massiot, Structure and Surface Reactivity of Transition-Metal-Oxo-Organo Clusters: Contribution of Liquid and Solid State NMR to the Characterization of the Cluster  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ , *C. R. Chimie* **7** (2004) 241–248.
- [54] G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Rager, M. Evain, K. Boubekeur, C. Sanchez, Reactivity of Titanium Oxo Ethoxo Cluster  $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}]$ . Versatile Precursor of Nanobuilding Block-Based Hybrid Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4869–4878.
- [55] F. Périneau, S. Pensec, C. Sassoeye, F. Ribot, L. van Lokeren, R. Willem, L. Bouteiller, C. Sanchez, L. Rozes, New hybrid core-shell star-like architectures made of poly(n-butyl acrylate) grown from well-defined titanium oxo-clusters, *J. Mater. Chem.* **21** (12) (2011) 4470–4475.
- [56] S. Eslava, A. C. Papageorgiou, S. K. Beaumont, G. Kyriakou, D. S. Wright, R. M. Lambert, Synthesis, Characterization, and Surface Tethering of Sulfide-Functionalized Ti-16-oxo-alkoxy Cages, *Chem. Mater.* **22** (2010) 5174–5178.
- [57] L. Rozes, C. Sanchez, Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 1006–1030.
- [58] L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri, C. Sanchez, Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials, *Monatsh. Chem.* **137** (2006) 501–528.
- [59] U. Schubert, Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3701–3715.
- [60] R. D. Burbank, H. T. Evans, The crystal structure of hexagonal barium titanate, *Acta Crystallogr.* **1** (1948) 330–336.
- [61] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, S. Liang, Barium Titanium Alkoxides for Barium Titanates: Synthesis, Characterization, and Applications, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **335** (1994) 177–182.
- [62] N. Steunou, F. Ribot, K. Boubekeur, J. Maquet, C. Sanchez, Ketones as an oxolation source for the synthesis of titanium-oxo-organo clusters, *New J. Chem.* **23** (1999) 1079–1086.

- [63] N. Steunou, F. Robert, K. Boubekeur, F. Ribot, C. Sanchez, Synthesis through an in situ esterification process and characterization of oxo isopropoxo titanium clusters, *Inorg. Chim. Acta* **279** (1998) 144–151.
- [64] N. Steunou, G. Kickelbick, K. Boubekeur, C. Sanchez, A new polyoxo–alkoxo titanium cluster of the Keggin family: synthesis and characterization by X-ray diffraction and NMR spectroscopy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 3653–3655.
- [65] C. F. Campana, Y. Chen, V. W. Day, W. G. Klemperer, R. A. Sparks, Polyoxotitanates join the Keggin family: synthesis, structure and reactivity of  $[\text{Ti}_{18}\text{O}_{28}\text{H}][\text{O}^t\text{Bu}]_{17}$ , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 691–702.
- [66] H. Puff, H. Reuter, Zur hydrolyse von monoorganylzinn-trihalogeniden III. Isolierung und röntgenstrukturanalyse von verbindungen mit dem neuartigen käfigion  $[(i\text{-PrSn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}$ , *J. Organomet. Chem.* **373** (1989) 173–184.
- [67] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, Control of the Linkage of Inorganic Fragments of V-O Compounds: From Cluster Shells as Carcerands via Cluster Aggregates to Solid-State Structures, *Angew. Chem.* **105** (1993) 916–918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 909–912.
- [68] M. T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 34–48.
- [69] J. V. Barkley, J. C. Cannadine, I. Hannaford, M. M. Harding, A. Steiner, J. Tallon, R. Whyman, Preparation and X-ray crystallographic characterisation of the trititanate  $[\text{Ti}_3\text{O}(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\{\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}]$ , a reaction product of  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  and propan-2-one, *Chem. Commun.* **1997** (1997) 1653–1654.
- [70] N. Steunou, Y. Dromzee, F. Robert, C. Sanchez, Synthesis and Characterization of Titanium Oxo-Alkoxides through Solvatothermal Process, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **435** (1996) 487–493.
- [71] S. Eslava, F. Hengesbach, M. McPartlin, D. S. Wright, Heterometallic cobalt(II)-titanium(IV) oxo cages; key building blocks for hybrid materials, *Chem. Commun.* **46** (2010) 4701–4703.
- [72] E. A. Barringer, H. K. Bowen, Formation, packing and sintering of monodisperse  $\text{TiO}_2$  powders, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 199–201.

- [73] J. H. Jean, T. A. Ring, Nucleation and Growth of Monosized TiO<sub>2</sub> Powders from Alcohol Solution, *Langmuir* **2** (2) (1986) 251–255.
- [74] J. H. Jean, D. M. Goy, T. A. Ring, Continuous Production of Narrow-Sized and Unagglomerated TiO<sub>2</sub> powders, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** (1987) 1517–1520.
- [75] M. I. Diaz-Guemes, T. Gonzalez Carreño, C. J. Serna, J. M. Palacios, Steps in the formation of monodispersed TiO<sub>2</sub> particles, *J. Mater. Sci. Lett.* **7** (1988) 671–672.
- [76] M. T. Harris, C. H. Byers, Effect of solvent on the homogeneous precipitation of titania by titanium ethoxide hydrolysis, *J. Non-Cryst. Solids* **103** (1988) 49–64.
- [77] T. Ogihara, M. Ikeda, M. Kato, N. Mizutani, Continuous processing of monodispersed titania powders, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1598–1601.
- [78] M. Kallala, C. Sanchez, B. Cabane, Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium oxide, *Phys. Rev. E* **48** (5) (1993) 3692–3703.
- [79] H. T. Kim, H. Park, S. Y. Bae, K. O. Yoo, Growth mechanism of monodispersed TiO<sub>2</sub> fine particles by the hydrolysis of Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, *Korean J. Chem. Eng.* **12** (5) (1995) 516–522.
- [80] J. Blanchard, S. Barboux-Doeuff, J. Maquet, C. Sanchez, Investigation on hydrolysis–condensation reactions of titanium(IV) butoxide, *New J. Chem.* **19** (1995) 929–941.
- [81] M. T. Harris, A. Singhal, J. L. Look, J. R. Smith-Kristensen, J. S. Lin, L. M. Toth, FTIR Spectroscopy, SAXS and Electrical Conductivity Studies of the Hydrolysis and Condensation of Zirconium and Titanium Alkoxides, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 41–47.
- [82] J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez, Hydrolysis and condensation reactions of transition metal alkoxides: calorimetric study and evaluation of the extent of reaction, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1115–1127.
- [83] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, Spectroscopical characterization of TiO<sub>2</sub> powders prepared from stable colloidal solutions, *Chem. Phys. Lett.* **295** (1998) 237–244.
- [84] S. Monticone, A. Soloviev, R. Tufeu, A. V. Kanaev, Initial growth of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the sol-gel process, AIDIC Conference Series, Selected Paper of *ICheaP-4*, 1999, Vol 4, pp. 77–84.

- [85] A. Soloviev, *Procédé sol-gel: étude par diffusion de la lumière de la cinétique de croissance des particules pendant l'hydrolyse-condensation de l'isopropoxyde de titane (IV)*, PhD Thesis, University Paris-13, Villetaneuse, 2000.
- [86] A. Soloviev, R. Tufeu, C. Sanchez, A. V. Kanaev, Nucleation Stage in the  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  Sol-Gel Process, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4175–4180.
- [87] A. Soloviev, D. Ivanov, R. Tufeu, A. V. Kanaev, Nanoparticle growth during the induction period of the sol-gel process, *J. Mater. Sci. Lett.* **20** (2001) 905–906.
- [88] M. Benmami, A. Fezoua, M. Rivallin, K. Chhor, A. Gaunand, A. Kanaev, Réacteur sol-gel avec micro-mélange rapide: effet de la température sur la croissance des sols d'oxyde de titane, *Récent Progrès en Génie des Procédés*, **92** (2005) L19.
- [89] A. Soloviev, H. Jensen, G. Søgaaard, A. V. Kanaev, Aggregation kinetics of sol-gel process based on titanium tetraisopropoxide, *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 3315–3318.
- [90] N. V. Golubko, M. I. Yanovskaya, I. P. Romm, A. N. Ozerin, Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Thermochemical, Electron Microscopy, Saxs Studies, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **20** (2001) 245–262.
- [91] S. Yoda, D. J. Suh, T. Sato, Adsorption and photocatalytic decomposition of benzene using silica-titania and titania aerogels: Effect of supercritical drying, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22** (2001) 75–81.
- [92] K. D. Kim, H. T. Kim, Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **207** (2002) 263–269.
- [93] M. Rivallin, A. Zeghlache, A. Soloviev, A. Gaunand, A. Kanaev, Production of nanometric sols of titanium oxide, *Chem. Eng. Trans.* **1** (2002) 969–974.
- [94] G. Oskam, Z. Hu, R. L. Penn, N. Pesika, P. C. Searson, Coarsening of metal oxide nanoparticles, *Phys. Rev. E* **66** (2002) 011403-1–011403-4.
- [95] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson, The Growth Kinetics of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1734–1738.
- [96] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961) 35–50.
- [97] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen (Ostwald-reifung), *Z. Elektrochem.* **65** (7-8) (1961) 581–591.

- [98] G. Oskam, Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **37** (2006) 161–164.
- [99] William E. Stallings and H. Henry Lamb, Synthesis of Nanostructured Titania Powders via Hydrolysis of Titanium Isopropoxide in Supercritical Carbon Dioxide, *Langmuir* **19** (7) (2003) 2989–2994.
- [100] M. Rivallin, A. Gaunand, A. Kanaev, Light scattering for sub-micronic particles size measurements in agitated suspensions, *Chem. Eng. Trans.* **3** (2003) 919–942.
- [101] M. Rivallin, M. Benmami, A. Gaunand, A. Andreev, A. Lazarenko, A. Kanaev, Dynamical Light Scattering Method For Particle Size Determination Using Optical fibers, *Proceedings of the ECCE-4* (21–25 Sept. 2003, Granada, Spain), Topic 8 - Solid Handling, p.O-8.1-006.
- [102] M. Rivallin, *Evolution de sols nanométriques d'oxyde de titane durant l'induction d'une précipitation de type sol-gel en réacteur à micromélange rapide: Mesures granulométriques in-situ et modélisation*, PhD Thesis, L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris - ENSMP, Paris, France, 2003.
- [103] M. Takagi, T. Maki, M. Miyahara, K. Mae, Production of Titania Nanoparticles by Using a New Microreactor Assembled with Same Axle Dual Pipe, *Chem. Eng. J.* **101** (2004) 269–276.
- [104] A. Gaunand, V. Génot, A. V. Kanaev, M. Rivallin, Model d'agrégation des colloïdes polymériques: application aux précipités d'oxydes de titane par hydrolyse-condensation de son alcoxyde, *Proceedings CRISTAL 3, (2004) – Cristallisation et Précipitation Industrielles* (St. Etienne 24-25 novembre 2005) p. 1–7.
- [105] M. Rivallin, M. Benmami, A. Gaunand, A. Kanaev, Temperature dependence of the titanium oxide sols precipitation kinetics in the sol–gel process, *Chem. Phys. Lett.* **398** (2004) 157–162.
- [106] M. Rivallin, M. Benmami, A. Kanaev, A. Gaunand, Sol–gel Reactor With Rapid Micromixing Modelling and Measurements of Titanium Oxide Nano-particle Growth, *Chem. Eng. Res. Des.* **83** (2005) 67–74.
- [107] M. V. Smoluchovski, Versuch einer mathematischen theorie der koagulationkinetik kolloider lösungen, *Z. Phys. Chem.* **92** (1917) 129–168.

- [108] F. Sayilkan, M. Asiltürk, H. Sayilkan, Y. Önal, M. Akarsu, E. Arpaç, Characterization of TiO<sub>2</sub> Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst, *Turk. J. Chem.* **29** (2005) 679–706.
- [109] M. Benmami, K. Chhor, and A. V. Kanaev, Supported Nanometric Titanium Oxide Sols as a New Efficient Photocatalyst, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 19766–19771.
- [110] M. Benmami, K. Chhor, A.V. Kanaev, High photocatalytic activity of monolayer nanocoatings prepared from non-crystalline titanium oxide sol nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **422** (2006) 552–557.
- [111] A. Soloviev, E. G. Søgaaard, Application of electro-spray ionization mass spectrometry for characterization of titanium polyoxoalkoxides in sol-gel processes, *J Mater. Sci.* **41** (2006) 6159–6161.
- [112] S. Mahshid, M. S. Ghamsari, M. Askari, N. Afshar, S. Lahuti, V. Lashkaryov, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **9** (2006) 65–68.
- [113] S. Mahshid, M. Askari, M. S. Ghamsari, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *J. Mater. Process. Technol.* **189** (2007) 296–300.
- [114] R. Azouani, A. Soloviev, M. Benmami, K. Chhor, J.-F. Bocquet, A. Kanaev, Stability and Growth of Titanium-oxo-alkoxy Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>z</sub> Clusters, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 16243–16248.
- [115] R. Azouani, L. Mokrani, M. Benmami, K. Chhor, J.-F. Bocquet, J.-L. Vignes, A. Kanaev, Preparation and chemical deposition of pure and doped TiO<sub>2</sub> sols: application to nanocoatings for reactive gas cleaning, *Chem. Eng. Trans.* **11** (2007) 77–82.
- [116] I. Karatchevtseva, D. J. Cassidy, Z. Zhang, G. Triani, K. S. Finnie, S. L. Cram, C. J. Barbe, Crystallization of TiO<sub>2</sub> Powders and Thin Films Prepared from Modified Titanium Alkoxide Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* **91** (6) (2008) 2015–2023.
- [117] D. L. Marchisio, F. Omegna, A. A. Barresi, P. Bowen, Effect of Mixing and Other Parameters in Sol–Gel Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 7202–7210.
- [118] D. L. Marchisio, F. Omegna, A. A. Barresi, Production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with controlled characteristics by means of a Vortex Reactor, *Chem. Eng. J.* **146** (2009) 456–465.



- [119] V. Barlier, D. Léonard, G. Boiteux, J. Davenas, F. Boisson, V. Bounor-Legaré, New TiO<sub>2</sub> precursor for TiO<sub>2</sub>: poly(N-vinylcarbazole) (PVK) thin films: Synthesis and reactivity to hydrolysis of titanium tetrakis (9H-carbazole-9-yl-ethyl-oxy), *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 386–392.
- [120] V. Barlier, V. Bounor-Legaré, G. Boiteux, D. Léonard, J. Davenas, TiO<sub>2</sub>: polymer bulk-heterojunction thin films made from a miscible new carbazole based TiO<sub>2</sub> precursor with poly(N-vinylcarbazole) for enhanced charge transfer properties, *Mater. Chem. Phys.* **115** (2009) 429–433.
- [121] R. Azouani, S. Tieng, A. Michau, K. Hassouni, K. Chhor, J.-F. Bocquet, J.-L. Vignes, A. Kanaev, Elaboration of Doped and Composite Nano-TiO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Trans.* **17** (2009) 981–986.
- [122] R. Azouani, A. Michau, K. Hassouni, K. Chhor, J.-F. Bocquet, J.-L. Vignes, A. Kanaev, Elaboration of pure and doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles in sol–gel reactor with turbulent micromixing: Application to nanocoatings and photocatalysis, *Chem. Eng. Res. Des.* **88** (2010) 1123–1130.
- [123] T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [124] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847–4854.
- [125] V. K. LaMer, M. D. Barnes, Monodispersed hydrophobic colloidal dispersions and light scattering properties. I. Preparation and light scattering properties of monodispersed colloidal sulfur, *J. Colloid Sci.* **1** (1946) 71–77.
- [126] H. Mehranpour, M. Askari, M. S. Ghamsari, H. Farzalibeik, *Chapter 3 - Nanoparticle Synthesis & Applications: Application of Sugimoto model on particle size prediction of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles in Nanotechnology 2010: Fabrication, Particles, Characterization, MEMs, Electronics and Photonics; Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference and Expo*, eds. NSTI, Nanoscience and Technology Inst., Cambridge, Massachusetts, Vol. 1, pp. 436–439.
- [127] H. Mehranpour, M. Askari and M. S. Ghamsari, *Chapter 1: Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles* in *Nanomaterials*, eds. M. M. Rahman, InTech, December, 2011.
- [128] T. Sugimoto, F. Shiba, T. Sekigushi, H. Itoh, Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **164** (2000) 183–203.

- [129] T. Sugimoto, F. Shiba, Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution II: silver bromide, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **164** (2000) 205–215.
- [130] T. Sugimoto, Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **309** (2007) 106–318.
- [131] J. Stötzel, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, R. Kaminski, E. Fonda, F. Villain, V. Briois, QEXAFS and UV/Vis Simultaneous Monitoring of the TiO<sub>2</sub>-Nanoparticles Formation by Hydrolytic Sol–Gel Route, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 6228–6236.
- [132] C. Sanchez, M. In, P. Toledano, P. Griesmar, Tailoring of Transition Metal Alkoxides via Complexation for the Synthesis of Hybrid Organic–Inorganic Sols and Gels, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 669–680.
- [133] Y. W. Chen, W. G. Klemperer, C. W. Park, Polynuclear titanium oxoalkoxides: Molecular building blocks for new materials? *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **271** (1992) 57–63.
- [134] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, L. Rozes, A. M. Caminade, C. O. Turrin, J. P. Majoral, Hybrid Nanostructured Materials From Titanium-Oxo Nanobuilding Blocks, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **628** (2000) CC6.2.1–6.
- [135] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks, *Chem. Mater.* **13** (10) (2001) 3061–3083.
- [136] L. Wu, J. C. Yu, L. Zhang, X. Wang, W. Ho, Preparation of a highly active nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalyst from titanium oxo cluster precursor, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 2584–2590.
- [137] O. Kameneva, A. I. Kuznetsov, L. A. Smirnova, L. Rozes, C. Sanchez, A. Alexandrov, N. Bityurin, K. Chhor, A. Kanaev, New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titaniumoxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3380–3383.
- [138] O. Kameneva, A. Kuznetsov, L.A. Smirnova, L. Rozes, C. Sanchez, A. Kanaev, A. Alexandrov, N. Bityurin, Optical properties of organic-inorganic hybrid materials based on titanium oxide gels stabilized by poly-methacrylate matrix, DAN (Commun. of Ac. Sci. Russia) (2005).

- [139] L. Rozes, G. Fornasieri, S. Trabelsi, C. Creton, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, C. Sanchez, Reinforcement of polystyrene by covalently bonded oxo-titanium clusters, *Prog. Solid State Chem.* **33** (2005) 127–135.
- [140] L. Rozes, G. Fornasieri, C. Sanchez, Design of Nanohybrids from Well Defined NanoBuilding Blocks, *Adv. Sci. Technol.* **45** (2006) 752–758.
- [141] A. I. Kuznetsov, O. V. Kamaneva, L. Rozes, C. Sanchez, N. Bityurin, A. Kanaev, Extinction of photo-induced  $Ti^{3+}$  centres in titanium oxide gels and gel-based oxo-PHEMA hybrids, *Chem. Phys. Lett.* **429** (2006) 523–527.
- [142] O. V. Kamaneva, A. I. Kuznetsov, L. A. Smirnova, L. Rozes, C. Sanchez, New hybrid organic-inorganic materials based on a poly(titanium oxide) gel with efficient UV-induced separation of charges, *Dokl. Phys.* **51** (3) (2006) 103–105.
- [143] E. Fadeeva, J. Koch, B. Chichkov, A. Kuznetsov, O. Kameneva, N. Bityurin, C. Sanchez, A. Kanaev, Laser imprinting of 3D structures in organic-inorganic gel-based titanium oxide hybrids, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **84** (2006) 27–30.
- [144] S. Trabelsi, G. Fornasieri, L. Rozes, A. Janke, A. Mensch, C. Sanchez, M. Stamm, Tailoring the structure of hybrid organic inorganic nanomaterials built on tetra- and polyfunctional alko-oxo-titanium clusters in polystyrene, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 656–660.
- [145] S. Cochet, L. Rozes, M. Popall, C. Sanchez, Titanium oxo-clusters as nanobuilding blocks for microsystems technology, *Mater. Sci. Eng. C* **27** (2007) 1401–1405.
- [146] A. I. Kuznetsov, O. Kameneva, N. Bityurin, L. Rozes, C. Sanchez, A. Kanaev, Laser-induced photopatterning of organic-inorganic  $TiO_2$ -based hybrid materials with tunable interfacial electron transfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 1248–1257.
- [147] K. Xu, S-x. Zhou, L-m. Wu, Preparation and properties of thermosetting acrylic coatings using titanium-oxo-clusters as a curing agent, *Chin. J. Polym. Sci.* **27** (3) (2009) 351–358.
- [148] G. Dominguez-Espinosa, T. Halamus, P. Wojciechowski, M. Skurska, M. Zaborski, Dielectric investigation of organic–inorganic hybrid based on titanium oxocluster-crosslinked elastomer, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 496–500.

- [149] J. Benedict, R. Freindorf, E. Trzop, J. Cogswell, P. Coppens, Large polyoxotitanate clusters: well-defined models for pure-phase TiO<sub>2</sub> structures and surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 13669–13671.
- [150] P. Gorbovyi, A. Uklein, A. Kostrov, S. Tieng, M. Traore, O. Brinza, K. Chhor, L. Miseur, A. Kanaev, Elaboration et microstructuration laser des matériaux hybrides organiques-inorganiques photochromes à base de gels de TiO<sub>2</sub>, *Proc. MATERIAUX 2010* (18–22 octobre 2010, Nantes, France).
- [151] T. Frot, S. Cochet, G. Laurent, C. Sassoie, M. Popall, C. Sanchez, L. Rozes, Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OOCR)<sub>16</sub>, a New Family of Titanium-Oxo Clusters: Potential NBUs for Reticular Chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010** (36) (2010) 5650–5659.
- [152] R. C. K. Kaminski, S. H. Pulcinelli, P. Judeinstein, F. Meneau, V. Briois, C. V. Santilli, Thermo-Reversible Sol-Gel Transition of Surface Modified Titanium Poly Oxo Building Blocks, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 1416–1423.
- [153] L. Rozes L. Nicole, C. Sanchez, Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies, *Adv. Mater.* **22** (2010) 3208–3214.
- [154] S. Eslava, M. McPartlin, R. I. Thomson, J. M. Rawson, D. S. Wright, Single-source materials for metal-doped titanium oxide: syntheses, structures, and properties of a series of heterometallic transition-metal titanium oxo cages, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 11532–11540.
- [155] G. A. Seisenbaeva, E. Ilina, S. Håkansson, V. G. Kessler, A new concept for titanium oxo-alkoxo-carboxylates' encapsulated biocompatible time temperature food indicators based on arising, not fading color, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **55** (2010) 1–8.
- [156] S. Eslava, B. P. R. Goodwill, M. McPartlin, D. S. Wright, Extending the family of titanium heterometallic-oxo-alkoxy cages, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 5655–5662.
- [157] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2) (2011) 696–753.
- [158] A. Antonello, G. Brusatin, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, G. Zacco, A. Martucci, Nanocomposites of titania and hybrid matrix with high refractive index, *J. Nanopart. Res.* **13** (2011) 1697–1708.

- [159] D. Grosso, F. Ribot, C. Boissière, C. Sanchez, Molecular and supramolecular dynamics of hybrid organic–inorganic interfaces for the rational construction of advanced hybrid nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 829–848.
- [160] C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira, C. Sanchez, Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2) (2011) 961–1005.
- [161] F. Périneau, G. Hu, L. Rozes, F. Ribot, C. Sanchez, C. Creton, L. Bouteiller, S. Pensec, Synthesis, characterization, and rheological properties of hybrid titanium star-shaped poly(*n*-butyl acrylate), *J. Polym. Sci.: Part a – Polymer Chemistry* **49** (2011) 2636–2644.
- [162] P. Gorbovyi, A. Uklein, S. Tieng, M. Traoré, K. Chhor, L. Museur, A. Kanaev, Novel nanostructured pHEMA-(oxo)TiO<sub>2</sub> hybrid materials with efficient light-induced charge separation, *Nanoscale* **3** (2011) 1807–1812.
- [163] P. Gorbovyi, M. Traoré, K. Chhor, L. Museur, A. I. Kuznetsov, B. N. Chichkov, A. Kanaev, Nanometric TiO<sub>2</sub> as NBBs for functional organic-inorganic hybrids with efficient interfacial charge transfer, *Chem. Eng. Trans.* **24** (2011) 193–198.
- [164] P. Gorbovyi, Z. Jia, M. Bouslama, S. Tieng, M. Traoré, M. Ben Amar, M. Amamra, K. Chhor, L. Museur, A. Kanaev, A method for preparation of new functional materials based TiO<sub>2</sub> nanoparticles, AIDIC Conference Series - Selected papers of *IcheaP10* (2011).
- [165] W. Weibull, *A Statistical Representation of Fatigue Failures in Solids*, Transactions of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, No. 27, 1949.
- [166] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *J. Appl. Mech.* **18** (1951) 293–296.
- [167] W. Weibull, *Statistical Evaluation of Data From Fatigue and Creep-Rupture Tests. Fundamental Concepts and General Methods*, Wright Air Development Center Report 59-400, Report # AD229450, September 1959, 1959.
- [168] W. Weibull, *Fatigue Testing and Analysis of Results*, Published for the Advisory Group For Aeronautical Research and Development North Atlantic Treaty Organization, Pergamon Press, New York, USA, 1961.
- [169] Lj. Kolar-Anić, S. Veljković, S. Kapor, B. Dubljević, Weibull distribution and kinetics of heterogeneous processes, *J. Chem. Phys.* **63** (2) (1975) 663–668.

- [170] K. O. Bowman, L. R. Shenton, Weibull distributions when the shape parameter is defined, *Comput. Stat. Data Analysis* **36** (2001) 299–310.
- [171] M. Sirvanci, An estimator for the scale parameter of the two parameter Weibull distribution for type I singly right-censored data, *Commun. Stat. - Theory and Methods* **13** (1984) 1759–1768.
- [172] B. Janković, *Primena Weibullove statistike za određivanje raspodele prividne energije aktivacije termički aktiviranih procesa*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2012.
- [173] Lj. Kolar-Anić, S. Veljković, Statistical foundations of heterogeneous kinetics, *J. Chem. Phys.* **63** (2) (1975) 669–673.
- [174] A. Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, Second Edition, McGraw-Hill, New York, USA, 1984, pp. 104–148.
- [175] N. Bityurin, L. Znaidi, P. Marteau, A. Kanaev, UV absorption of titanium oxide based gels, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 690–696.
- [176] Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, Weibull Cumulative Distribution Function for Modeling the Isothermal Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Cluster Growth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 1836–1844.
- [177] H. A. Friedman, Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. *J. Polym. Sci. C* **6** (1964) 183–195.
- [178] K. Miura, A New and Simple Method to Estimate  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data, *Energy Fuels* **9** (1995) 302–307.
- [179] A. K. Burnham, R. L. Braun, Global Kinetic Analysis of Complex Materials, *Energy Fuels* **13** (1999) 1–22.
- [180] Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, The Influence of the Molar Ratio  $[H_2O]/[Ti(OR)_4]$  on the Kinetics of the Titanium-oxo-alkoxy Clusters Nucleation, *Russ. J. Phys. Chem. A* **85** (2011) 2295–2298.
- [181] Z. Z. Baroš, B. K. Adnađević, V. B. Pavlović, Isothermal Kinetics of Titanium-oxo-alkoxy Clusters Formation, *Sci. Sinter.* **43** (2011) 95–104.
- [182] S. Okumoto, N. Fujita, S. Yamabe, Theoretical study of hydrolysis and condensation of silicon alkoxides, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 3991–3998.

- [183] B. K. Adnađević, Z. Z. Baroš, Application of Weibull distribution function for modelling the isothermal kinetics of the titanium-oxo-alkoxy clusters growth, *Thermochim. Acta* **551** (2013) 46–52.
- [184] M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galway, Reaction in the Solid State. In *Comprehensive Chemical Kinetics*; Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., Eds.; Elsevier: Amsterdam - Oxford - New York, 1980; pp 87, 101–102.
- [185] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **27** (2006) 1515–1532.
- [186] W. H. Hamill, K. Funabashi, Kinetics of electron trapping reactions in amorphous solids; a non-Gaussian diffusion model, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 5523–5527.

## PRILOG A: LISTA SKRAĆENICA I OZNAKA

$a$	Hidrodinamički radijus rastvorenog metalnog jona u <i>Lifshitz-Slyozov-Wagner</i> -ovom zakonu brzine za difuzno-kontrolisani rast nanočestica
$A$	Trenutna vrednost apsorbance na datoj talasnoj dužini
$A_0$	Vrednost apsorbance na početku njenog porasta sa vremenom na datoj talasnoj dužini
$A_{\max}$	Maksimalna vrednost apsorbance na datoj talasnoj dužini
$A$	Preeksponencijalni faktor u <i>Arrhenijus</i> -ovoj jednačini
$A_{DG}$	Preeksponencijalni faktor za određenu vrednost stepena rasta
$A_n$	Preeksponencijalni faktor za proces nukleacije
$A_\alpha$	Preeksponencijalni faktor za određenu vrednost stepena konverzije
Bu	Butil, $-C_4H_9$ (npr., BuOH = butanol)
Bu <sup>n</sup> , Bu <sup>t</sup>	<i>n</i> -Butil, <i>terc</i> -Butil
Bz	Benzil, $-C_6H_5-CH_2$
$c$	Molarna koncentracija titan tetraizopropoksida
$c_\infty$	Rastvorljivost čestice beskonačnog radijusa (tj. ravne površi)
$c_w$	Molarna koncentracija vode
$c_{w0}$	Molarna koncentracija vode utrošena tokom početne hidrolize
$c_{w1}$	Molarna koncentracija vode koja ostaje u rastvoru nakon početne hidrolize
$C_2$	Kristalografska klasa simetrije $Ti_8O_6(OBz)_{20}$ klastera
$C_\infty$	Rastvorljivost rasute materije u smislu ukupne molalnosti rastvorka
CD	Kondenzacioni stepen klastera
CN	Koordinacioni broj titana
$d$	Atomska orbitala
$d^0, d^n$	Elektronske konfiguracije $d$ -orbitala metalnih katjona $M^{n+}$
$D$	Difuzni koeficijent u <i>Stokes-Einstein</i> -ovoj jednačini
3D	Trodimenzionalna struktura
$D_f$	Dimenzije fraktala



DAEM	Metoda raspodele prividne energije aktivacije
DG	Stepen napredovanog rasta TOAC
DG <sub>T</sub>	Izračunata izotermna vrednost stepena rasta TOAC
$E_a$	Prividna energija aktivacije
$E_{a,0}$	Prividna energija aktivacije pri vremenu $t = \eta$
$E_{a,DG}$	Prividna energija aktivacije za određenu vrednost stepena rasta
$E_{a,max}$	Vrednost prividne energije aktivacije na maksimumu funkcije gustine raspodele verovatnoće vrednosti $E_a$
$E_{a,n}$	Prividna energija aktivacije za nukleaciju
$E_{a,s}$	Prividna energija aktivacije jednostepene reakcije
$E_{a,\alpha}$	Prividna energija aktivacije za određenu vrednost stepena konverzije
EMA	Etil metakrilat, $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5$
Et	Etil, $-C_2H_5$ (npr., EtOH = etanol)
EXAFS	Proširena rendgenska apsorpcija fine strukture
$f(\alpha)$	Reakcioni model u diferencijalnom obliku
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa <i>Furije</i> -ovom transformacijom
$g(\alpha)$	Reakcioni model u integralnom obliku
$\bar{G}$	Srednja linijska brzina taloženja produkata hidrolize titan tetraizopropoksida u <i>Hartel</i> -ovom modelu
$h$	Molski odnos hidrolize
$h_0$	Početni molski odnos hidrolize
$h^*$	Kritična vrednost molskog odnosa hidrolize koja razdvaja dve oblasti sol-gel kinetike: oblast „nukleacije“ i „rasta“
HW	Širina funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti $E_a$ na polu-visini
$I, I_0$	Intenziteti rasejane svetlosti u trenucima $t$ i $t = 0$ respektivno
IR	Infracrvena spektroskopija / spektri
$k$	Konstanta brzine reakcije
$k_c$	Konstanta brzine kondenzacije
$k_h$	Konstanta brzine hidrolize
$k_S$	Konstanta brzine reakcije <i>Soloviev</i> -og kinetičkog modela

LRM	Linearna regresiona metoda
LS	Tehnika rasejanja svetlosti
LSW	<i>Lifshitz-Slyozov-Wagner</i> -ov model sazrevanja
m	Broj kiseonikovih atoma u okviru titanovih okso jezgara
$m$	Masa čestice
$m(E_a)$	Funkcija gustine raspodele verovatnoća vrednosti $E_a$ , dobijena primenom <i>Miura</i> -inog postupka
$m(E_a)_{\max}$	Maksimalna vrednost funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti $E_a$ , dobijena primenom <i>Miura</i> -inog postupka
M, $M_1$	Atomi metala
$M^{z+}$	Katjon metala
Me	Metil, $-\text{CH}_3$ (npr., MeOH = metanol)
2MeBu2ol	2-metilbutan-2-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
MEMs	Mikro-Elektro-Mehanički sistemi
n	Broj atoma titana u okviru titanovih okso jezgara
$N$	Koordinacioni broj metala
$N_a$	Avogadrov broj
NBUs, NBBs	Nanogradivni blokovi (skraćeno od <i>NanoBuilding Blocks</i> )
NMR	Nuklearna magnetna rezonanca
$^1\text{H}$ NMR	Proton nuklearna magnetna rezonanca
$^{17}\text{O}$ NMR	Kiseonik <sup>17</sup> nuklearna magnetna rezonanca
$^{29}\text{Si}$ NMR	Silicijum <sup>29</sup> nuklearna magnetna rezonanca
$p_a q_b$	<i>Bradley</i> -ev strukturni model ponašanja alkoksida prelaznih metala pri hidrolizi
$p(E_a)$	Funkcija gustine raspodele verovatnoća vrednosti prividne energije aktivacije
$p(E_a)_{\max}$	Maksimalna vrednost funkcije gustine raspodele verovatnoća $E_a$
$p(t)$	Dvo-parametarska <i>Weibull</i> -ova funkcija gustine raspodele verovatnoća reakcionih vremena
$p(x)$	Dvo-parametarska <i>Weibull</i> -ova funkcija gustine raspodele verovatnoća za slučajnu promenljivu $x$

$P(t)$	Kumulativna dvo-parametarska <i>Weibull</i> -ova funkcija raspodele verovatnoća vremena formiranja reakcionih vrsta
$P(x)$	Kumulativna tro-parametarska <i>Weibull</i> -ova funkcija raspodele verovatnoća sa slučajnom promenljivom $x$
PCS	Foton korelaciona spektroskopija
Ph	Fenil, $-\text{C}_6\text{H}_5$
PHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
Pr	Propil, $-\text{C}_3\text{H}_7$ (npr., $\text{PrOH} = \text{propanol}$ )
$\text{Pr}^n, \text{Pr}^i$	<i>n</i> -Propil, <i>izo</i> -Propil
PVK	Poli( <i>N</i> -vinil-karbazol)
QEXAFS	Brza / Quick EXAFS tehnika
$\bar{r}, \bar{r}_0$	Srednji radijusi čestice u trenucima $t$ i $t = 0$ respektivno
$r_0$	Početni radijus stabilnog nukleusa u <i>Gibbs-Thomson</i> -ovoj relaciji
$r$ -HW	Relativna vrednost širine funkcije gustine raspodele verovatnoća vrednosti $E_a$ na polu-visini
rpm	Broj obrtaja u minuti
R	Proton ili drugi ligand / organska grupa
$R$	Univerzalna gasna konstanta
$R^2$	Kvadrat linearnog koeficijenta korelacije
RLA	Reakcija limitirana brzinom agregacije
$S$	Presićenje rastvora
$S_m$	Maksimalno presićenje rastvora
SAXS	Rasipanje X-zraka pri malim uglovima
SD	Standardna devijacija
SF	Faktor oblika / faktor asimetričnosti funkcije gustine raspodele vrednosti $E_a$
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija / mikroskop
STY	Stirenil, $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$
$t$	Vreme rasta TOAC
$t_{\text{DG,Ti}}$	Izotermno vreme rasta na datom stepenu rasta
$t_{\text{ind}}$	Vreme trajanja indukcionog perioda
$t_{\text{T}}$	Izračunato izotermno vreme rasta TOAC

$t_{\text{total}}$	Ukupno vreme posmatranja procesa formiranja i rasta TOAC
$T$	Apsolutna temperatura
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija / mikroskop
TEOA	Trietanolamin, $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
TEOS	Tetraetoksisilan, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
TMOS	Tetrametoksisilan, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
TOAC	Titan-okso-alkoksi-klasteri
TTIP	Titan tetraizopropoksid, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
UV	Ultravioletno elektromagnetno zračenje
UV-Vis	Ultravioletno-Vidljiva spektroskopija / spektri
$V_{\text{H}_2\text{O}}$	Zapremina vode
$V_{\text{m}}$	Molarna zapremina čvrstog materijala
$V_{\text{n-POH}}$	Zapremina <i>n</i> -propanola
$V_{\text{TTIP}}$	Zapremina titan tetraizopropoksida
wt%	Masena frakcija / težinski procenti
$2\text{-}Wdf$	Dvo-parametarska <i>Weibull</i> -ova funkcija raspodele verovatnoća
$2\text{-}Wddf$	Dvo-parametarska <i>Weibull</i> -ova funkcija gustine raspodele verovatnoća
$x_0$	Parametar položaja (lokacioni parametar) tro-parametarske <i>Weibull</i> -ove funkcije raspodele verovatnoća sa slučajnom promenljivom $x$
XANES	Rendgenska apsorpcija blizu ruba strukture
X-ray	X-zračenje / zraci
$z$	Oksidaciono stanje metala
$z(E_a)$	Izračunate izotermne forme funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije rasta TOAC
$z(E_a)_{\text{max}}$	Maksimalna vrednost izračunatih izotermnih formi funkcija gustine raspodele verovatnoća energije aktivacije

## Grčki simboli

$\alpha$	Stepen konverzije
$\beta$	Parametar oblika ili <i>Weibull</i> -ov nagib
$\beta_T$	Izračunata izotermna vrednost parametra oblika
$\alpha^*, \beta^*$	Kinetički parametri predloženog kinetičkog modela
$\alpha_S^*, \beta_S^*$	Kinetički parametri <i>Soloviev</i> -og kinetičkog modela
$\gamma$	Specifična površinska energija čvrste faze
$\delta$	Parcijalno pozitivno / negativno naelektrisanje
$\Delta G^*$	Energija potrebna za formiranje nukleusa kritičnog radijusa u <i>Oskam</i> -ovoj jednačini za brzinu nukleacije nanočestica metalnih oksida
$\Delta E_a$	Opseg promene vrednosti prividne energije aktivacije na energetskej osi
$\Delta DG$	Opseg promene vrednosti stepena napredovanog rasta
$\eta$	Skalarni parametar <i>Weibull</i> -ove funkcije raspodele
$\eta_T$	Izračunata izotermna vrednost skalarnog parametra
$\eta_v$	Viskoznost rastvora
$\lambda$	Talasna dužina elektromagnetnog zračenja
$\mu_n$	Premošćavanje n metalnih centara u okviru prostorne strukture TOAC (npr.: $\mu_3$ -O = trostruko premošćavanje okso ligandima; $\mu_2$ -OR = dvostruko premošćavanje alkokso ligandima)
$\bar{v}$	Srednja zapreminska brzina rasta stabilnih nukleusa u okviru <i>Sugimoto</i> modela
$v_0$	Pre-faktor u <i>Oskam</i> -ovoj jednačini za brzinu nukleacije nanočestica metalnih oksida
$v_{DG, Ti}$	Brzina izoternog rasta na određenom stepenu rasta
$v_m$	Brzina masenog rasta individualnih čestica u okviru <i>Soloviev</i> -og kinetičkog modela
$v_n$	Brzina nukleacije
$v_{\alpha = \text{const}}$	Brzina procesa za definisani stepen konverzije
$\pi$	<i>Ludolf</i> -ov broj
[ ]	Molarne koncentracije reaktanata

## BIOGRAFIJA AUTORA

Zorica (Zorana) Baroš rođena je 31.03.1975. god. u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i IX gimnaziju „Mihajlo Petrović - Alas“. Školske 1993/94. god. upisala je Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Primenjena fizika. Diplomski rad pod nazivom „Dielektrične osobine  $\beta$  - eukriptita“ odbranila je u junu 1998. god. i diplomirala sa prosečnom ocenom 9.26. Iste godine upisuje poslediplomske studije na Fizičkom fakultetu u Beogradu, (smer Eksperimentalna fizika kondenzovanog stanja materije), na kome je septembra 2002. god. odbranila magistarski rad pod nazivom „Disperzija brzina rasta malih kristala  $\text{NaClO}_3$  iz vodenih rastvora“.

Od 02.11.1998. god. Zorica Baroš je u radnom odnosu na Višoj politehničkoj školi u Beogradu (od 2007. god. Visoka škola strukovnih studija - Beogradska politehnika), najpre na poslovima stručnog saradnika za predmet Fizika, a zatim, nakon odbranjene magistarske teze, tokom 2003. god., počinje da radi kao predavač za predmete Fizika i Metrologija. Od februara školske 2013/2014. god. angažovana je i na poslovima predavača za predmet Inženjerska istraživanja.

Odlukom Naučno-nastavnog veća Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, mr Zorica Baroš je 2006. god. izabrana u naučno zvanje istraživač saradnik, i od marta 2006. do juna 2008. god. angažovana je na merenjima u Laboratoriji za rast kristala Fizičkog fakulteta, u okviru projekta Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine - *Fazni prelazi i karakterizacija neorganskih i organskih sistema - 141020B*. Tokom angažovanja na projektu učestvovala je u realizaciji istraživanja koja su se zasnivala na proučavanju uticaja magnetnog polja na kinetiku rasta kristala  $\text{NaClO}_3$  i mozaičnost kristalne građe, a zatim na praćenju rasta kristala  $\text{NaClO}_3$  tokom dužih vremenskih intervala, uz promenu relativnog presićenja.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Зорица З. Барош

број уписа 954 од 13.12.2010. године

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Кинетика изотермне нуклеације и раста титан-оксо-алкокси кластера**

- 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, 28.08.2014. године

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије  
докторског рада**

Име и презиме аутора Зорица З. Барош

Број уписа 954 од 13.12.2010. године

Студијски програм докторске студије

Наслов рада Кинетика изотермне нуклеације и раста титан-оксо-алкокси кластера

Ментор др Боровој Аднађевић, редовни професор

Потписани/а Зорица З. Барош

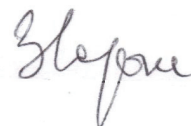
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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, 28.08.2014. године





### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

### Кинетика изотермне нуклеације и раста титан-оксо-алкокси кластера

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

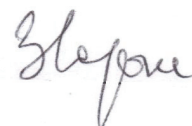
5. Ауторство - без прераде

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, 28.08.2014. године



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство - некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално - без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство - без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.