

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Bojana R. Milićević

**Modifikacija strukturnih, morfoloških i optičkih
svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem
trovalentnim jonima retkih zemalja**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017

University of Belgrade
Faculty of physical chemistry

Bojana R. Milićević

**Modification of structural, morphological and optical
properties of anatase TiO₂ nanoparticles doped with
trivalent rare-earth ions**

PhD thesis

Belgrade, 2017

Mentori:

- *Dr Ivana Stojković Simatović*, docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
- *Prof. dr Miroslav Dramićanin*, naučni savetnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu i redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Ivana Stojković Simatović

docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Prof. dr Miroslav Dramićanin

naučni savetnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu i redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Dr Biljana Šljukić Paunković

docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Dr Vesna Đorđević

naučni saradnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu

Prof. dr Dragica Minić-Popović

redovni profesor Državnog univerziteta u Novom Pazaru - Departman za biohemijske nauke, u penziji od 09.05.2016.

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija „Modifikacija strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja“ realizovana je na Fakultetu za Fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Eksperimentalni deo urađen je u laboratoriji za Radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“, u grupi za optičke materijale i spektroskopiju (OMAS). Tema doktorske disertacije, tumačenje dobijenih rezultata i donošenje zaključaka je ostvareno u koordinaciji ove dve institucije, pod rukovodstvom Prof. dr Miroslava Dramićanina, dr Ivane Stojković Simatović i Prof. dr Dragice Minić-Popović.

Najveću zahvalnost za sve što sam naučila i postigla radeći u grupi OMAS, za znanje koje mi je preneto iz oblasti spektroskopije i nanomaterijala, za nesebičnu podršku i pomoć prilikom izrade doktorske disertacije, na velikom strpljenju za bezbrojne diskusije, za pozitivan stav prema poslu dugujem svom mentoru Prof. dr Miroslavu Dramićaninu, naučnom savetniku Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu i redovnom profesoru Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Posebnu zahvalnost dugujem mentorki dr Ivani Stojković Simatović, docentu Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na značajnoj pomoći, podršci i korisnim savetima koji su u značajnoj meri olakšali izradu ove doktorske disertacije.

Iskrenu zahvalnost dugujem dr Vesni Đorđević, naučnom saradniku Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, na velikoj pomoći tokom eksperimentalnog rada. Svojim idejama i stručnim savetima izuzetno mi je pomogla u tumačenju dobijenih rezultata tokom izrade doktorske disertacije.

Iskrenu zahvalnost dugujem Prof. dr Dragici Minić, redovnom profesoru Državnog univerziteta u Novom Pazaru, na ogromnoj pomoći koju mi je pružala tokom doktorskih studija i prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Eksperimentalni deo disertacije urađen je u okviru projekata pod rukovodstvom dr Jovana Nedeljkovića, kome se ovom prilikom srdačno zahvaljujem na divnoj saradnji i stručnim savetima.

Želim da se zahvalim Jovani Periša koja je pročitala radne verzije ove teze i pomogla mi sa svojim komentarima. Mojim dragim kolegama i prijateljima Jovani, Mini, Lei, Ivani i Sanji hvala na podršci i ohrabrenjima.

Na kraju želela bih da se zahvalim svojoj porodici, koja je imala važnu ulogu tokom stvaranja ove doktorske disertacije, na razumevanju i nesebičnoj podršci. Njima posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

Bojana Milićević

Modifikacija strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja

REZIME

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazana je temeljna studija modifikovanja strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja: praeodijuma, neodijuma, samarijuma, europijuma, disprozijuma, terbijuma, holmijuma, erbijuma i tulijuma, pri koncentraciji od 1 at.%. Pomenuti materijali sintetisani su sol-gel tehnikom i žareni na temperaturi od 420 °C. Strukturna svojstva nedopiranog anatas TiO₂ kao i TiO₂ dopiranog jonima retkih zemalja ispitivana su rendgenskom difrakcionom analizom. Utvrđeno je da se sol-gel sintezom dobijaju čiste anatasne kristalne strukture sa veličinom kristalita od svega nekoliko nanometara. Uticaj jona retkih zemalja u anatasnoj kristalnoj strukturi titan-dioksida ogleda se u značajnom porastu specifične površine čestica. Takođe, sintetisani su nanoprahovi TiO₂ koloidnom tehnikom u cilju korelisanja različitih metoda sinteza sa strukturnim, morfološkim i optičkim svojstvima. Morfologija i veličina čestica su važni parametri nanostrukturnih materijala. Iz ovog razloga praćen je uticaj retke zemlje u anatasnoj strukturi TiO₂ na morfološka svojstva nanoprahova, pri čemu je utvrđeno da su nanočestice aglomerisane i imaju nepravilan zaobljen oblik.

Titan-dioksid se odlikuje efiksnom apsorpcijom ispod 400 nm, dok se uticaj retke zemlje u TiO₂ ogleda u nastanku novih apsorpcionih traka koje se uočavaju u spektralnom regionu od 400 nm do 1300 nm u kome nedopiran titan-dioksid ima zanemarljivu apsorpciju. Fotoluminescentna svojstva retkih zemalja inkorporiranih u anatas TiO₂ matricu ispitna su ekscitacionom i emisionom spektroskopijom. Pokazano je da je direktnim pobuđivanjem jona retke zemlje moguće dobiti efikasnu emisiju u širokom spektralnom regionu. Uticaj inkorporacije većeg jona retke zemlje različitog oksidacionog stanja u poređenju sa titanom ogleda se u amorfizaciji uzorka TiO₂, posebno pri većim koncentracijama jona dopanta. Kodopiranje jonima Li⁺ do određene koncentracije (9 at.%) menja strukturna, morfološka i optička svojstva TiO₂, uz zadržavanje čiste anatasne strukture. Joni Li⁺ ugrađeni u TiO₂ dopiran retkim zemljama dovode do uređenja narušene kristalne strukture i formiranja većih čestica. Osim toga, dolazi do promene lokalne simetrije oko jona Eu³⁺, pri čemu intenzitet emisije raste sa povećanjem sadržaja jona litijuma za 37,5% u slučaju uzorka koji sadrži 9 at.% Li⁺. Izračunati su i analizirani Judd-Ofelt-ovi parametri koji karakterišu emisiju Eu³⁺ i opisuju lokalnu strukturu u okolini jona europijuma, kao i kvantna efikasnost emisije.

Takođe, ispitivana je mogućnost dobijanja fotokatalitičkih nanomaterijala dopiranjem nanočestica TiO_2 trovalentnim jonima retkih zemalja. Uzorak TiO_2 dopiran sa 1 at.% Ho pokazuje najbolju efikasnost degradacije organske boje metil-oranž (97,3% nakon 4 h), u poređenju sa ostalim dopiranim uzorcima TiO_2 anatasne kristalne strukture.

Jedan od načina kojim se obezbeđuje manja energija potrebna za pobuđivanje TiO_2 i pomeranje praga apsorpcije iz ultraljubičaste u vidljivu oblast predstavlja adsorpcija organskih liganada na površinu TiO_2 . Iz ovog razloga, proučavana je površinska modifikacija nanoprahova TiO_2 dobijenih koloidnom sintezom, koji se odlikuju veoma malim česticama (~ 4 nm) sa velikom specifičnom površinom.

Ključne reči: titan(IV)-oksid, joni retkih zemalja, luminescentni materijali, Li^+ -kodopiranje, fotokatalitički materijali

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

Modification of structural, morphological and optical properties of anatase TiO₂ nanoparticles doped with trivalent rare-earth ions

ABSTRACT

The primary aim of this thesis is to explain the modification of structure, morphology and optical properties of anatase TiO₂ nanoparticles doped with trivalent rare-earth ions: praseodymium, neodymium, samarium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, and thulium, with the concentration of 1 at.%. These materials were synthesized by the sol-gel technique and further annealed at 420 °C. Structural properties of anatase TiO₂ and TiO₂ doped with trivalent rare-earth ions are studied by X-ray diffraction analysis. It was confirmed that pure anatase TiO₂ with the crystallite size of only a few nanometers was obtained by sol-gel synthesis. The incorporation of rare earth ions in the anatase TiO₂ is reflected in the significant increase of the specific surface area of TiO₂ nanopowders doped with rare-earth ions in comparison with undoped TiO₂. Also, the TiO₂ nanopowders were synthesized by a colloid technique to correlate the different methods of synthesis with structural, morphological and optical properties. Morphological properties and particle size are important parameters of the nanostructured material. Due to this, the influence of rare-earth ions on the morphological properties of anatase TiO₂ nanopowders is studied. It was found that TiO₂ nanoparticles doped with rare-earth ions are agglomerated and have an irregular rounded shape.

Titanium dioxide is characterized by an efficient absorption below 400 nm, while the influence of rare-earth ions on the optical properties of TiO₂ is reflected through the appearance of new absorption bands in the spectral region from 400 nm to 1300 nm, in which TiO₂ has a negligible absorption. Photoluminescence properties of the rare-earth ions were studied by excitation and emission luminescence spectroscopy. It is shown that efficient emission over a wide spectral region can be obtained by the direct excitation of rare-earth ions incorporated in anatase TiO₂ matrix. Influence of the incorporation of larger rare-earth ions with different oxidation state as compared to titanium is reflected in the amorphization of the TiO₂ nanopowders, especially at the higher concentration of dopant ions. It was found that co-doping with Li⁺ ions, which is possible for the concentration below 9 at.%, changes the crystallographic, morphological and optical properties while retaining pure anatase structure. Li⁺ ions in the host material act as a crystallization promoter and larger nanoparticles are obtained. Also, co-doping with lithium ions changes the local symmetry of Eu³⁺ ions, whereby the emission intensity increases with increasing content of Li⁺ ions, to 37,5% for the sample

TiO₂:3Eu co-doped with 9at.% Li⁺. Judd–Ofelt's parameters which are used to describe the local structure and relations within the environment of europium ions were calculated, as well as the quantum efficiency.

Anatase TiO₂ nanopowders doped with trivalent rare-earth ions are examined for the possible application as photocatalytic nanomaterials. Degradation of the organic dye (methyl orange) was used to estimate the photocatalytic properties of undoped TiO₂ and TiO₂ doped with trivalent rare-earth ions nanopowders. Enhanced degradation efficiency (97,3% after 4 h) in the case of TiO₂ nanopowder doped with 1at.% of holmium ions was observed, in comparison with other synthesized samples of TiO₂ nanopowders doped with rare-earth ions.

Another way that offers less energy for excitation of TiO₂ and shift of absorption threshold from ultraviolet to visible region represents the adsorption of organic ligands on the surface of TiO₂. Due to this, the influence of surface modification TiO₂ nanopowders featuring very small particles (~ 4 nm) and large specific surface area on the optical and photocatalytic properties of these nanopowders are studied.

Keywords: Titan(IV)-oxide, rare-earth ions, luminescent nanomaterials, lithium co-doping, photocatalytic nanomaterials

Scientific field: Physical chemistry

Specialized scientific filed: Physical chemistry of materials

Sadržaj

1. Uvodni deo	1
1.1. TiO ₂ i njegove primene.....	3
1.2. Svojstva titan(IV)-oksida i nanostrukturnog titan(IV)-oksida.....	6
1.3. Sinteze nanostrukturnih TiO ₂	12
1.4. Trovalentni joni retkih zemalja i njihova svojstva.....	21
1.5. Anatasni TiO ₂ dopiran trovalentnim jonima retkih zemalja.....	25
1.5.1. Postupak dopiranja.....	27
1.5.2. Struktura i stabilnost.....	31
1.5.3. Specifična površina i morfologija.....	32
1.5.4. Optička svojstva.....	34
1.5.5. Fotokatalitička svojstva.....	40
2. Predmet i cilj	46
3. Eksperimentalni deo	48
3.1. Sinteze nanostrukturnog anatsnog TiO ₂	48
3.1.1. Sol-gel sinteza.....	48
3.1.2. Koloidna sinteza.....	50
3.1.3. Površinska modifikacija organskim ligandima.....	51
3.2. Metode karakterizacije.....	52
3.2.1. Rendgenska difrakciona analiza.....	52
3.2.2. Adsorpciono-desorpciona analiza.....	54
3.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija.....	56
3.2.4. UV-VIS spektroskopija.....	57
3.2.4.1. Difuzno-refleksiona spektroskopija.....	57
3.2.4.1. Apsorpciona spektroskopija.....	59
3.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	61
3.2.6. Fotoluminescentana spektroskopija.....	61
4. Rezultati i diskusija	64
5. Zaključak	107
6. Literatura	110
7. Prilog	122

1. Uvodni deo

Razvojem nanotehnologije utvrđeno je da fizičko-hemijska svojstva materijala zavise od dimenzija njegovih čestica koje se mogu kontrolisati u procesu sinteze. Do danas je uspešno sintetisan i proučen veliki broj luminescentnih nanomaterijala sa odličnim svojstvima i širokom primenom za izradu displej uređaja [1, 2], optičkih vlakana [3], lasera [4] i fluorescentnih detektora [5]. Osim toga, ovi materijali služe kao obelaživači koji imaju značajnu ulogu u medicinskoj dijagnostici [6] i u kontroli životne sredine [7]. Uske spektralne linije u celom opsegu vidljivog dela spektra, dugo vreme života i dobra rezolucija samo su neka od svojstava koja luminescentnim nanomaterijalima omogućavaju primenu u savremenim uređajima. Ove karakteristike potiču od određenih strukturnih i morfoloških svojstava nanomaterijala, kao što je uniformna raspodela jona dopanta u rešetki domaćina, visoka kristaliničnost, uska raspodela veličina čestica, velika specifična površina čestica, odsustvo aglomerata i druge.

Komercijalni luminescentni nanomaterijali su obično neorganska jedinjenja u obliku prahova ili tankih filmova, koja se sastoje od materijala domaćina (matrice) i jona aktivatora (dopanta) koji se dodaje u vrlo malim količinama, reda veličine nekoliko atomskih procenata. Kao optički aktivni joni mogu se koristiti joni retkih zemalja (RE, *eng.* Rare Earth) ili prelaznih metala. Velika prednost retkih zemalja u odnosu na prelazne metale jeste mala širina emisionih linija i mogućnost postizanja emisije u širokom opsegu elektromagnetnog spektra. Posledica zabranjenih električno-dipolnih prelaza između stanja sa istom multipletnošću, tačnije između podnivoa u okviru $4f$ ljuske kod retkih zemalja, jeste mala verovatnoća njihovog odigravanja što ima za posledicu slabu luminescenciju [8]. Zbog toga je korišćenje materijala domaćina od ključnog značaja za efikasno pobuđivanje jona aktivatora u širokom spektralnom opsegu. Pored jona aktivatora, matrici se mogu dodati i različiti joni alkalnih metala (najčešće joni Li^+), kako bi došlo do povećanja intenziteta luminescencije.

Stabilni neorganski oksidi su se pokazali kao odlične matrice za dobijanje luminescentnih materijala zbog svoje toplotne, hemijske i mehaničke stabilnosti. Itrijum-oksidi (Y_2O_3) predstavlja dobru matricu za dopiranje jonima retkih zemalja zbog male energije fonona, koji u značajnoj meri umanjuju neradijativnu relaksaciju pobuđenih stanja [9]. Međutim, visoki troškovi izrade ovog materijala ograničavaju njegovo dalje korišćenje. Kao alternativa može se koristiti titan(IV)-oksidi (TiO_2) koji spada u grupu poluprovodničkih materijala sa širokim energetske procepom, dobrom osetljivošću za apsorpciju svetlosti i mogućnošću prenosa energije na jone dopanta. Posebno su interesantna istraživanja posvećena

dopiranju nanočestica TiO_2 jonima retkih zemalja koja su imala za cilj dobijanje luminescentnih nanomaterijala. Ideja za korišćenje jona retkih zemalja proistekla je iz činjenice da oni imaju veliki broj pobuđenih energetske nivoa koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju zračenja u širokom intervalu talasnih dužina, iz bliske infracrvene (IC), vidljive (VID) i ultraljubičaste (ULJ) oblasti elektromagnetnog spektra. Svaki jon daje različitu boju u elektromagnetnom spektru koja je posledica karakterističnih energetske prelaza između njihovog pobuđenog i osnovnog elektronskog stanja.

Poslednjih nekoliko godina, objavljen je veliki broj naučnih radova koji se bave ispitivanjem novih sinteza nanostrukturnog TiO_2 za primenu u fotokatalizi [10–15]. Neki od glavnih izazova u cilju poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti TiO_2 su: poboljšanje apsorpcije energije u vidljivom spektralnom regionu, smanjenje brzine rekombinacije fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja, povećanje specifične površine čestica i broja aktivnih mesta na površini. Ugrađivanje jona retkih zemalja u rešetku TiO_2 može da modifikuje njegov energetski procep energetskim pod-nivoima jona retke zemlje [10, 14]. Elektronski prelazi iz valentine zone TiO_2 na prazne energetske pod-nivoe jona retkih zemalja zahtevaju manju energiju u poređenju sa prelazom iz valentine u provodnu zonu TiO_2 i mogu biti indukovani vidljivom svetlošću. Osim toga, značajan uticaj na fotokatalitička svojstva materijala imaju: koncentracija jona dopanta, kristalna struktura TiO_2 , nivo kristaliničnosti, kao i njegova površina i morfologija.

Manja energija potrebna za pobuđivanje TiO_2 i pomeranje praga apsorpcije iz ULJ u VID oblast može se obezbediti adsorpcijom organskih liganada na površinu TiO_2 . Na taj način formira se kompleks sa prenosom naelektrisanja koji za posledicu ima promene u elektronskoj strukturi obe komponente, odnosno lokalizovane orbitale površinski vezanih organskih liganada se elektronski sprežu sa delokalizovanim elektronskim nivoima provodne zone TiO_2 čime se formiraju novi energetski nivoi [16, 17].

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazana je temeljna studija modifikovanja strukturnih, morfoloških, optičkih i fotokatalitičkih svojstava anatas TiO_2 nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja, pri čemu je ispitivana površinska modifikacija čestica TiO_2 , kao i uticaj različitih sinteza na pomenuta svojstva TiO_2 . Dopiranje predstavlja proces kontrolisanog dodavanja malih količina različitih jona u cilju modifikovanja fizičko-hemijskih svojstava primarnog materijala bez formiranja druge faze. Izbor i koncentracija jona dopanta zavisi od matrice, ali i od polja primene materijala. U ovoj disertaciji u anatas TiO_2 su ugrađivani sledeći joni retkih zemalja: prazeodijum (Pr), neodijum (Nd), samarijum (Sm),

europijum (Eu), disprozijum (Dy), terbijum (Tb), holmijum (Ho), erbijum (Er) i tulijum (Tm), pri koncentraciji od 1 at.%. Pomenuti materijali sintetisani su sol-gel tehnikom i žareni na temperaturi od 420 °C u atmosferi vazduha sa ciljem da se dobije čista anatasna kristalna struktura TiO₂. Za sintezu nanoprahova čije se čestice odlikuju značajno većom specifičnom površinom korišćena je tehnika dobijanja koloidnog rastvora TiO₂ koji je potom sušen u atmosferi argona.

1.1. TiO₂ i njegove primene

Engleski geolog Villiam Gregor je 1791. godine u prirodi pronašao crni pesak nalik baru (eng. Mineral Menachanite). Par godina kasnije, poznati nemački hemičar Martin H. Klaproth dolazi do zaključka da se u ovom mineralu javlja novi hemijski element u obliku oksida, kojem daje ime titan. Najvažniji mineralni izvori titan(IV)-oksida (titan-dioksida ili TiO₂) su: rutil (sadrži 93–96 % TiO₂), leukoksen (< 90 % TiO₂) i ilmenit (44–70 % TiO₂), a moguće ga je pronaći i u rudama: titanit (CaTiSiO₅), perovskit (CaTiO₃), sfen, anatas i brukit.

Titan(IV)-oksid se već decenijama intenzivno primenjuje u svakodnevnom životu, a oblast primene TiO₂ u tehnologiji zavisi od dimenzija njegovih čestica, kristalne strukture i morfologije. TiO₂ čije su čestice dimenzija većih od 100 nm redovno se koristi kao beli pigment u proizvodnji papira, plastike, slikarskih boja i kao prirodno sredstvo za bojenje hrane i pića (E171) [18–20]. Razlozi za to su: izuzetna hemijska stabilnost, netoksičnost, visok indeks prelamanja, kao i niska cena ovog materijala. Nanostrukturni titan-dioksid (veličina čestica <100 nm) ima mnogo širu industrijsku primenu u poređenju sa TiO₂ većih čestica, tako da se sve češće može naći u različitim kozmetičkim preparatima (paste za zube, kozmetika za negu kože i zaštitu od sunca) i farmaceutskim proizvodima (pilule i tablete) [18, 21–23]. Zahvaljujući netoksičnosti, hemijskoj i biološkoj inertnosti i biokompatibilnosti u poslednjih par godina intenzivno se primenjuje kao biomaterijal u stomatologiji i ortopediji (implanti, ojačanje mehaničkih potpora i dr.) [24–26]. Takođe, usled izvanredne otpornosti na fotoindukovanu i hemijsku koroziju ima veliku upotrebu kao zaštitni sloj metalnih proizvoda u građevinskoj i automobilskoj industriji [27, 28]. Određenim polimerima korišćenim za prevlake betona ili onima koji se koriste za impregnaciju betona u građevinskoj industriji dodaje se nanostrukturni TiO₂ koji odlaže fotodegradaciju polimera, a istovremeno služi kao fotokatalizator za prečišćavanje vazduha [29]. Odlična antibakterijska svojstva koja su rezultat

izvanredne oksidacione sposobnosti fotokatalizatora TiO_2 omogućavaju njegovu primenu u medicini za oblaganje medicinskih instrumenata i pribora [30, 31]. Sredinom 1980-ih godina započete su studije vezane za oksidacione sposobnosti osvetljenog titan-dioksida u cilju eliminisanja ćelija tumora [32]. U prvim eksperimentima korišćene su osvetljene TiO_2 koloidne suspenzije, a kasnije je utvrđeno da je moguće čak i selektivno uništavati jednu po jednu ćeliju raka pomoću polarizovane i osvetljene TiO_2 mikroelektrode [31, 33].

Najveći broj istraživanja usmeren je na primenu titan(IV)-oksida za uklanjanje zagađivača u životnoj sredini i konverziju solarne energije [29, 31, 33–40]. Zbog velike energije zabranjene zone (3,2 eV za anatasnu i 3,0 eV za rutilnu kristalnu strukturu) TiO_2 apsorbuje manje od 5% dostupnih fotona sunčeve svetlosti, što ga čini relativno neefikasnim fotokatalizatorom. Glavni nedostatak predstavlja energetska gubitak koji nastaje usled velike stope neradijativne rekombinacije fotogenerisanih naelektrisanja, što se ogleda u relativno niskom prinosu dugoživećih naelektrisanja. Poboljšanje fotohemijske konverzije energije zahteva produženo vreme života fotogenerisanih naelektrisanja kao i odgovor u vidljivom delu spektra, što se može postići korišćenjem nanostrukturnog TiO_2 [41, 42], kuplovanjem TiO_2 sa drugim oksidima (SnO_2 , CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , WO_2 , MoO_3 , ZnO ,...) [43–44] ili njegovom modifikacijom [10–14, 45–73]. Predloženo je nekoliko postupaka za modifikaciju TiO_2 : površinska modifikacija TiO_2 metalima ili organskim ligandima i ugradnja metalnog ili nemetalnog jona u rešetku TiO_2 (dopiranje).

Glavni cilj dopiranja jeste da se podstakne pomeranje praga apsorpcije ka višim talasnim dužinama, pri čemu je poželjno da se ne naruši kristalna struktura TiO_2 , već da se dopiranjem modifikuje njegova elektronska struktura. Nanostrukturni materijali pokazuju veću toleranciju na strukturne distorzije u odnosu na materijale većih dimenzija zbog njihovog svojstvenog naprezanja rešetke (*eng.* Lattice Strain). Proširena oblast primena TiO_2 omogućena smanjenjem veličine čestica i poboljšanjem njegovih funkcionalnih svojstava prikazana je u **Tabeli 1**. Detaljan pregled oblasti primene modifikovanog titan-dioksida ugrađivanjem različitih metalnih i nemetalnih jona u rešetku TiO_2 , naveden je u **Tabeli 2**.

Tabela 1. Oblasti primene TiO₂ u zavisnosti od veličine čestica [47].

<i>Jedinjenje</i>	<i>Svojstva</i>	<i>Primene</i>
	Optička (visok indeks prelamanja n≈2,4)	Beli pigment
TiO ₂	Poluprovodnička	Fotokatalizator (degradacija organskih jedinjenja), Solarne ćelije
	Hidrofobna	Premazi protiv zamagljivanja stakla
	Otpornost	Gas senzor
Nanostrukturni TiO ₂	Optička	Monohromatski ekrani
Veličina 20–50 nm	Optička (apsorpcija UV zračenja)	Zaštita od sunčevog zračenja
Veličina 50–100 nm	Optička (visok indeks prelamanja n≈2,4)	Beli pigment
Veličina > 100 nm	Poluprovodnička	Fotokatalizator za isparljive organske materije, Prečišćavanje vazduha (H ₂ S i drugih zagadivača), Samostalno čišćenje stakla, tekstila i dr.

Tabela 2. Oblasti primene TiO₂ u zavisnosti od prirode dopantnog jona.

<i>Dopanti</i>	<i>Kristalna struktura</i>	<i>Oblast primene</i>	<i>Literatura</i>
N, S, C, Ag, Pt, Pd, Mg, Bi, Nb, ...	Anatas Rutil	Izrada solarnih ćelija (konverzija u el. energiju)	[49–52]
S, C, Pt, Ti, ...	Anatas Rutil	Proizvodnja vodonika	[53–56]
RE, Au, Ag, Cu, Mo, Ru, Os, V, Rh, Pd, Fe, Pt ...	Anatas	Fotokataliza (prečišćavanje vode, vazduha)	[10–14, 46, 57, 58]
Al, Li, K	Rutil	Prehrambena industrija (E171) Slikarstvo i građevinska industrija (boje, farbe) Kozmetička industrija (paste za zube, karmini, kreme za sunčanje)	[59]
Ag, Pt, Au	Rutil	Prehrambena industrija (pakovanje hrane) Tekstilna industrija	[60]
Ag, Ca	Rutil	Stomatologija i ortopedija (prevlake na implantima) Medicina (kateteri, zamena za kost, kontaktna sočiva, prevlake na medicinskim alatima, terapija kancerogenih tkiva)	[61–64]
N, Bi, Fe	Rutil/Anatas	Građevinska i automobilska industrija (zaštita od korozije, samostalno čišćenje, protiv zamagljivanja)	[65, 66]
Cr, Al, Nb	Rutil	Gas-senzor (O ₂ , NO ₂ , H ₂ S)	[67–69]
Al	Rutil	Memorija kompjutera DRAM (<i>eng.</i> Dynamic Random-Access Memory)	[70]
Ho/Yb ... Er/Yb	Anatas Rutil	Up-konvertori	[71, 72]

Kao što se može primetiti, tematski okvir istraživanja TiO_2 menjao se kroz vreme. Sadašnja istraživanja fokusirana su na proučavanje nanostrukturnog TiO_2 sa aspekta funkcionalnih materijala podesnih električnih, magnetnih i optičkih svojstava. Poslednjih nekoliko godina, objavljen je značajan broj naučnih radova (literatura će biti detaljno navedena u delu 1.5. (*anatasni TiO_2 dopiran trovalentnim jonima retkih zemalja: sinteze i svojstva*)) koji se bave ispitivanjem novih sinteza nanostrukturnog titan(IV)-oksida dopiranog trovalentnim jonima retkih zemalja za njegovu primenu u fotokatalizi i senzorima.

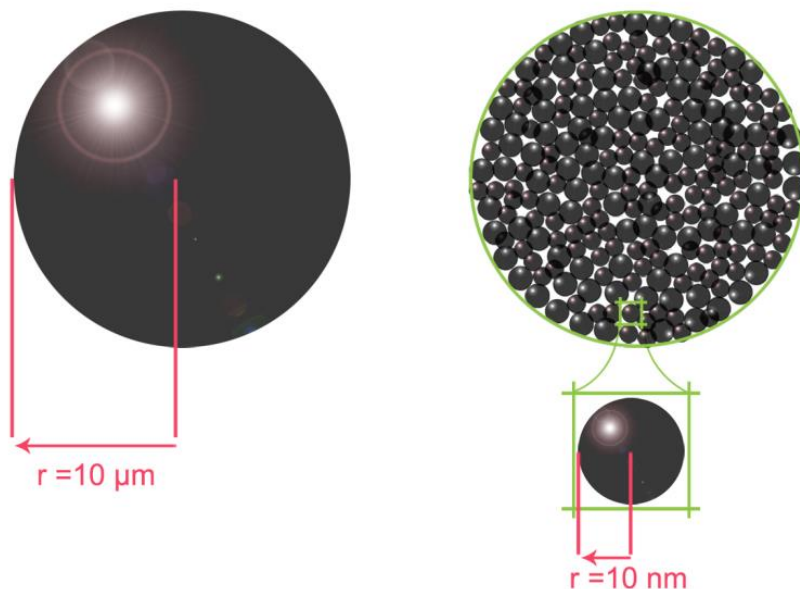
1.2. Svojstva titan(IV)-oksida i nanostrukturnog titan(IV)-oksida

Nanostrukturni materijali su danas veoma atraktivni zbog svojih izvanrednih fizičkih, hemijskih i mehaničkih svojstava. U literaturi se deklariraju kao materijali koji poseduju bar jednu dimenziju manju od 100 nm. Nanostrukturni materijali poseduju veću specifičnu površinu i povoljniji odnos površina/zapremina u odnosu na materijale većih dimenzija.

Sinteza nanostrukturnih materijala željenih dimenzija, morfologije, kristalne strukture, mikrostrukture i hemijskog sastava je od suštinske važnosti za naučno-istraživački rad, kao i za potencijalnu primenu (senzori, magnetni materijali, superprovodnici, katalizatori, luminescentni materijali itd.). Morfologija ovih materijala može da varira, od izolovanih čestica preko trodimenzionalnih materijala sačinjenih od povezanih nanometarskih čestica, pa do tankih filmova, žica i cevi. Poznato je da funkcionalna svojstva nanostrukturnih materijala zavise od fizičko-hemijskih svojstava (optička svojstva, specifična površina čestica,...) koja su određena strukturnim karakteristikama materijala, kao što su: fazni sastav, veličina kristalita, stepen kristaliničnosti, prisustvo defekata i morfologija čestica.

Svođenjem materijala na nanometarske dimenzije drastično se povećava broj atoma na površini (*Slika 1.*) koji čine optička, fotokatalitička i druga svojstva materijala veoma osetljivim na morfologiju površine. Takođe, menjaju se strukturna svojstva materijala (kristalna simetrija i parametri rešetke), ali može doći i do strukturne transformacije tako da faze koje su nestabilne kod materijala većih dimenzija mogu postati stabilnije kod nanostrukturnih materijala [73]. Nanostrukturni materijali imaju primetno niže vrednosti parametara rešetke, značajno nižu temperaturu topljenja, bolju električnu provodljivost i izvanredna magnetna svojstva. Karakteristike nanostrukturnih materijala mogu se kontrolisati

u procesu sinteze podešavanjem veličine, oblika, distribucije, uniformnosti, specifične površine i stepena aglomeracije čestica [73].

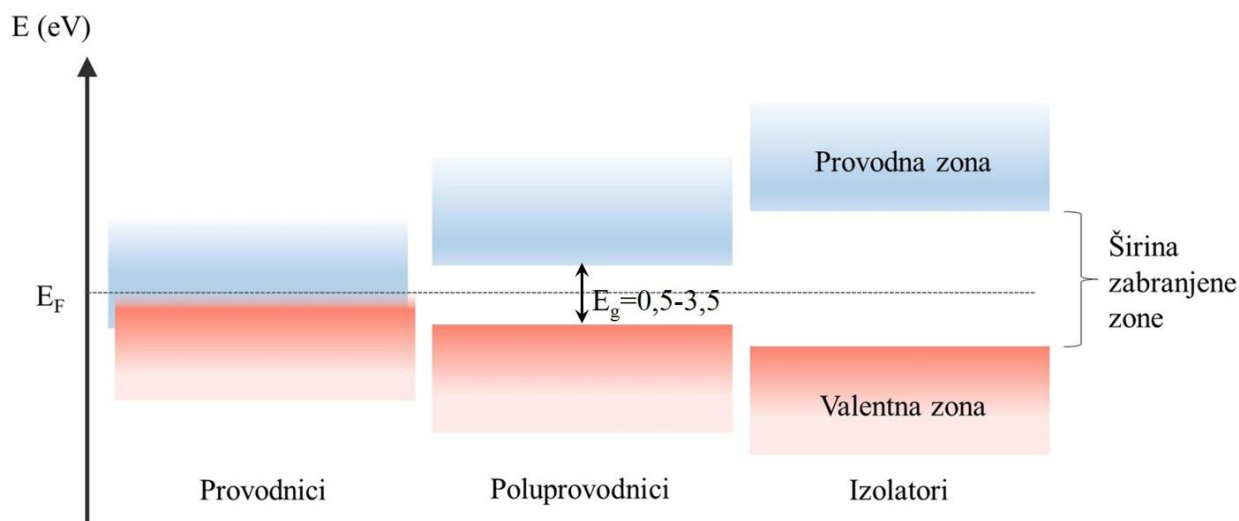


Slika 1. Ilustracija povećanja specifične površine usled smanjenja veličine čestica na nanometarske dimenzije.

Metali grade raznovrsna oksidna jedinjenja koja imaju različitu strukturnu geometriju i čija elektronska struktura može ispoljiti provodni, poluprovodni ili izolatorski karakter (**Slika 2.**). Kada čestica ima elektronsku strukturu poluprovodnika najviši popunjeni elektronski nivo (valentna zona) i najniži nepopunjen nivo (provodna zona) su odvojeni energetske procepom ili zabranjenom zonom (E_g , eng. Band Gap), odnosno, regionom lišenim energetskih nivoa. Vrednost energije zabranjene zone kod poluprovodnika može iznositi između 0,5–3,5 eV. Elektronska struktura TiO_2 se obično opisuje valentnom zonom koja se prvenstveno sastoji od $2p$ orbitala kiseonika i provodne zone koja se uglavnom sastoji od $3d$ orbitala titana [74].

Svođenjem materijala na nanometarske dimenzije može doći do promene njegovih optičkih svojstva. Usled smanjenja veličine čestice značajno se povećava odnos površina/zapremina materijala što dovodi do promene u lokalnoj simetriji, jačini kristalnog polja i indeksu prelamanja, u poređenju sa materijalima većih dimenzija. U skladu sa teorijom kristalnog polja, energetske nivoi jona dopanta u poluprovodničkim i izolatorskim materijalima mogu da se menjaju usled uticaja elektrostatičkog polja okruženja i lokalne simetrije, pri čemu može ispoljiti nehomogeno širenje emisionih linija u odnosu na materijal većih dimenzija.

Pomeranje praga apsorpcije ka višim talasnim dužinama, luminescencija zavisna od veličine čestica, kao i nelinearni optički efekti, samo su neki primeri zanimljivih optičkih svojstava izraženih u ovim materijalima [75].

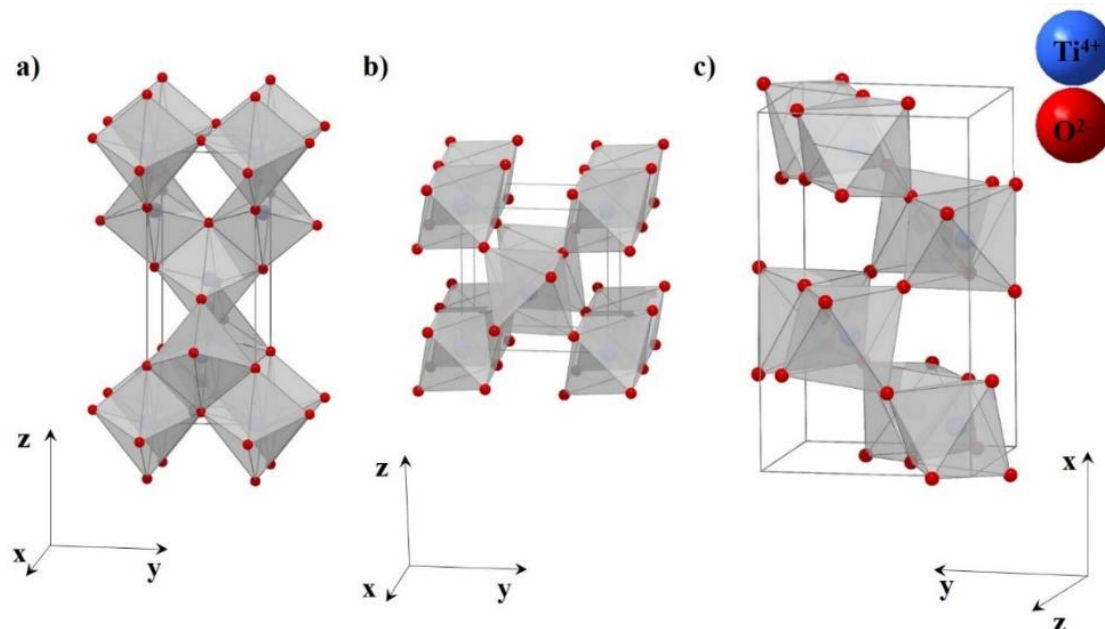


Slika 2. Prikaz energetske zone kod provodnika, poluprovodnika i izolatora.

TiO₂ pripada grupi oksida prelaznih metala, koji ima molarnu masu 79,866 g/mol i tačku topljenja 1843 °C. U prirodi se može naći u sledećim kristalnim strukturama: rutil (tetragonalna), anatas (tetragonalna) i brukit (ortorombična), koje su prikazane na **Slici 3**. U laboratoriji dodatnim termičkim tretmanom pod visokim pritiscima, od anatasnog ili rutilnog TiO₂ može se dobiti veliki broj kristalnih struktura titan-dioksida, a najpoznatije su: TiO₂(B) (monoklinična), kolumbit-TiO₂ (ortorombična), badelit-TiO₂ (monoklinična), ramsdelit-TiO₂ (ortorombična), kotunit-TiO₂ (ortorombična), fluorit-TiO₂ (kubična), pirit-TiO₂ (kubična) [76,77]. Manje poznate kristalne strukture TiO₂ uglavnom su dizajnirane i proučavane za potencijalne primene kod litijum-jonskih baterija [77].

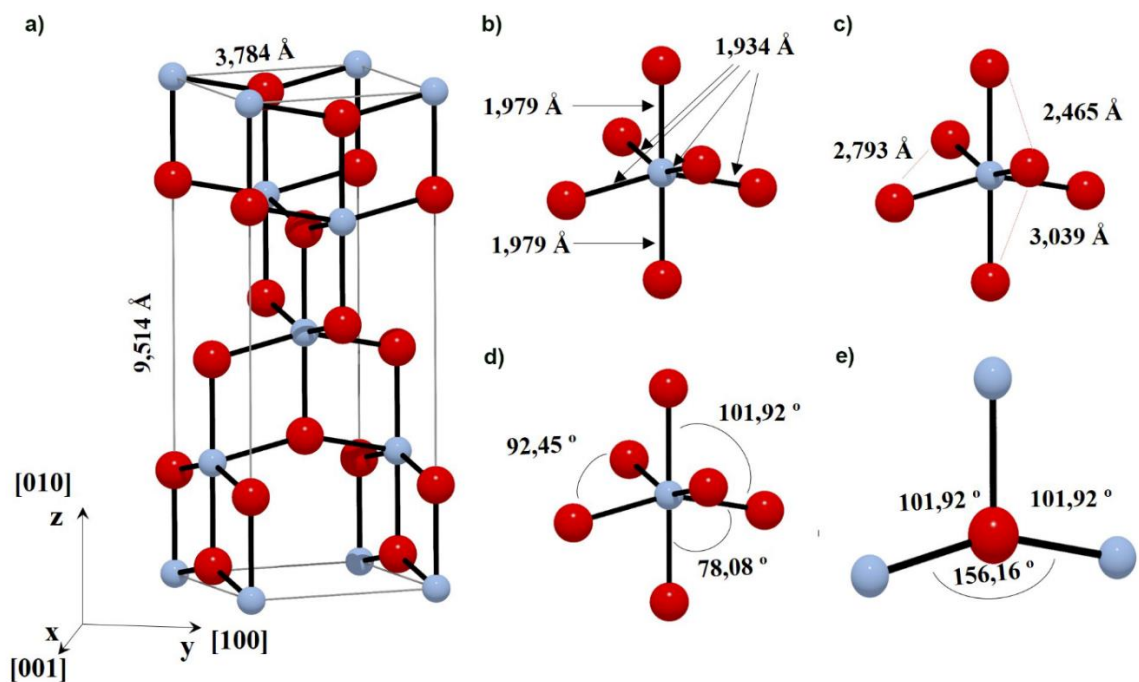
Rutilna kristalna struktura TiO₂ je našla široku primenu u medicini i stomatologiji zbog svojih izvanrednih antimikrobnih i antibakterijskih svojstava, kao i odlične biokompatibilnosti, dok se anatasna intenzivno primenjuje u tehnologiji i industriji. Široka primena anatas TiO₂ posledica je izvanredne hemijske, mehaničke i termičke stabilnosti, netoksičnosti, velike tvrdoće, visoke dielektrične konstante, visokog indeksa prelamanja ($n=2,488$), velikog energetskog procepa (3,2 eV (387 nm)), niske energije fonona (<700 cm⁻¹) i dr [78,79]. Opšte je prihvaćeno da je anatasna kristalna struktura u fotokatalitičkim procesima hemijski aktivnija

od rutilne strukture TiO_2 koja pokazuje znatno manju sposobnost da adsorbuje molekule O_2 , što je neophodno za proizvodnju dugoživućih fotogenerisanih parova elektron/šupljina [47].



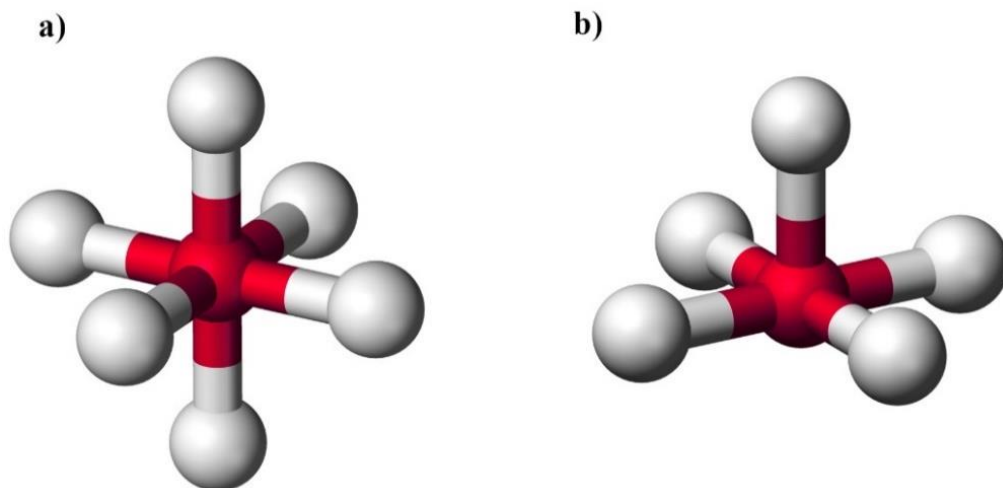
Slika 3. Kristalne strukture TiO_2 : a) anatas, b) rutil i c) brukit.

Anatas TiO_2 (**Slika 4a.**) je niskotemperaturna kristalna struktura koja se sastoji iz oktaedra u kojem su joni Ti^{4+} okruženi sa šest jona kiseonika, ali kako su hemijske veze između četiri jona kiseonika i jona titana kraće u odnosu na ostala dva jona kiseonika, anatas TiO_2 ima strukturni izgled spoljoštenog oktaedra. Četiri atoma kiseonika u rogljevima pravougaone prizme su udaljeni od centralnog jona titana za $1,934 \text{ \AA}$, a druga dva kiseonika za $1,979 \text{ \AA}$ (**Slika 4b.**). Rastojanje između jona kiseonika duž ivica ćelije iznosi $3,039 \text{ \AA}$ i $2,465 \text{ \AA}$, dok rastojanje između unutrašnjih kiseoničnih jona iznosi $2,793 \text{ \AA}$ (**Slika 4c.**). Tri jona titana koja okružuju kiseonik leže na rogljevima jednakokrakog trougla zaklapajući uglove od $101,92^\circ$ i $156,16^\circ$ (**Slika 4e.**). Vrednosti dužine veza i uglova između atoma određene su korišćenjem programa za vizuelizaciju molekulskih i kristalnih struktura, *Diamond 3.0*. Kao ulazni parametri za anatasnu, rutilnu i brukitnu kristalnu strukturu korišćene su sledeće kristalografske kartice ICSD: 63711, 31330 i 31122.



Slika 4. Uglovi i dužine veza između jona titana (plavi) i kiseonika (crveni) u anatase TiO_2 .

Promena dimenzije čestice uzrokuje veću koncentraciju defekata u kristalnoj rešetki, što dovodi do promena naprezanja u nanostrukturnim materijalima pogotovo na površini. Sa smanjenjem dimenzija sfernih nanočestica (<20 nm) dolazi do promene koordinacije površinskih atoma od heksakoordinisane (oktaedarske) do pentakoordinisane (kvadratno piramidalne), što je praćeno kontrakcijom Ti-O veze i izduženjem Ti-Ti veze [80, 81]. Na **Slici 5.** prikazane su oktaedarska i kvadratno-piramidalna koordinacija atoma u TiO_2 . U slučaju sfernih nanočestica, kod svih površinskih atoma dolazi do promene koordinacije usled velike zakrivljenosti površine, što za posledicu ima veću reaktivnost nanočestica. Međutim, kod nanocevi, samo se kod određenog broja atoma na površini javlja ovaj efekat. Stoga su atomi na zakrivljenijim površinama nanocevi reaktivniji od ostalih površinskih atoma.



Slika 5. Oktaedarska a) i kvadratno-piramidalna koordinacija b) atoma u TiO_2 [82, 83].

Različite kristalne strukture TiO_2 odlikuju se različitim tvrdoćom, gustinom, indeksom prelamanja, energijom zabranjene zone, temperaturom topljenja, toplotnim kapacitetom pri $p=\text{const}$ i strukturom energetskih zona [78, 84]. Parametri kristalne rešetke kao i pomenuta svojstva anatasne, rutilne i brukitne kristalne strukture prikazani su u **Tabeli 3**.

Formiranje anatasne kristalne strukture se dešava na nižim temperaturama ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) što favorizuje dobijanje neaglomerisanih nanočestica, čime se objašnjava veća specifična površina čestica i veći broj aktivnih centara na površini. Na temperaturama iznad $500\text{ }^\circ\text{C}$ započinje transformacija anatasne u rutilnu kristalnu strukturu, dok se stabilna rutilna struktura može očekivati na temperaturama iznad $800\text{ }^\circ\text{C}$. Na temperaturu transformacije utiče koncentracija defekata u kristalnoj rešetki i na površini (uključujući nečistoće i dopante), veličina čestica, primena visokih pritisaka i temperatura žarenja.

Tabela 3. Svojstva nanostrukturnog titan-dioksida [78, 85–87].

<i>Kristalna struktura TiO₂</i>	<i>Anatas</i>	<i>Rutil</i>	<i>Brukit</i>
<i>Svojstva</i>			
Prostorna grupa	I4 ₁ /amd tetragonalna	P4 ₂ /mnm tetragonalna	Pbca ortorombična
Parametri rešetke (Å)	a =b= 3,7845 c = 9,5143	a =b= 4,5937 c =2,9587	a = 9,1840 b = 5,4470 c = 5,1540
Zapremina jedinične ćelije (Å ³)	136,27	62,43	257,38
Broj atoma po jediničnoj ćeliji	12	6	24
Ose simetrije	16	16	8
Ti–O dužina veze (Å)	1,934 1,979	1,949 1,979	1,842–2,032
Gustina (kgm ⁻³)	3830	4240	4170
Toplotni kapacitet C_p^0 na 25 °C (J/mol °C)	55,52	55,06	–
Energetski procep (eV)	3,2	3,0	–
Indeks prelamanja	2,5688	2,9467	2,8090
Tvrdoća (Mohs)	5,5–6,0	6,5–7,0	5,5–6,0

U literaturi postoje različita mišljenja o tome koja je kristalna struktura TiO₂ najstabilnija kada se radi o kristalima malih dimenzija [88–90]. Eksperimenti su pokazali da se relativna stabilnost faze može promeniti ukoliko se veličina čestice smanji do dovoljno niskih vrednosti, usled efekta površinske energije. Sa smanjenjem veličine čestica specifična površina se povećava, što utiče na slobodnu površinsku energiju i površinski napon. Ustanovljeno je da su kritične veličine čestica ispod kojih anatas TiO₂ predstavlja najstabilniju kristalnu strukturu 11 nm [88] ili 15 nm [89], dok je izvesno da je za veličinu čestica iznad 35 nm rutil TiO₂ najstabilniji. Za veličine između ovih vrednosti postoje stanovišta koja tvrde da je brukitna kristalna struktura najstabilnija [88] ili su i brukitna i rutilna struktura jednako stabilne usled veoma bliskih vrednosti slobodne energije.

1.3. Sinteze nanostrukturnih TiO₂

Relativno velika specifična površina, odnos površina/zapremina, veliki broj atoma na površini čestica, poboljšani transport naelektrisanja i životni vek fotogenerisanih parova elektron/šupljina nanostrukturnog titan-dioksida predstavljaju samo neka od svojstava koja su od interesa za tehnološke primene [91, 92]. Do danas su dobijeni različiti oblici

nanostrukturnog TiO₂, kao što su nanočestice, nanocevi, nanošipke, nanovlakana, nanolistići i nanofilmovi. Ove strukture se mogu sintetisati različitim metodama sinteza iz tečne faze: sol-gel, hidrotermalni/solvotermalni metod, tehnika micela, metoda direktne oksidacije, metoda anodne oksidacije, elektrohemijske sinteze, mikrotalasna tehnika, sprej piroliza, sonohemijski postupak i druge.

Sol-gel sinteza predstavlja efikasnu niskotemperaturnu sintezu, izuzetno ekonomičnu koja ne zahteva skupu opremu niti komplikovano izvođenje. Razvoj ove metode započinje 1980. godine, a prednosti su: dobijanje dobro definisanih nanokristalnih prahova i mogućnost dobijanja homogenih višekomponentnih materijala sa uniformnom distribucijom dopantnog jona u matrici kontrolisane morfologije i poroznošću. Primena sol-gel metode zasniva se na mogućnošću formiranja neorganskih mreža iz rastvora u kojima su ravnomerno distribuirani joni matrice i joni dopanta.

Ova sinteza uključuje procese hidrolize i polikondenzacije, prilikom kojih se putem dehidratacije i/ili dealkoholacije formiraju Ti-OH-Ti ili Ti-O-Ti veze sa gustom trodimenzionalnom umreženom strukturom, koja nakon termičkog tretmana daje titan-dioksid (*Slika 6.*). Proces sinteze nanoprahova TiO₂ se može podeliti u četiri faze, što je šematski prikazano na *Slici 7.* U prvoj fazi se reakcijom hidrolize prekursorski rastvor prevodi u koloidni rastvor-sol, iz kojeg se zatim u drugoj fazi reakcijama polikondenzacije stvara umrežena struktura, odnosno formira se gel. Prilikom dopiranja materijala vodeni rastvor dopanta se dodaje u rastvor prekursora, nakon čega sledi geliranje. U trećoj fazi sinteze, u toku procesa zagrevanja, tj. sušenja gela dolazi do eliminacije tečne faze i do formiranja poroznih materijala. Finalnu fazu čini termički tretman koji je neophodan kako bi se dobili jednofazni prahovi željenog sastava i kristaliničnosti.

Najčešće korišćeni prekursori za sol-gel sintezu su alkoksidi titana rastvoreni u odgovarajućim rastvaračima (titan-nbutoksid, titan-etoksid, titan(IV)-izopropoksid (TTIP) i drugi). U postupku hidrolize titan(IV)-izopropoksida, dobijaju se čestice sa malom specifičnom površinom, širokom distribucijom veličina pora i sa značajnim doprinosom pora u mezoporoznoj skali (<50 nm) [93]. Dobijeni gelovi mogu se podvrgnuti odgovarajućim termičkim tretmanom u cilju dobijanja različitih kristalnih struktura TiO₂.

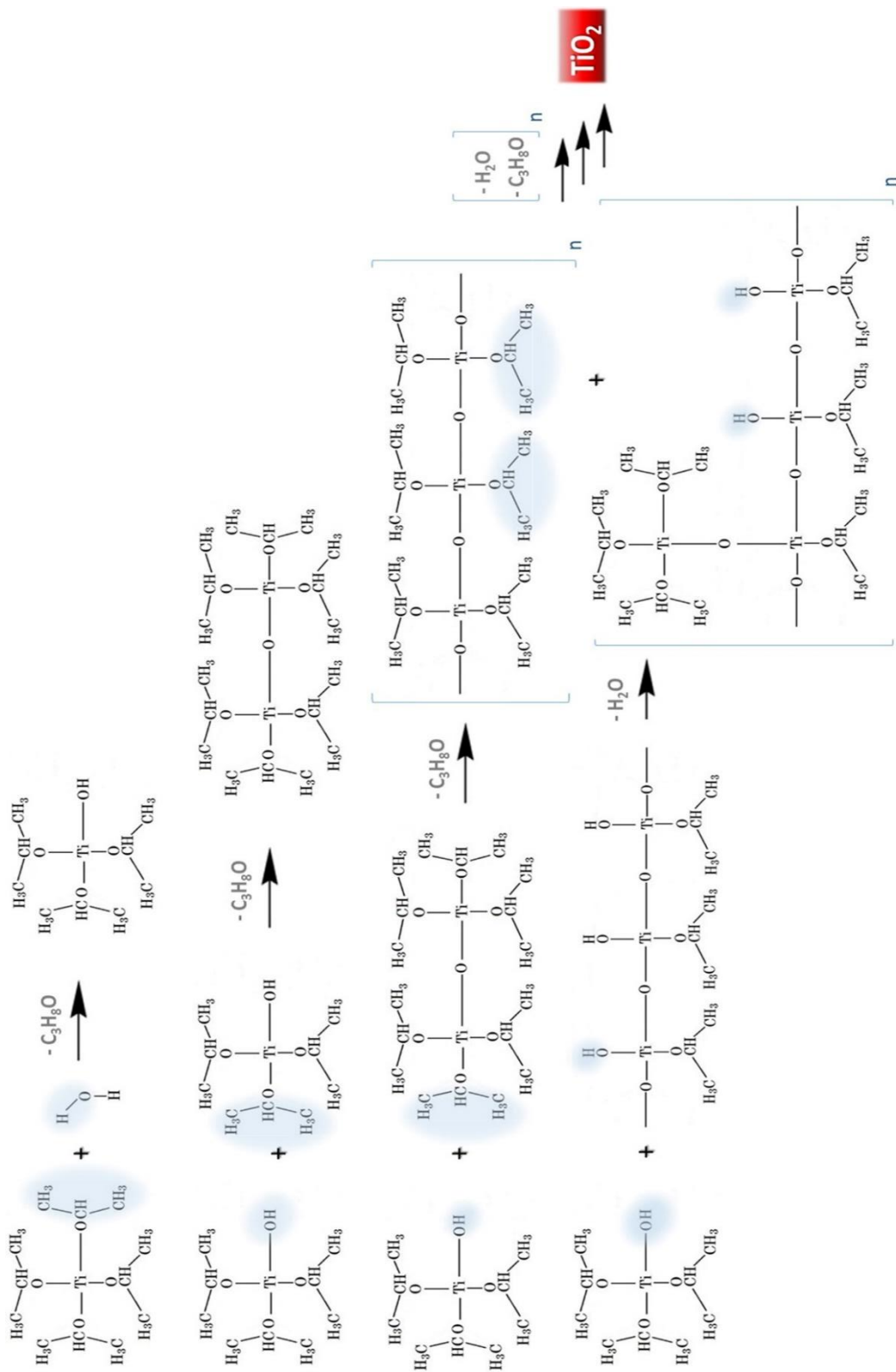
Proces sinteze koloidnih nanočestica TiO₂ sol-gel metodom, takođe kao prekursorske materijale koristi alkoksidi titana rastvorene u odgovarajućim rastvaračima [94]. Postupak sinteze se sastoji od dva koraka. Prvi korak podrazumeva hidrolizu prekursorskog rastvora na

sobnoj temperaturi, a zatim na povišenoj temperaturi ($\approx 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) u toku procesa kondenzacije nastalih hidrolizovanih vrsta dolazi do stvaranja oksida metala. Brzine reakcija hidrolize i kondenzacije utiču na svojstva finalnog proizvoda, tako što uopšteno sporija i kontrolisanija hidroliza dovodi do formiranja manjih i uniformnijih čestica. Takođe, veličina i struktura alkoksi grupe, temperatura i pH vrednost imaju važnu ulogu. Povoljan odnos površina/zapremina za posledicu ima veliki broj atoma na površini. Stoga površinske pojave imaju značajan uticaj na svojstva koloidnih čestica.

Hidroliza titan(IV)-hlorida (TiCl_4) predstavlja još jedan način sol-gel sinteze za dobijanje koloidnih nanočestica TiO_2 sa uskom raspodelom veličina čestica [92]. Rastvaranjem TiCl_4 u vodi, atomi titana bivaju koordinisani jonima Cl^- , OH^- i molekulima H_2O , čime započinje proces nukleacije. Nakon toga, hidroksilne grupe podležu reakcijama polikondenzacije podstaknute difuzijom Cl^- i H^+ jona. Titan(IV)-oksid dobijen hidrolizom TiCl_4 se odlikuje većim česticama u poređenju sa TiO_2 koji je dobijen sintezom koja kao prekursor koristi alkoksido titana.

U ovoj disertaciji za sintezu nanoprahova TiO_2 sa velikom specifičnom površinom čestica, kao i nanoprahova TiO_2 dopiranih trovalentnim jonima retkih zemalja korišćene su: koloidna sol-gel sinteza bazirana na hidrolizi TTIP i standardna sol-gel sinteza, stoga će ove tehnike biti detaljnije opisane u delu 3.1. (*Sinteze nanostrukturnog anatasnog TiO_2*).

Slika 6. Procesi hidrolize i polikondenzacije titan(IV)-izopropoksida koji rezultuju formiranjem TiO₂.





Slika 7. Šema sol-gel sinteze.

Hidrotermalna sinteza podrazumeva odigravanje heterogene hemijske reakcije u prisustvu vodenog rastvarača na temperaturama do 250 °C, u zatvorenom sistemu pri povišenom pritisku. Najčešće korišćeni prekursori su alkoksidi titana aktivirani kiselinama ili bazama pre termičkog tretmana u autoklavu nekoliko dana [91, 95–98]. Autoklav predstavlja specijalno dizajniran cilindar debelih zidova od nerđajućeg čelika, zaptiven tako da može da izdrži visoke temperature i pritiske u dugom vremenskom intervalu. Najčešće se pravi od: gvožđa, bakra, srebra, zlata, platine, titana, kvarca, stakla i teflona, u zavisnosti od vrste rastvora i temperatura na kojima će se reakcije odigravati. Nakon hidrotermalnog postupka sakupljen talog se ispirira do dobijanja neutralne pH vrednosti, a zatim se žari u cilju proizvodnje nanostrukturnog TiO₂ sa uniformnom distribucijom jona, visoke čistoće i kristaliničnosti [96]. Takođe, može se koristiti i sintetisan ili komercijalno dostupan TiO₂ čime se eliminiše postupak naknadnog žarenja nanoprahova [97, 98]. Variranjem velikog broja parametara u samom postupku hidrotermalne sinteze može se proizvesti TiO₂ sa različitim morfologijama: nanocevi, nanotrake, nanožice ili sferne nanočestice.

Solvotermalna sinteza je analogna hidrotermalnoj, sa tim što se umesto vodenog rastvarača mogu koristiti različiti organski rastvarači, kao što su metanol, toluen, 1,4 butanol [88, 99]. Niska dielektrična konstanta organskih rastvarača dovodi do smanjenja rastvorljivosti TiO₂, što rezultuje ograničenom dehidratacijom i formiranjem manjih nanočestica TiO₂ bolje kristaliničnosti [91]. Solvotermalne reakcije obično se odigravaju pri umerenim uslovima (T<400 °C) koji podstiču hemijsku difuziju i reaktivnost. Dobijeni uzorci su najčešće sferne nanočestice sa prosečnim prečnikom od 16 nm, a proces dopiranja može se lako postići bez značajnog gubitka primesa [100]. Prednost solvotermalne sinteze u odnosu na hidrotermalnu ogleda se u mogućnosti bolje kontrole reakcije, u smislu kristaliničnosti, veličine nanočestica i distribucije jona [101].

Tehnika micela se bazira na sol-gel metodi, s tim što se u reakcionoj smeši osim prekursora (alkoksida titana) i rastvarača (voda i neki hidrofobni rastvarač), nalazi još i površinski aktivna materija (PAM). PAM su, uglavnom, organska jedinjenja koja u vodenim i hidrofobnim rastvorima omogućavaju građenje agregata različitih veličina koji se nazivaju micela. Ukoliko se sinteza nanočestica TiO_2 odvija u vodenoj sredini rast Ti-O-Ti lanca se odigrava u miceli [102], odnosno hidrofobni ugljovodonični lanci okrenuti su ka unutrašnjosti, a hidrofilne glave ka molekulima rastvarača. Mogu se formirati i takozvane inverzne micela, ukoliko se sinteza odvija u hidrofobnom rastvaraču i tada su hidrofilne glave okrenute ka unutrašnjosti micela, a hidrofobni repovi ka rastvaraču [103]. Tehnika inverznih micela se često upotrebljava za sintezu TiO_2 nanočestica i vrlo je korisna jer se unutrašnjost micela može iskoristi kao reaktor koji obezbeđuje kontrolisanje veličine i oblika nanočestica.

Ustanovljeno je da prosečna veličina čestica TiO_2 zavisi od veličine micela, prirode rastvarača, prirode i koncentracije PAM. Pri niskim koncentracijama molekuli PAM su slobodni u rastvoru, tako da se ne mogu formirati nanočestice unutar micela. Ukoliko koncentracija PAM dostigne neku kritičnu micelarnu koncentraciju (*eng.* Critical Micelle Concentration) molekuli počinju da se organizuju u sferne micela, čime se obezbeđuje formiranje sitnih čestica u njihovoj unutrašnjosti. Pri još većim koncentracijama sferne micela se spajaju i organizuju u tečne kristalne faze (heksagonalna, kubična i dr.), koje mogu da služe kao šabloni za sintezu nanoprozirnih i mezoporozirnih materijala [104]. Nanočestice TiO_2 sintetisane ovom tehnikom su obično amorfne strukture, tako da je za poboljšanje kristaliničnosti potrebna dalja termička obrada [101].

Metoda direktne oksidacije titanskih ploča omogućava sintetisanje nanoštapića TiO_2 pomoću oksidacionih sredstava, kao što su kiseonik, vodonik-peroksid i aceton [105, 106]. Zbog komplikovane eksperimentalne procedure, visoke tačke topljenja titana ($1668\text{ }^\circ\text{C}$) i slabog prinosa proizvedenog TiO_2 , metoda direktne oksidacije titanskih folija se retko koristi. Kada se vrši oksidacija titanskih folija sa vodonik-peroksidom radna temperatura iznosi $80\text{ }^\circ\text{C}$, a postupak sinteze traje 72 h. Proizvedeni nanoštapići TiO_2 su prečnika desetak nanometara i dužine nekoliko stotina nanometara, anatasne kristalne strukture ili mešovite anatasne i rutilne strukture [105]. Kada se vrši oksidacija titanskih folija acetonom eksperimentalna procedura se izvodi na temperaturi od $800\text{ }^\circ\text{C}$ u komori sa argonom, a zatim se vrši naknadno žarenje na $650\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 30 min, kako bi se uklonio amorfni ugljenik sa površine. Krajnji proizvod sinteze

su nanoštapići TiO₂ rutilne kristalne strukture prečnika od 20 do 50 nm i dužine do nekoliko mikrometara [107].

Metoda anodne oksidacije je značajan postupak u pripremi TiO₂ nanocevi korišćenjem titanskih folija ili filmova, koji pruža preciznu kontrolu nanocevi u smislu dužine, veličine pora i debljine filma. Elektroliti koji se najčešće koriste u ovoj proceduri su fluoridi (HF, NaF ili KF) čija koncentracija snažno utiče na dimenziju nanocevi, a od pH vrednosti i temperature zavisi debljina filma TiO₂ [10, 91, 95]. Za podešavanje kiselosti (uglavnom pH≤5) koristi se HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, sirćetna ili limunska kiselina. U dvoelektrodnom sistemu titanska folija služi kao anoda za oksidaciju, dok se Pt folija koristi kao katoda. Uz anodne potencijale od 10–30 V formiraju se nanocevi sa prečnikom između 15 nm i 200 nm, dužine 200–6000 nm i debljinom filma 5–35 nm [91, 108].

Elektrodepozicija predstavlja elektrohemijsku metodu koja se često koristi za dobijanje filmova TiO₂ na čvrstom supstratu [101]. Supstrat koji ujedno predstavlja i katodu se uroni u rastvor prekursora. Na katodi se joni metala redukuju stvarajući tanak film. U tipičnom procesu, u rastvoru elektrolita TiCl₃ na pH vrednosti između 2 i 5, pulsnom elektrodepozicijom film TiO₂ se deponuje na katodi. Kasnijim žarenjem nosača sa filmom može se dobiti nanokristalni TiO₂ [101]. Elektrodepozicijom prekursorskog rastvora TiCl₃ u kiseloj sredini u pore na aluminijskoj membrani deponuje se TiO₂ [109]. Nakon zagrevanja na temperaturi od 500 °C i uklanjanja aluminijske membrane dobijaju se TiO₂ nanožice anatasne kristalne strukture.

Elektrohemijska sinteza koja se primenjuje za dobijanje nanovlakana (prosečnog prečnika u opsegu 35–80 nm) TiO₂ dopiranog jonima retkih zemalja koristi izvor visokog napona povezan sa iglom i metalni kolektor na koji se deponuju vlakna. Igla je povezana sa staklenim špricom u kojem se nalazi rastvor prekursora i predstavlja pozitivnu elektrodu, dok je kolektor povezan sa negativnom elektrodom čime se stvara razlika u potencijalima [12, 110–113]. Kada primenjeno električno polje prevazilazi površinski napon kapljice rastvor se izbacuje u obliku naelektrisanog mlaza dosežući do negativne elektrode koja predstavlja sakupljač. Najčešće korišćeni prekursori su polimerni rastvarači: polivinil-pirolidon (PVP) ili polivinil-alkohol (PVA) i alkoksidi titana, dok se kao izvor retke zemlje koriste nitratne ili hloridne soli. Sa ciljem da se uklone polimerni rastvarači i proizvede nanostrukturni TiO₂

dopiran jonima retkih zemalja željene kristaliničnosti potrebna je dalja termička obrada. Čista rutilna kristalna struktura TiO_2 može se dobiti na temperaturi žarenja višoj od $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Mikrotalasnom tehnikom mogu se dobiti drugačija strukturalna i morfološka svojstva nanomaterijala u poređenju sa nanomaterijalima koji su žareni u standardnim pećima [114]. Poznato je da je za sintezu nanočestica TiO_2 željene kristaliničnosti potreban višerasovni termički tretman. Međutim, zagrevanjem koloidnog rastvora pod dejstvom mikrotalasa mogu se dobiti čestice veličine između $5\text{--}10\text{ nm}$, sa uskom raspodelom i željenom kristaliničnošću u veoma kratkom vremenskom intervalu [91]. Najčešće korišćeni prekursori su alkoksidi titana ili TiCl_4 aktivirani kiselinama. Kao krajnji proizvod sinteze dobija se koloidni rastvor nanočestica TiO_2 .

Nanofilmovi TiO_2 mogu se dobiti jednostavnim kratkotrajnim potapanjem supstrata u dobijeni koloidni rastvor. Daljom termičkom obradom ne menja se kristaliničnost dobijenih nanofilmova. Sa ovim u vezi, mikrotalasna tehnika koja predstavlja niskotemperaturnu sintezu pogodna je za dobijanje TiO_2 nanofilmova na termički osetljivim supstratima, kao što su: papir, polimeri, tekstil i drugi.

Metoda sprej pirolize se koristi za proizvodnju nanostrukturnih metalnih oksida u dispeznom sistemu-aerosolu. Ova metoda podrazumeva formiranje prekursorskog rastvora na bazi metalnih soli polaznih komponenti ili metal-organskih jedinjenja i njihovo propuštanje kroz generator aerosola kako bi se formirale kapi suspendovane u gasu. Kada se dobijeni aerosol strujom nosećeg gasa uvede u reaktor pod dejstvom odgovarajućeg izvora zračenja dolazi do razlaganja (dekompozicije) aerosola i transformacije kapi u čestice praha određenog faznog sastava i morfologije. Kako čestica TiO_2 nastaje iz kapi aerosola, ovom sintezom se proizvode sferne čestice čija je veličina određena veličinom kapi. Čestice su homogene, neaglomerisane i sa relativno uskom raspodelom veličine.

Metoda sprej pirolize služi za dobijanje komercijalno dostupnog TiO_2 Degussa P25 koji predstavlja smešu anatasne i rutilne kristalne strukture u odnosu $80\% : 20\%$ [48]. Kao prekursor za njegovo dobijanje koristi se TiCl_4 , koji se pomoću sprej raspršivača strujom nosećeg gasa (smeša H_2 i O_2) uvodi u reaktor gde nastaje vodena para koja hidrolizuje prekursor [115] i kao finalni proizvod dobijaju se nanoprahovi TiO_2 . Degussa je izuzetno korišćen TiO_2 u industriji zbog svoje izvanredne fotokatalitičke efikasnosti.

Princip dobijanja nanofilmova TiO_2 na različitim supstratima je isti kao i za dobijanje praškastih materijala. Nanofilmovi koji se formiraju na temperaturama nižim od $300\text{ }^\circ\text{C}$ uglavnom su amorfni, stoga je u cilju poboljšanja kristaliničnosti potrebna dalja termička obrada [116].

Sonohemijska sinteza nanostrukturnih oksida prelaznih metala predstavlja tehniku koja se bazira na primeni ultrazvučnih talasa. Krajnji produkti sinteze se razlikuju po veličini, kristaliničnosti, strukturi i obliku, ali su uvek nanometarskih dimenzija. Ultrazvučni talasi se koriste za podsticanje hemijske reakcije i znatno smanjuju vreme potrebno za proizvodnju materijala. Najčešće korišćeni prekursori su alkoksidi titana rastvoreni u odgovarajućim rastvaračima. Kod sonohemijskog postupka pod dejstvom ultrazvuka dolazi do formiranja, rasta i naglog pucanja mehurića u rastvoru. Nanostrukturni materijali dobijeni ovim postupkom formiraju porozne strukture.

Rutilna kristalna struktura TiO_2 koju je teško dobiti na niskim temperaturama, uspešno je dobijena sonohemijskim postupkom. Preuređivanje TiO_6 oktaedara koje dovodi do formiranja rutilnog TiO_2 favorizovano je u toku ultrazvučnog tretmana [91]. TiO_2 rutilne kristalne strukture dobijen je rastvaranjem TiO_2 u 10M NaOH pod dejstvom ultrazvučnih talasa tokom 2 h pri ambijentalnim uslovima. Dobijeni talog je ispran, centrifugiran i osušen bez dodatnog žarenja. Sonohemijskom hidrolizom TTIP u smeši etanola i vode (1:1) uz primenu ultrazvuka, uspešno je sintetisan TiO_2 koji predstavlja smešu anatasne i brukitne kristalne strukture, a koji karakteriše izvanredna fotokatalitička efikasnost [117].

U **Tabeli 4.** dat je prikaz najčešće korišćenih metoda za sintezu TiO_2 iz tečne faze i kristalne strukture TiO_2 koje se mogu dobiti pomenutim metodama.

Tabela 4. Najčešće korišćene metode za sintezu titan-dioksida iz tečne faze i odgovarajuće kristalne strukture TiO₂.

<i>Sinteza</i>	<i>Formirane kristalne strukture</i>					
	Amorfna	Anatas	Rutil	Anatas/ Rutil	Anatas/ Brukit	Degussa P25
Sol-gel (hidroliza Ti-alkoksida)		✓	✓	✓		
Koloidna sol-gel (hidroliza Ti-alkoksida)					✓	
Koloidna sol-gel (hidroliza TiCl ₄)	✓	✓				
Hidrotermalna/ Solvotermalna		✓	✓	✓	✓	
Tehnika micela	✓	✓		✓		
Direktna oksidacija		✓	✓	✓		
Anodna oksidacija		✓				
Elektrohemijska		✓	✓	✓		
Mikrotalasna tehnika		✓	✓	✓		
Sprej piroliza	✓	✓		✓		✓
Sonohemijska	✓	✓	✓	✓	✓	

1.4. Trovalentni joni retkih zemalja i njihova svojstva

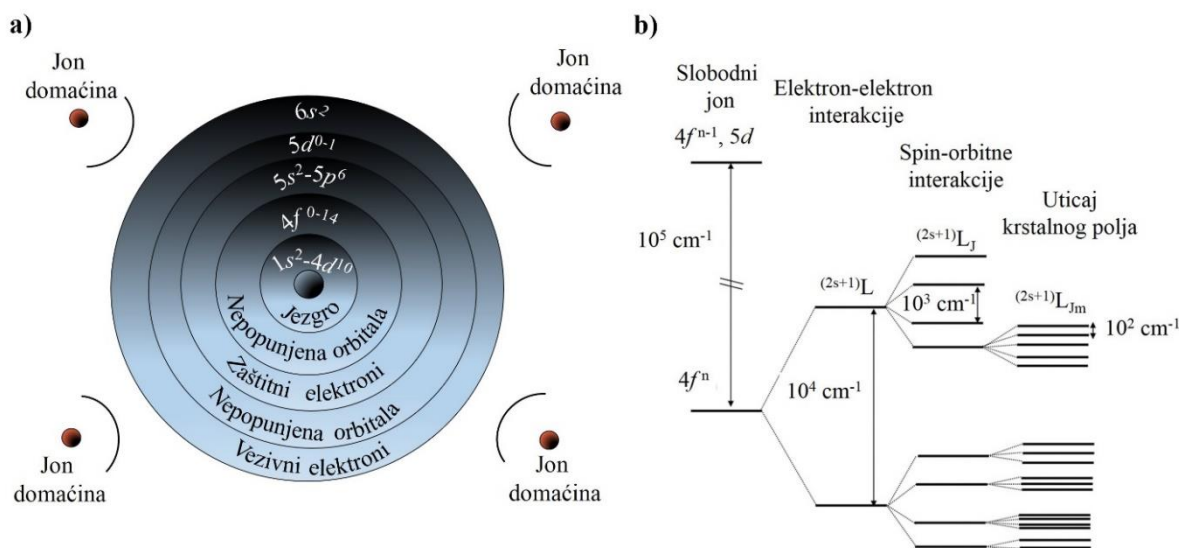
Retke zemlje (RE, *eng.* Rare Earth) su smeštene unutar šeste periode u trećoj grupi periodnog sistema elemenata i tu spadaju elementi od lantana (⁵⁷La) do lutecijuma (⁷¹Lu), koji se zbog svoje sličnosti sa lantanom i pripadnosti istoj periodi često nazivaju i lantanoidi. Zbog sličnih svojstava poput elektronske strukture, tipičnog oksidacionog stanja i sličnog jonskog radijusa, itrijum (³⁹Y) koji je pozicioniran neposredno iznad lantana takođe pripada retkim zemaljama. Ova grupa se naziva retkim zemljama zbog činjenice da su retka nalazišta na kojima se mogu pronaći veće količine ruda, što ograničava njihovu proizvodnju. Zastupljenost RE u Zemljinoj kori je čak nekoliko puta veća od olova, dok se samo radioaktivni prometj nalazi u tragovima.

Retke zemlje se najčešće nalaze u trovalentnom oksidacionom stanju (RE³⁺), mada je moguće i dvovalentno i četvorovalentno oksidaciono stanje (RE²⁺, RE⁴⁺). Atomi retkih zemalja, osim lantana, itrijuma i lutecijuma, osim elektronske konfiguracije atoma ksenona, Xe: 1s² 2s² 3s² 2p⁶ 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶ ([Xe]), sadrže i nepopunjene 4f orbitale zbog čega se često nazivaju unutrašnjim prelaznim elementima ili *f-elementima*. Upravo ovi 4f elektroni odgovorni su za njihova optička svojstva, jer predstavljaju valentne elektrone sa

najmanjom energijom veze. Kada se joni nalaze u kristalnoj rešetki materijala domaćina postaju izloženi dejstvu kristalnog polja jona koji ih okružuju. Međutim, valentni elektroni jona retkih zemalja zaštićeni su od dejstva kristalnog polja spoljašnjim $5s$, $5p$ i $6s$ orbitalama, **Slika 8a**. Takođe, joni retkih zemalja se nalaze i na velikom rastojanju od okolnih jona u kristalnoj rešetki, što njihova optička svojstva čini veoma sličnim optičkim svojstvima slobodnih jona [118].

$4f^n$ konfiguracije se mogu opisati pomoću tri stepena slobode elektrona: ukupni spinski ugaoni moment (S), ukupni orbitalni ugaoni moment (L) i ukupni ugaoni moment (J). Kod višeelektronskih sistema važi mešovito sprezanje elektrona, što znači da se deo elektrona spreže u skladu sa Russell-Saunders-ovim pravilom (LS sprega), a kod nekih elektrona je dominantna spin-orbitna interakcija (jj sprega). U slučaju LS sprege, koja je karakteristična za atome sa malim atomskim brojem, Kulonova interakcija između svakog pojedinačnog elektrona i ostalih elektrona je dominantnija u poređenju sa spin-orbitnom interakcijom. Kod ovih sistema orbitalni ugaoni momenti sprežu se međusobno, kao što se sprežu i spinski ugaoni momenti svih elektrona. Drugim rečima, ukupni orbitni i spinski ugaoni momenti se ponašaju kao odvojeni sistemi, a ukupni ugaoni moment dobija se njihovim slaganjem. Nasuprot tome, kod sistema sa velikim atomskim brojem dolazi do međusobnog sprezanja orbitnog i spinskog ugaonog momenta svakog elektrona i dobija se ugaoni moment jednog elektrona. Ukupni ugaoni moment svih elektrona u atomu dobija se slaganjem ugaonih momenata pojedinačnih elektrona. Retke zemlje se zbog malog radijusa $4f$ orbitala odlikuju izrazito jakim LS spregom.

Kod slobodnih jona razlika u vrednosti energija između orbitala $5p$, $4f$, $5d$ je reda veličine 10^5 cm^{-1} . Pošto ovi energetske nivoi imaju radijalni doprinos i sfernu simetriju, $4f$ energetske nivoi su degenerisani. Do ukidanja degeneracije dolazi usled Kulonovih interakcija između elektrona, pri čemu se formiraju ^{2S+1}L nivoi male multipletnosti, koji se nalaze na nižim energijama, a rastojanje između energetskih nivoa je reda veličine 10^4 cm^{-1} . Multipletnost predstavlja broj načina na koji mogu da se realizuju različita elektronska stanja. Dalje, na svaki od ^{2S+1}L nivoa dodatno utiče spin-orbitna interakcija, koja dovodi do ukidanja degeneracije i novonastali energetske nivoi se označavaju sa $^{2S+1}L_J$, a rastojanje između ovih nivoa je reda veličine 10^3 cm^{-1} . Konačno, kada se joni nađu u kristalnoj rešetki materijala domaćina, usled dejstva kristalnog polja jona koji ih okružuju dolazi do gubitka degeneracije $^{2S+1}L_J$ nivoa. Na taj način se formira $2J+1$ energetskih nivoa čija energija zavisi od vrednosti kvantnog broja ukupnog ugaonog momenta J , a rastojanje između njih je reda veličine 10^2 cm^{-1} [119]. Capanje $4f^n$ energetskog nivoa jona RE^{3+} usled dejstva različitih interakcija prikazano je na **Slici 8b**.



Slika 8. a) Nalaženje elektronskih orbitala u odnosu na jezgro kod RE atoma, b) Cepanje $4f^n$ energetskog nivoa jona RE^{3+} usled dejstva različitih interakcija.

Kod ovih sistema multipletnost i ukupni ugaoni moment mogu imati sledeće vrednosti:

$$L \geq S \quad M=2S+1, J = L+S, L+(S-1), L+(S-2), \dots, L+1, L, L-1, \dots, L-(S-2), L-(S-1), L-S$$

$$L < S \quad M=2L+1, J = S+L, S+(L-1), S+(L-2), \dots, S+1, S, S-1, \dots, S-(L-2), S-(L-1), S-L$$

Označavanje energetskih nivoa se vrši na sledeći način:

Ukupni ugaoni moment (L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oznake energetskih nivoa ($^{2S+1}L_J$)	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N

Energetski nivoi $^{2S+1}L_J$, odgovarajuće oznake kao i vrednosti jonskih radijusa za šestostruko koordinisane jone retkih zemalja prikazani su u **Tabeli 5**. Možemo primetiti da se jonski radijus kod lantanoida značajno smanjuje sa porastom atomskog broja, tzv. „Lantanoidna kontrakcija“.

Tabela 5. Elektronska konfiguracija atoma i jona retkih zemalja, osnovni energetski nivo i radijus šestostruko koordinisanog jona RE^{3+} [120].

Atomski broj	Naziv	Simbol	Atom	RE^{2+}	RE^{3+}	RE^{4+}	$^{2S+1}L_J$	Radijus
								RE_{VI}^{3+} [Å]
37	Itrijum	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	–	[Kr]	–	¹ S ₀	0,900
57	Lantan	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	–	[Xe]	–	¹ S ₀	1,032
58	Cerijum	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	–	[Xe] 4f ¹	[Xe]	² F _{5/2}	1,020
59	Prazeodijum	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	–	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	³ H ₄	0,990
60	Neodijum	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	⁴ I _{9/2}	0,983
61	Prometej	Pm	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	–	[Xe] 4f ⁴	–	⁵ I ₄	0,970
62	Samarijum	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵	–	⁶ H _{5/2}	0,958
63	Europijum	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶	–	⁷ F ₀	0,947
64	Gadolinijum	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	–	[Xe] 4f ⁷	–	⁸ S _{7/2}	0,938
65	Terbijum	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	–	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	⁷ F ₆	0,923
66	Disprozijum	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	–	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	⁶ H _{15/2}	0,912
67	Holmijum	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	–	[Xe] 4f ¹⁰	–	⁵ I ₈	0,901
68	Erbijum	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	–	[Xe] 4f ¹¹	–	⁴ I _{15/2}	0,890
69	Tulijum	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²	–	³ H ₆	0,880
70	Yterbijum	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³	–	² F _{7/2}	0,868
71	Lutecijum	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	–	[Xe] 4f ¹⁴	–	¹ S ₀	0,861

Zakon održanja energije nalaže da se parnost i ugaoni moment elektrona moraju kompenzovati parnošću i ugaonim momentom fotona, koji učestvuju u fotofizičkom procesu kod svih tipova elektronskih prelaza. Kod elektronskih (električno- i magnetno-dipolnih) prelaza promena ukupnog ugaonog momenta (J) mora poštovati selekciono pravilo $\Delta J=0, \pm 1$, gde nije dozvoljen prelaz $J=0 \leftrightarrow 0$.

Kod električno-dipolnog prelaza električna komponenta elektromagnetnog zračenja ne deluje preko spinske komponente elektronskih talasnih funkcija, što znači da ovaj tip prelaza ne sme da dovede do promene spina u posmatranim stanjima. Zakon očuvanja spina za električno-dipolne prelaze ($\Delta S=0$) znači da promena ukupnog ugaonog momenta mora biti povezana sa promenom orbitalnog ugaonog momenta, odnosno $\Delta L=0, \pm 1$ (gde nije dozvoljen prelaz $L=0 \leftrightarrow 0$). Takođe, dozvoljeni su jedino prelazi između elektronskih stanja sa različitim parnošću ($\pi_a = -\pi_b$). Ovo ograničenje poznato je kao Laporte-ovo izborno pravilo koje nameće uslov parnosti $\Delta \ell = \pm 1$, gde ℓ predstavlja orbitalni kvantni broj posmatranih elektronskih stanja,

što je prikazano u **Tabeli 6**. Elektronski prelazi između $4f$ stanja, iako su zabranjeni po parnosti, mogu postati delimično dozvoljeni kada se jon retke zemlje ugradi u kristalnu rešetku koja nema inverznu simetriju [121, 122]. Ovi prelazi, koji se nazivaju prinudni električno-dipolni, uglavnom su osetljivi na simetriju kristalnog polja i javljaju se u spektru sa velikim intenzitetom, čak i u slučaju malog odstupanja od inverzne simetrije [123].

Magnetno-dipolni prelazi su dozvoljeni samo između elektronskih stanja sa istom parnošću ($\pi_a = \pi_b$, $\Delta\ell=0$). Na magnetno-dipolne prelaze između $4f$ stanja ne utiče značajno simetrija kristalnog polja, jer su dozvoljeni po parnosti [119, 123]. Za razliku od električno-dipolnih prelaza, ovi prelazi ne moraju nužno da dovedu do promene orbitalnog ugaonog momenta ($\Delta L=0, \pm 1$), jer magnetna komponenta zračenja efikasno interaguje sa spinom elektrona. Dakle, mogući uslov za magnetno-dipolne prelaze ogleda se u promeni ukupnog ugaonog momenta, koji može nastati i promenom spinskog ugaonog momenta ($\Delta S=0, \pm 1$, **Tabela 6.**).

Tabela 6. Selekciona pravila električno- i magnetno-dipolnih prelaza između određenih $^{2S+1}L_J$ energetske nivoa [119].

<i>Priroda interakcije</i>	<i>Selekciona pravila</i>
Električno-dipolne	$\Delta J = 0, \pm 1$ (izuzev $J = 0 \leftrightarrow 0$)
	$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1$, (izuzev $L = 0 \leftrightarrow 0$)
	$\Delta \ell = \pm 1$
	$\pi_a = -\pi_b$
Magnetno-dipolne	$\Delta J = 0, \pm 1$ (izuzev $J = 0 \leftrightarrow 0$)
	$\Delta S = 0, \pm 1$ $\Delta L = 0, \pm 1$
	$\Delta \ell = 0$
	$\pi_a = \pi_b$

1.5. Anatas TiO_2 dopiran trovalentnim jonima retkih zemalja

Jedan od najefikasnijih načina menjanja svojstva nanostrukturnih materijala (fazna, površinska i elektronska struktura) jeste dopiranje. Dopiranje predstavlja kontrolisano dodavanje nečistoća (jona dopanta) materijalu domaćina u vrlo malim količinama, reda veličine nekoliko atomskih procenata. Neka svojstva materijala, kao što su gustina i konstanta elastičnosti proporcionalna su koncentraciji dodatih jona, dok su provodljivost i optička

svojstva mnogo osjetljivija na prisustvo malih koncentracija jona dopanata u matrici. Kada se određenom materijalu doda velika koncentracija jona dopanta može doći do: narušavanja kristalne strukture materijala domaćina, formiranja druge kristalne strukture ili mešovitih struktura. Takođe, sa povećanjem koncentracije dopanta dolazi i do smanjenja veličine TiO₂ nanočestice, što je posebno izraženo pri višim temperaturama žarenja [93].

Titan(IV)-oksid anatasne kristalne strukture karakteriše relativno velika energija zabranjene zone (3,2 eV) i kratko vreme života fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina), što može da ograniči njegovu primenu. Prilikom dopiranja nanočestica TiO₂ jonima prelaznih metala, tipa Fe, potrebno je sinterovanje izvoditi na visokim temperaturama, što može dovesti do aglomeracije čestica. Dopiranje jonima prelaznih metala ima i neke druge nedostatke, naročito termičku nestabilnost i pojavu mešovitih kristalnih struktura već na temperaturama oko 400 °C.

Jedan od načina da se prevaziđe ovaj nedostatak predstavlja dopiranje TiO₂ jonima retkih zemlja. Joni retkih zemalja se smatraju idealnim dopantima za modifikaciju optičkih i fotokatalitičkih svojstava TiO₂ jer uzrokuju: smanjenje veličine čestica, jedinstvena morfološka svojstva čestica (veću specifičnu površinu i veličinu pora u mezoporoznoj skali), kao i više OH grupa i Ti³⁺ jona na površini u odnosu na čist TiO₂. Osim toga, joni RE³⁺ poseduju veliki broj pobuđenih energetske nivoa koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju zračenja u širokom intervalu talasnih dužina [10, 95–98, 111, 93].

Retke zemlje se mogu koristiti i za bezkontaktnu temperatursku detekciju u opsegu od sobne do temperature od 260 °C [124], zbog relativno velike širine zabranjene zone i izvanrednih toplotnih i mehaničkih svojstava [124]. Ugradnja jona retkih zemalja u matricu TiO₂, daje potencijal za konverziju energije i efikasno korišćenje solarne energije [98]. Mogućnost apsorpcije svetlosti u vidljivom delu elektromagnetnog spektra od strane jona RE³⁺ poboljšava fotokatalitička svojstva tradicionalnog TiO₂ ultraljubičastog fotokatalizatora i u vidljivom regionu. Osim toga, retke zemlje u rešetki TiO₂ mogu formirati komplekse sa raznim organskim jedinjenjima kroz interakciju *f* orbitala sa njihovim funkcionalnim grupama, čime se povećava efikasnost razdvajanja fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja, što se manifestuje poboljšanim fotokatalitičkim svojstvima.

Osnovni zadatak koji matrica mora da ispuni jeste da poseduje veliki energetski procep, tako da se nakon apsorpcije fotona mogu ostvariti efikasni elektronski prelazi između lokalizovanih energetske nivoa koji potiču od jona dopanta, a nalaze se unutar energetskog

procepa TiO₂ [10, 14]. Ako se pobuđeni energetski nivoi jona dopanta nalaze u provodnoj zoni materijala domaćina dolazi do prenosa naelektrisanja na dno provodne zone, posle čega se oni rekombinuju jer je verovatnoća ovog procesa mnogo veća od zabranjenih $f-f$ prelaza [125].

Funkcionalna svojstva titan(IV)-oksida dopiranog jonima retkih zemalja zavise od kristalne strukture TiO₂, nivoa kristaliničnosti, veličine čestica, morfologije, koncentracije i elektronske konfiguracije jona dopanta i njihove distribucije u rešetki. Stoga će u narednom tekstu biti razjašnjen uticaj dopantnog jona na kristalnu strukturu, specifičnu površinu čestica, morfologiju, optička i fotokatalitička svojstva TiO₂.

1.5.1. Postupak dopiranja

U poslednjih deset godina, značajan napredak je postignut u vezi sa novim pristupima za sintezu TiO₂, koji uključuju njegovo dopiranje jonima retkih zemalja. TiO₂ se može smatrati „neobičnom“ matricom za dopiranje ovim jonima zbog velike neusklađenosti kako oksidacionih stanja, tako i jonskih radijusa dopanta i katjona materijala domaćina. Izazov još uvek predstavlja optimizacija uslova sinteze kako bi se jon RE³⁺ ugradio na mesto Ti⁴⁺ jona, a da se pri tome održi zadovoljavajuća kristaliničnost nanostrukturnog TiO₂.

Ipak, u mnogim publikacijama je pomoću niskotemperaturnih fotoluminescentnih merenja pokazano da se joni retkih zemalja mogu uspešno ugraditi u anatasnu kristalnu strukturu TiO₂ na tri različite pozicije [126–128]. Nanoprahove karakteriše značajan broj površinskih defektnih stanja, što dovodi do pozicioniranja RE³⁺ jona na nisko simetrično mesto blizu površine, dok se druge dve pozicije nalaze unutar rešetke anatas TiO₂ gde je očuvana simetrija jedinične ćelije, bilo da je u pitanju mesto Ti⁴⁺ ili vakancija.

Najčešće korišćene sinteze za dobijanje nanostrukturnog anatas TiO₂ dopiranog jonima retkih zemalja su: sol-gel, hidrotermalna/solvotermalna i elektrohemijaska. Uslovi sinteza i osnovna fizičko-hemijaska svojstva sintetisanih materijala predstavljeni su u **Tabelama 7–9**. Sol-gel, hidrotermalna/solvotermalna i elektrohemijaska sinteza su detaljno objašnjene u delu 1.3. (*Sinteze nanostrukturnih TiO₂*). Osim ovih sinteza, nešto ređe se koristi i termalna plazma piroliza (*eng.* Thermal Plasma Pyrolysis) čija je prednost dobijanje dobro dispergovanih i visoko kristaliničnih nanočestica u jednom koraku, bez dodatnog termičkog tretmana [129]. S druge strane, nedostatak predstavlja dobijanje TiO₂ sa mešovitim anatasnim i rutilnim kristalnim strukturama, dok se na višim temperaturama formiraju dititanate strukture [129].

Tabela 7. Sol-gel sinteza

Jon dopanta	Koncentracija dopanta (%)	Temperatura žarenja (°C)	Kristalna struktura	Veličina kristalita* (nm)	Specifična površina (m ² /g)	Dijametar pora (nm)	Literatura
-	-	400-700	A	8,14-79,1	25-117	3,26-6,4	48,92,93,126,130-136
-	-	500-800	A+R	14,1-101,8	0,59-17,94	4,68	93,130,131,137
-	-	800-1000	R	32,7-100	-	-	93,130,131
Sc	2	500	A+B	16,6	-	-	138
-	2	500-550	A	16,6-26,9	-	-	92
-	2	600	A+R	45,0	-	-	92
-	2	650-800	R	51,7-65,2	-	-	92
Y	0,25-2	400-500	A	8,5-9,4	89,68-151	-	134,139,140
La	0,1-10	500	A	8,57-13,40	46,51-105,66	4,90-12,34	132
-	-	600	A+R	17,2	36,7	-	141
Ce	0,1-10	500	A	8,68-13,79	53,31-94,49	5,46-12,52	131,132
-	5	800	A+CeO ₂	-	-	-	131
Pr	0,25-1	400-650	A	9-20	77,5-134	-	134,142,143
Nd	0,05-4	400-700	A	10-20	7,5-75	-	131,143-145
-	0,1-5	800	A+R	25	<1,0	-	131,145
-	0,1-5	900-1000	A+R+Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄	-	-	-	131
Sm	0,3-3	420-700	A	5,8-12	50,78-95,9	5,20	126,135,137,144,146,147
-	0,3-0,5	800	A+R	-	16,1-24,7	-	135
Eu	0,25-3	400-500	A	6-12	88,55-178,3	3,6-7,5	48,126,134,136,137,139,146
-	5	800	A+R	27	-	-	131
-	1-2	500-700	A	6,9-15,1	32,8-97,7	-	93
Gd	2	800	A+Gd ₂ Ti ₂ O ₇	-	-	-	93
-	5	600-800	A+R	26-27	-	-	131,141
-	5-10	800-900	A+R+Gd ₂ Ti ₂ O ₇	7,2-14,7	15,3-51,5	-	93
Tb	0,7-3	420-500	A	8,69-9	88,34	5,43	126,137
-	5	800	A+R	25,5	-	-	131
Dy	0,3	450-650	A	9-31	60,4-80,6	-	142
-	5	800	A+R	24	-	-	131
Ho	0,3-2	500-800	A	12,5-20,5	76,76-98,81	-	130,148
Er	0,25-5	400-700	A	8,5-21,9	18-132	-	131,133,134,146
-	5	800	A+Er ₂ Ti ₂ O ₇	23,8	-	-	131
Yb	0,21-1,13	500	A	-	-	-	149
-	5	600-800	A+R	19-23	-	-	131,141

*U mešovitim anatas/rutil kristalnim strukturama veličina kristalita se odnosi na anatasne čestice.

Tabela 8. Hidrotermalna i solvotermalna sinteza

Jon dopanta	Koncentracija dopanta (%)	Hidro-termalni tretman (°C)	Temperatura žarenja (°C)	Kristalna struktura	Velicina kristalita (nm)	Specifična površina (m²/g)	Morfologija	Literatura
-	-	140–160	≤400	A	9,3–30	102–312,5	Sferne čestice (*d=10–30 nm)	96,100,134, 150,151
-	-	200	500	A+R	22,8	53–165	Sferne čestice	150,152
Y	0,25	150–160	≤400	A	9,8	120–157	Sferne čestice (d=5–15 nm)	96,134
Y	0,3	80	-	A+R	-	-	-	152
La	0,11–0,53	200	500	A+R	22,32–24,38	69–86	Sferne čestice	150
La	0,3	80	-	A+R	-	-	-	152
Pr	0,25–2,0	100	400	A	5,04–6,22	155–170	Sferne čestice (d<10 nm)	11
Pr	0,25	160	400	A	9,0	127	Sferne čestice (d=5–15 nm)	134
Pr	0,3	80	-	A+R	-	200	-	152
Nd	0,3	80	-	A+R	-	220	-	152
Sm	1	150	500	A	16	-	Sferne čestice (d~16 nm)	100
Eu	0,25–0,5	130–200	400–500	A	8,6	133	Sferne čestice (d=5–15 nm) Mikrosfere (d=300 nm) Vretenaste čestice (d=50–100 nm, *l= par μm) Nanošipke (d=10–20 nm, l= par μm) Nanotrake	134,153 154 155 155 156
Eu	-	180	700	A+R	-	-	Agregati nanotraka (d=50–200 nm)	156
Eu	-	180	900	R	-	-	Agregati nanotraka (d=50–200 nm)	156
Eu	1	150	500	A	16	-	Sferne čestice (d~16 nm)	100
Ho 2 %Ho + Yb	0,75 2 % Yb **120	**150 **120	- 25,100, 280	A+R A	7,6–20,4 -	- -	Nanožice (d=500nm, l=15 nm) Nanocevi	98 157
Er	0,25–4	140–160	>400	A	8,9–16	98,1–127	Sferne čestice (d<16 nm)	100,134, 150,151

*d-dijametar, š-širina, l-dužina, **U postupku sinteze korišćen je TiO₂ koji je već odžaren na 550 °C.

Tabela 9. Elektrohemijska sinteza

Prekursorski materijali	Jon dopanta	Koncentracija dopanta (%)	Temperatura žarenja (°C)	Kristalna struktura	Veličina kristalita (nm)	Dijametar vlakna (nm)	Literatura
PVP, TTIP	-	-	400–500	A	15,71–40		110,111 12,110,111
			500–900	A+R			1
			1000	R			110
PVP, TTIP, Y(NO ₃) ₃	Y	1–2	500	A+R	11,35–13,8		12
		3	500	A	8,8		12
PVP, TTIP, La(NO ₃) ₃	La	1	500–800	A		40	110
		1	900–1000	A+R			110
		1	1100	R			110
PVA, DMF*, TTIP, La(NO ₃) ₃	La	1	500	A			111
		1	700	A+R	12,51		111
PVA, DMF, TTIP, Ce(NO ₃) ₃	Ce	1	500	A			111
		1	700	A+R	11,49		111
PVA, DMF, TTIP, Nd(NO ₃) ₃	Nd	1	500	A			111
		1	700	A+R	10,2		111
		1; 3	500–800	A		60, 70	110
		1	900	A+R			110
PVP, TTIP, Eu(NO ₃) ₃	Eu	3	900	A+R+Eu ₂ Ti ₂ O ₇			110
		1; 3	1000–1100	R+Eu ₂ Ti ₂ O ₇			110
		1; 3	400–800	A		35, 80	112
		1	900	A+R			112
PVP, TTIP, Tb(NO ₃) ₃	Tb	3	900	A+R+Tb ₂ Ti ₂ O ₇			112
		1; 3	1000–1100	R+Tb ₂ Ti ₂ O ₇			112
		1	400–900	A		60	110
PVP, TTIP, Er(NO ₃) ₃	Er	1	1000–1100	A+R+Er ₂ Ti ₂ O ₇			110
		3	500–800	A		77	110
		3	900	A+R+Er ₂ Ti ₂ O ₇			110
		3	1000–1100	R+Er ₂ Ti ₂ O ₇			110
		0,5–1,5	500	A	11,5–8,1		113
PVP, TBT, ErCl ₃	Er	0,5	600–700	A+R	17,9–23,1		113
		0,5	800	R	27		113
		1; 3	400–800	A		55, 70	112
		1	900	A+R			112
PVP, TTIP, Yb(NO ₃) ₃	Yb	3	900	A+R+Yb ₂ Ti ₂ O ₇			112
		1; 3	1000–1100	R+Yb ₂ Ti ₂ O ₇			112

* DMF- dimetil-formamid.

1.5.2. Struktura i stabilnost

Anatasna kristalna struktura TiO_2 nanoprahova stabilna je na temperaturama ispod $500\text{ }^\circ\text{C}$, posle čega sa porastom temperature sledi transformacija u rutilnu kristalnu strukturu. Kod anatasnog TiO_2 dopiranog jonima retkih zemalja temperatura fazne transformacije je pomerena ka višim vrednostima usled stabilizacije anatasne strukture, što je prikazano u **Tabelama 7–9** u delu 1.5.1. (*Sinteze*). Fazna transformacija kod TiO_2 dopiranog jonima retkih zemalja se javlja u temperaturskom opsegu od $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Postoje tri dominantna tipa nukleacije prilikom formiranja rutilne strukture iz anatasne: nukleacija unutar kompaktnog materijala (unutrašnja nukleacija), kontaktna i površinska nukleacija. Unutrašnja nukleacija rutilnih čestica se najčešće odvija na temperaturama iznad $500\text{ }^\circ\text{C}$, kada je površina TiO_2 okupirana jonima retkih zemalja koji ometaju površinsku nukleaciju. Kontaktna nukleacija je dominantna u opsegu temperatura od $550\text{--}680\text{ }^\circ\text{C}$, kada se rutilne čestice sa većom veličinom kristalita formiraju na površini usled agregacije anatasnih čestica TiO_2 [158]. Sa porastom temperature žarenja, fazna transformacija još uvek nije završena, zbog prisutnih mešoviti anatasnih i rutilnih kristalnih struktura, ali je sve veći procenat rutilnih čestica na površini. Sa produžetkom termičkog tretmana raste udeo rutilnih čestica u kristalnoj fazi.

Istovremeno, na višim temperaturama se može uočiti formiranje višefaznih RE-titanatnih struktura, obično dititanatnih pirohloritnih struktura sa opštom formulom $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [93, 110, 112, 159]. Doprinos ovih struktura raste sa porastom koncentracije jona retkih zemalja [110], a to je posebno izraženo kod jona RE^{3+} sa manjim jonskim radijusom (teži joni). Kada se joni retkih zemalja većeg jonskog radijusa ugrađuju u rešetku TiO_2 njihova jonska mobilnost je otežana i verovatnoća formiranja titanatnih struktura je manja. Treba istaći da se jedino prilikom elektrohemijske sinteze može dobiti TiO_2 dopiran jonima retkih zemalja sa čistom rutilnom kristalnom strukturom pri relativno visokim temperaturama žarenja ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$), bez formiranja $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ struktura [110]. Sa porastom temperature žarenja dolazi do porasta veličine kristalita, čime se favorizuje transformacija od anatasne do rutilne kristalne strukture.

Kada se joni retkih zemalja većeg jonskog radijusa oksidacionog stanja (+3), u poređenju sa šestostruko koordinisanim jonima titana ($0,605\text{ \AA}$, +4, [120]), ugrade u anatasnu kristalnu strukturu TiO_2 dolazi do smanjenja stepena uređenja u kristalnoj rešetki, kao i do formiranja kristalita manje veličine. Povećanje koncentracije ovih jona u značajnoj meri

pokazuje stepen neuređenosti strukture kristaliničnih nanoprahova. Koncentracije jona RE^{3+} koji se uglavnom koriste prilikom sol-gel sinteze nalaze se u rasponu od 0,1–3,0%, dok se daljim povećanjem koncentracije ($\geq 5\%$) značajno narušava kristalna struktura TiO_2 i smanjuje veličina kristalita [93, 132]. Takođe, povećanje koncentracije jona RE^{3+} dovodi do većeg udela RE-O-Ti veza, koje sprečavaju rast kristalita i onemogućavaju direktan kontakt anatasnih čestica. Posledica smanjenja veličina kristalita manifestuje se u proširenju i pomeranju difrakcionih maksimuma ka manjim Bragovim uglovima (2θ) [11, 126, 160, 161].

Kod nedopiranog TiO_2 , anatasna kristalna struktura je termodinamički stabilna kada je veličina kristalita manja od 11–15 nm [88, 89, 93], dok se rutilna kristalna struktura može formirati tek kada veličina kristalita dostigne određenu kritičnu vrednost. Ugrađivanje jona retkih zemalja u TiO_2 ogleda se u smanjenju veličine kristalita i na taj način se temperatura fazne transformacije pomera ka višim vrednostima, čime se postiže stabilizacija anatasne strukture. Na stabilnost anatasne kristalne strukture utiču: veličina i koncentracija jona retkih zemalja, korišćena metoda sinteze, kao i termički tretman. Svi ovi parametri se mogu modifikovati u cilju optimizacije struktura i željenih svojstava TiO_2 .

1.5.3. *Specifična površina i morfologija*

Dobro definisana struktura, uniformne pore veličine između 2 i 50 nm, kao i velika specifična površina čestica koja im obezbeđuje značajan broj aktivnih mesta na površini predstavljaju samo neka od interesantnih svojstava mezoporoznih materijala. Ipak, tokom termičkog tretmana nanočestice TiO_2 prolaze kroz proces rasta kristala, što dovodi do transformacije iz anatasne u rutilnu kristalnu strukturu, narušavanja mezoporozne strukture i smanjenja specifične površine čestica. Ugrađivanje jona retke zemlje u rešetku TiO_2 predstavlja potencijalnu strategiju za prevazilaženje ovog nedostatka, uz mogućnost poboljšanja termičke stabilnosti mezoporoznih struktura uz neznatno smanjenje specifične površine nanočestica TiO_2 na visokim temperaturama [132]. Takođe, nanostrukturni TiO_2 dopiran jonima retkih zemalja ima značajan broj aktivnih mesta na površini, što dovodi do poboljšanja fizičko-hemijskih svojstava u poređenju sa nedopiranim nanostrukturnim titan-dioksidom.

Jedan od problema prilikom sol-gel sinteze mezoporoznog TiO_2 predstavlja postizanje ravnoteže između procesa hidrolize i kondenzacije prekursora. Spora hidrolitička kondenzacija

može dovesti do formiranja čestica TiO_2 sa malom specifičnom površinom, zbog malog sadržaja vode koji utiče na reaktivnost prekursorskog materijala i time na polimerizaciju [132]. Sa druge strane, veća reaktivnost prekursorskog materijala u toku procesa hidrolize i kondenzacije koja dovodi do formiranja gustih neorganskih mreža može biti uzrokovana prisustvom jona retkih zemalja. Specifična površina nanočestica TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja je veća u poređenju sa nedopiranim titan-dioksidom [132]. Sol-gel sintezom dobijaju se anatasne nanočestice TiO_2 sa prečnikom pora u rasponu 3,26–6,40 nm i specifičnom površinom u opsegu 25–117 m^2/g [48, 92, 93, 126, 130–135]. Kada se anatas TiO_2 dopira malom koncentracijom jona retkih zemalja i žari na temperaturama oko 500 °C dobija se gotovo ista veličina pora kao kod nedopiranog TiO_2 (**Tabela 7**). Međutim, veće koncentracije dopantnih jona ($\approx 10\%$) kao i visoke temperature žarenja izazivaju značajne promene u distribuciji veličina pora, pri čemu dolazi do značajnog popunjavanja pora manjih dijametara [141]. Uglavnom se kod anatasnog TiO_2 dopiranog jonima RE^{3+} javlja unimodalna distribucija pora, dok se bimodalna raspodela može javiti prilikom korišćenja većih koncentracija jona RE^{3+} i viših temperatura žarenja, kada prečnik pora može premašiti 100 nm [135].

Adsorpcione izoterme titan-dioksida dopiranog jonima retkih zemalja sintetisanog sol-gel metodom karakteriše histerezisna petlja tipa IV i uska raspodela veličina pora bez doprinosa makropora. Kod nedopiranog nanostrukturnog TiO_2 histerezisna petlja ima repove na višim relativnim pritiscima, koji se obično pripisuju širokoj distribuciji mezopora sa određenim procentom makropora (> 50 nm). Sa porastom temperature žarenja dobijaju se čestice većih veličina kristalita sa manjom specifičnom površinom. Međutim, velika specifična površina čestica TiO_2 dopiranih jonima RE^{3+} može se postići i na relativno visokim temperaturama [93].

Kod materijala sintetisanih sol-gel metodom impregnacije naknadni dodatak oksida retkih zemalja dovodi do formiranja aglomerata i smanjenja specifične površine čestica [149, 159, 162]. Nanočestice TiO_2 dopirane retkim zemljama koje su dobijene procesom koprecipitacije poseduju veći prečnik pora i uglavnom se javlja određen procenat makropora. Formiranje makroporozne strukture kod nanočestica TiO_2 dopiranih jonima RE^{3+} pripisuje se aglomeraciji čestica TiO_2 i višim temperaturama žarenja. Titan-dioksid dopiran jonima RE^{3+} sintetisan hidrotermalnim putem odlikuje se većom specifičnom površinom čestica u odnosu na nedopiran TiO_2 . Pretpostavlja se da je povećanje specifične površine posledica manjih kristalita TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja [134]. Međutim, nedostatak linearne korelacije između veličine kristalita i specifične površine čestica može ukazati na činjenicu da su male količine oksida retkih zemalja (RE_2O_3) akumulirane na površini nanočestica TiO_2 [134].

1.5.4. Optička svojstva

Prilikom interakcije svetlosti sa materijom, deo svetlosne energije se apsorbuje, propušta ili reflektuje. Apsorpcija predstavlja pojavu u kojoj se elektron iz osnovnog energetskog stanja pobuđuje u više energetsko stanje pod uticajem elektromagnetnog zračenja čija frekvencija odgovara frekvenciji energetskih prelaza. Apsorpciona spektroskopija predstavlja metodu koja omogućava praćenje apsorpcije u funkciji talasne dužine, frekvencije ili energije. Svetlost ne prodire kroz neprozirne uzorke, kao što su prahovi i drugi obojeni kompoziti i tada dolazi do reflektovanja svetlosti sa površine uzorka, međutim procesi refleksije i apsorpcije se mogu direktno povezati. Spektrometri sa integrisanom sferom prate promenu reflektovane svetlosti sa površine materijala u odnosu na standard, najčešće barijum-sulfat (BaSO_4), za koji se smatra da reflektuje 100% svetlosti. Na taj način se dobija vrednost relativne refleksije, a refleksioni spektar daje informacije o interakciji svetlosti sa materijalom u funkciji talasne dužine. Danas se uglavnom koriste spektrofotometri koji mogu kombinovati više detektora i time proširiti oblast istraživanja od ultraljubičaste (220 nm) do bliske infracrvene oblasti (1400 nm).

U literaturi titan(IV)-oksid dopiran jonima retkih zemalja najčešće se karakteriše promenom veličine zabranjene zone dopiranih u poređenju sa nedopiranim uzorcima. Energija zabranjene zone se izračunava korišćenjem Kubelka-Munk transformacije difuzno refleksionih spektara, odnosno izračunavanjem funkcije $F(R)=(1-R)^2/2R$, gde R predstavlja izmerenu reflektancu uzorka, zatim se vrši interpolacija tangente krive $F(R)=f(\lambda \text{ ili } h\nu)$ na x-osu.

Luminescentni materijali apsorbuju određenu količinu svetlosne energije, pri čemu je ne emituju u vidu toplotne energije već u vidu ultraljubičaste, vidljive ili infracrvene svetlosti. Uglavnom se luminescentni materijali sastoje od izolatorskih ili poluprovodničkih materijala domaćina dopiranih optički aktivnim jonima. Apsorpcija svetlosti se dešava od strane materijala domaćina ili dopantnih jona ugrađenih u materijal domaćina, koji se dodaju u vrlo malim količinama reda veličine nekoliko atomskih procenata. Primena ovih materijala zahteva visoku kristaliničnost i uniformnu raspodelu jona aktivatora u rešetki domaćina, usku raspodelu veličine čestica, odsustvo aglomerata, kao i čestice nanometarskih dimenzija sa velikom specifičnom površinom [164]. Koriste se u različitim oblastima nauke, pre svega u nauci o materijalima, zaštiti životne sredine, mikroelektronici, fizici, hemiji, biologiji, biohemiji, toksikologiji i farmaceutskoj industriji. Luminescentni materijali se danas uspešno proizvode

u obliku nanoprahova, nanokompozita, nanopremaza i nanofilmova sa mogućnošću njihove primene za biološka snimanja i razne vrste medicinske dijagnostike [6, 165–167].

Da bi se u potpunosti objasnili procesi koji slede nakon apsorpcije određene količine energije najčešće se koristi dijagram energetske nivoa, koji je poznatiji pod nazivom Jablonski dijagram (*Slika 9.*). Moguće vrednosti energija koje definišu energetske nivoe odgovarajućih stanja molekula u Jablonski dijagramu predstavljaju se pojačanim horizontalnim linijama, dok se vibracioni energetske nivoe predstavljaju tankim horizontalnim linijama na vertikalnoj skali energija ili talasnih brojeva. S obzirom da se kod luminescentnih materijala rotacioni energetske nivoe ne mogu detektovati standardnim fotoluminescentnim uređajima, nisu ni prikazani na dijagramu. Neradijativni procesi se prikazuju talasastim strelicama, dok se radijativni procesi prikazuju pravim strelicama. Prilikom neradijativnih procesa višak energije se oslobađa u vidu toplote usled sudara sa molekulima okoline, dok se kod radijativnih procesa oslobađa deo energije koja je apsorbovana od strane svetlosnog fotona u vidu ultraljubičaste, vidljive ili infracrvene svetlosti.

Najčešći vidovi neradijacione relaksacije pobuđenih elektronskih stanja su:

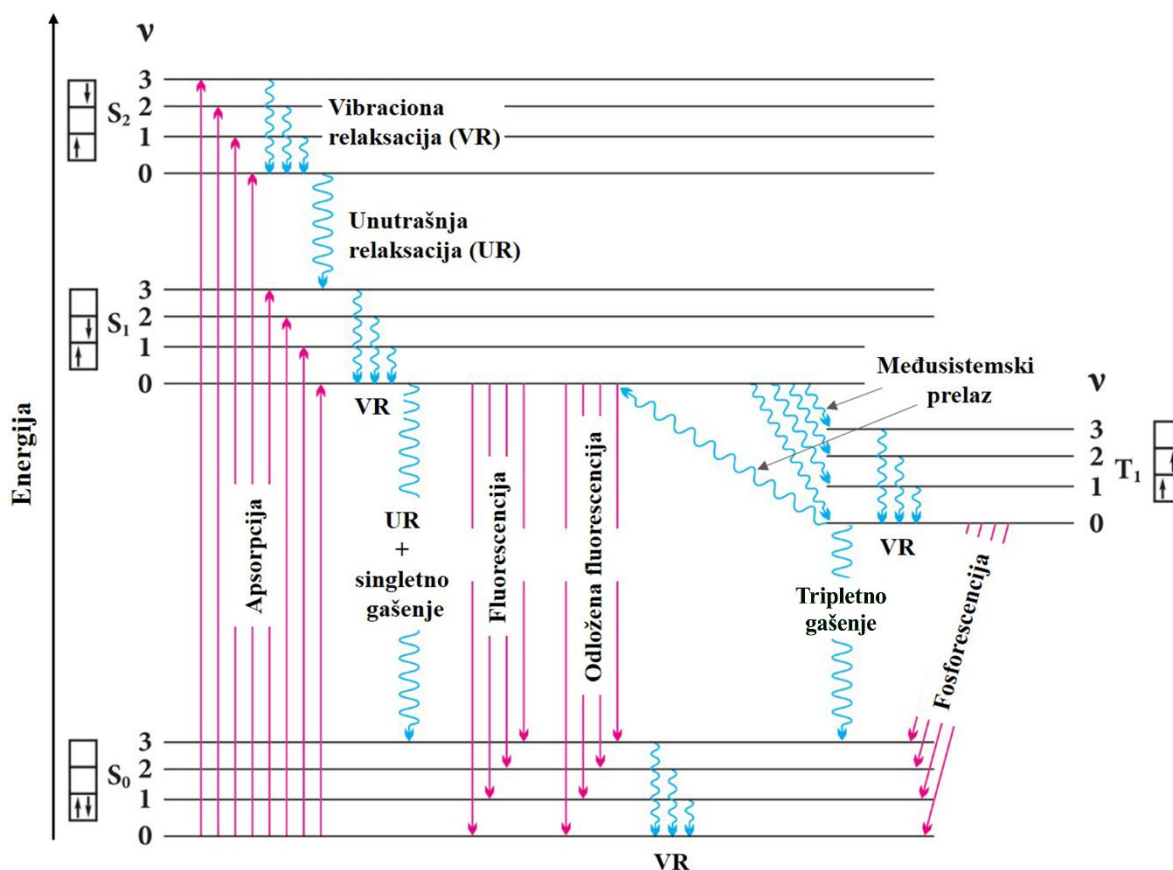
- *vibraciona relaksacija*: prelaz između vibracionih nivoa jednog elektronskog stanja,
- *unutrašnja relaksacija*: prelaz između vibracionih nivoa dva elektronska stanja iste multiplernosti,
- *međusisternski prelaz*: prelaz između vibracionih nivoa dva elektronska stanja različite multiplernosti.

Najčešći vidovi radijacione relaksacije pobuđenih elektronskih stanja su sledeće fotoluminescentne pojave:

- *fluorescencija*: prelaz između pobuđenog singletnog i osnovnog elektronskog stanja,
- *fosforescencija*: prelaz između prvog pobuđenog tripletnog i osnovnog elektronskog stanja.
- *odložena fluorescencija*: međusisternski prelaz sa tripletnog stanja do prvog pobuđenog singletnog stanja, a zatim prelaz između prvog pobuđenog singletnog i osnovnog elektronskog stanja.

Apsorpcija elektromagnetnog zračenja od strane molekula predstavlja veoma brz proces, reda veličine 10^{-15} s, prilikom kojeg se elektron pobuđuje sa osnovnog singletnog elektronskog stanja (S_0) na neki vibracioni nivo pobuđenog singletnog elektronskog stanja (S_1, S_2, \dots). Ako se molekul pobudio na drugi pobuđeni elektronski nivo S_2 , za veoma kratko vreme reda veličine 10^{-12} s, predaće deo energije okolini i preći na neki vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja S_1 - unutrašnja relaksacija. Posle toga, dolazi do prelaza na nulti vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja koji se javlja usled sudara sa molekulima okoline, odnosno do vibracione relaksacije (10^{-12} s). Kako se ova dva relaksaciona procesa odvijaju veoma brzo najniži vibracioni nivo prvog pobuđenog singletnog elektronskog stanja postaje najnaseljeniji. Iz tog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje $S_1 \rightarrow S_0$ radijativnim procesom koji se naziva fluorescencija. Fluorescencija predstavlja proces dozvoljen po spinu pošto u prelazu elektrona učestvuju stanja iste multipletnosti i odvija se nakon $\sim 10^{-9}$ s. Sa druge strane, u kondenzovanim sredinama i pri nižim temperaturama javlja se povećana singlet-triplet interakcija i tada postoji verovatnoća da molekul pređe međusistemskim prelazom na neki pobuđeni vibracioni nivo pobuđenog tripletnog elektronskog stanja, a zatim slede procesi vibracione relaksacije do najnižeg vibracionog nivoa prvog pobuđenog tripletnog stanja. Iz tog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje $T_1 \rightarrow S_0$ radijativnim procesom koji se naziva fosforescencija ili međusistemskim prelazom na prvo pobuđeno singletno stanje odakle se radijativno relaksira do osnovnog elektronskog stanja $S_1 \rightarrow S_0$ procesom koji se naziva odložena fluorescencija. Međusistemski prelazi i fosforescencija podrazumevaju prelaze između nivoa različite multipletnosti koji nisu dozvoljeni po selekcionim pravilima. Međutim, mešanje vibracionih nivoa elektronskih stanja različite multipletnosti omogućava da ovi prelazi postanu delimično dozvoljeni i imaju znatno duže vreme života reda veličine 10^{-4} s.

Elektron može da se relaksira do osnovnog elektronskog stanja i neradijativnim procesima koji se nazivaju singletno i tripletno gašenje. Ovi procesi podrazumevaju prelaz elektrona između nultih vibracionih nivoa $S_1 \rightarrow S_0$ i $T_1 \rightarrow S_0$ bez emisije fonona, i često se nazivaju *0-0* prelazom. S obzirom na relativno dugačko vreme života (od 10^{-4} s do 10^2 s), neradijativni procesi su konkurentni procesu fosforescencije.



Slika 9. Radijativni i neradijativni procesi; v – vibracioni nivoi; S_0 – osnovno singletno stanje; S_1 , S_2 – pobuđena singletna stanja; T_1 – pobuđeno tripletno stanje.

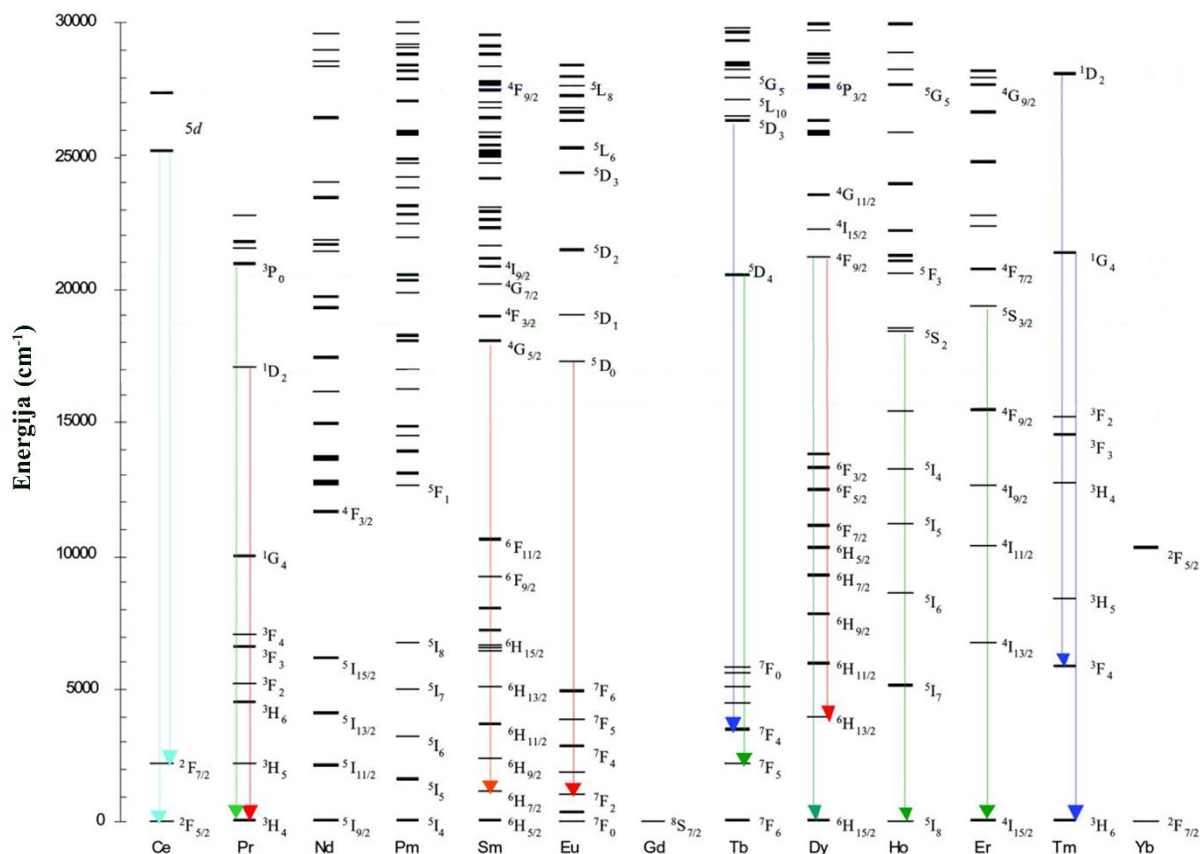
Apsorpcionom spektroskopijom može se odabrati talasna dužina za dobijanje luminescencije, ali nije nužno da će se na odabranoj talasnoj dužini apsorpcionog maksimuma dobiti željena emisija svetlosti. Kada govorimo o Jablonski dijagramu, očigledno je da se apsorpcija može desiti u nekoliko pobuđenih singletnih elektronskih stanja (S_1 , S_2, \dots), dok se očekivana emisija svetlosti prema Kasha's pravilu javlja samo sa najnižih pobuđenih singletnih i tripletnih stanja S_1 i T_1 , ali treba imati u vidu da postoje i izuzeci od ovog pravila.

Radijativni procesi se uglavnom prate fotoluminiscentnom spektroskopijom, koja se prvenstveno odnosi na ekscitaciona i emisiona spektroskopska merenja omogućena kontinualnim izvorom svetlosti koji emituje stalan broj fotona u vremenu. U ekscitacionom spektru, jedna talasna dužina emisije je odabrana za detekciju očekivanog ekscitacionog odgovora u željenom opsegu spektra. Ekscitacioni odgovor predstavlja zavisnost intenziteta emisije na odabranoj talasnoj dužini emisije, u funkciji talasne dužine ekscitacije. Apsorpcioni i ekscitacioni odgovor nisu identični, javlja se delimično preklapanje pojedinih talasnih dužina (maksimuma ili minimuma), što je rezultat postojanja pobuđenih energetske nivoa na kojima

su moguća oba procesa. Emisioni spektar se snima na odabranoj talasnoj dužini ekscitacije, dok se spektar dobija detekcijom intenziteta emitovane svetlosti u funkciji talasne dužine. Uglavnom se emisioni spektri zapisuju u spektralnom opsegu iznad talasne dužine ekscitacije u opsegu u kom se očekuje luminescencija. Za analizu uticaja jona retkih zemalja na optička svojstva TiO_2 od velikog interesa je da se prouči apsorpcija (refleksija), ekscitacija i emisija spektroskopskim metodama.

Generalno, fotoluminescentni spektri jona retkih zemalja sastoje se od grupa linija ili nekoliko oštih linija, od kojih svaka odgovara jednom karakterističnom prelazu. Određivanje energije tih prelaza se može izvršiti na osnovu Dieke-ovog dijagrama. Svaki jon retke zemlje ima karakteristične $4f^n$ energetske nivoe koji slabo zavise od kristalnog okruženja materijala domaćina, tako da maksimalne varijacije njihovih položaja usled različitosti matrica ne prelaze nekoliko stotina cm^{-1} . Dieke i saradnici su još 1960. godine konstruisali dijagram energetskih nivoa trovalentnih lantanoida sa $4f$ elektronima, koji je nazvan Dieke dijagram [118, 168]. Njihov rad se zasnivao na određivanju energetskih nivoa trovalentnih lantanoidnih jona praćenjem optičkih svojstava ovih jona ugrađenih u LaCl_3 kristal. Priroda $4f$ orbitala retkih zemalja koje su zaštićene spoljašnjim orbitalama je odgovorna za mali uticaj matrice LaCl_3 na njihova optička svojstva. Stoga se Dieke dijagram može koristiti za određivanje energije karakterističnih prelaza jona retkih zemalja i kada su ugrađeni u druge matrice. Dieke dijagram se može naći u mnogim radovima i knjigama u originalnoj ili modifikovanoj formi [169, 170].

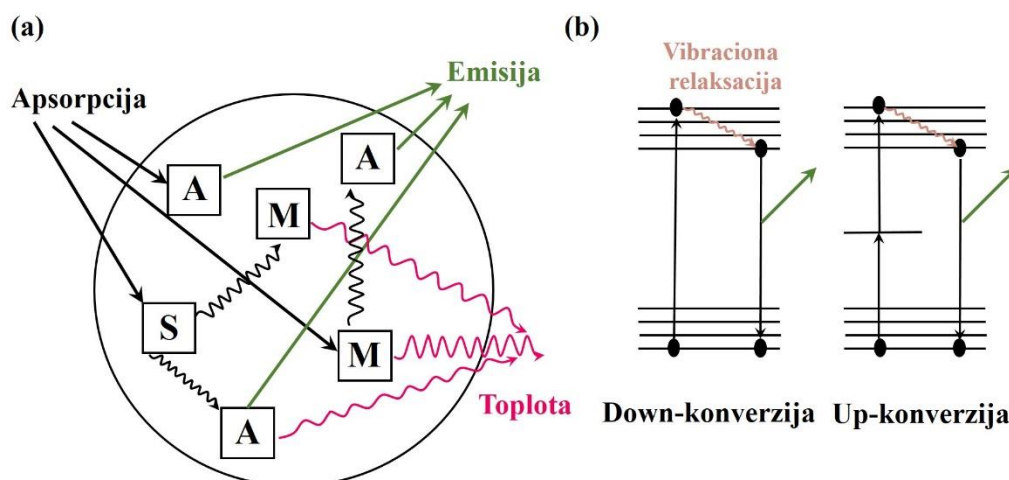
Joni retkih zemalja imaju veliki broj pobuđenih energetskih nivoa (*Slika 10.*) koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju zračenja u širokom intervalu talasnih dužina, iz bliske infracrvene, vidljive i ultraljubičaste oblasti elektromagnetnog spektra. Većina energetskih nivoa sa kojih se dešava emisija zračenja odvojena je od sledećeg nižeg nivoa za red veličine 10^3 cm^{-1} u vrednostima energije, što doprinosi radijativnoj emisiji fotona [171].



Slika 10. Dieke dijagram energetske nivoa jona retkih zemalja (Ce→Yb) [168].

Ukoliko joni retkih zemalja slabo apsorbiraju određenu količinu energije, materijalu domaćina mogu se dodati i joni senziteri koji će omogućiti apsorpciju energije i njen transport do jona aktivatora (**Slika 11a.**). U slučaju direktnog pobuđivanja jona aktivatora materijal domaćina ne učestvuje u luminescentnom procesu, dok jon aktivatora apsorbira određenu količinu energije, a zatim emituje zračenje. U slučaju indirektnog pobuđivanja jona aktivatora dolazi do pobuđivanja materijala domaćina ili jona senzitera, a zatim do prenosa energije na jon aktivatora [172]. U većini slučajeva, kod nanostrukturnih materijala emisija fotona se odvija na račun jona aktivatora i može se indukovati na više načina:

- 1) direktnim pobuđivanjem jona RE^{3+} (aktivatora, A),
- 2) apsorpcijom energije od strane matrice (M), koja se zatim prenosi na aktivator,
- 3) prenosom energije na jon aktivatora ili matricu od strane drugih jona takođe ugrađenih u rešetku domaćina (senziter, S).



Slika 11. a) Direktno i indirektno pobuđivanje sa prenosom energije rezultira u emisiji svetlosti ili toplote, od strane aktivatora (A), matrice (M) i senzitera (S). b) Osnovni mehanizmi down- i up- konverzije.

Kada se joni retkih zemalja koriste kao aktivatori luminescencije razlikujemo dva glavna mehanizma za konverziju energije koja mogu dovesti do emisije svetlosti: down-konverzija i up-konverzija. Na **Slici 11b.** prikazan je proces down-konverzije u kojem se elektroni pobuđuju fotonima više energije u poređenju sa energijom emitovanog fotona. U tom procesu, pre emisije fotona, određena količina energije se gubi u neradijativnim procesima. Suprotno tome, kod up-konverzionog procesa elektron se pobuđuje fotonima niže energije u poređenju sa energijom emitovanog fotona. Jedan od načina kojim se može postići višefotonska apsorpcija svetlosti jeste da u procesu prenosa energije učestvuje i drugi jon, odnosno jon senziter.

1.5.5. Fotokatalitička svojstva

Fotokatalitička efikasnost podrazumeva mogućnost aktiviranja procesa hemijske razgradnje organskih molekula u netoksična i za životnu sredinu bezbedna jedinjenja, kao što su molekuli CO_2 i H_2O . U ovom procesu svetlost služi kao izvor enegrije koji aktivira fotokatalizator. Fotokatalizatorima nazivamo jedinjenja koja se apsorbujući svetlost određene količine energije pobuđuju, a zatim stupaju u reakciju sa organskim molekulima i posle procesa fotokatalize ostaju nepromenjena. Da bi određeno jedinjenje bilo dobar fotokatalizator neophodno je da poseduje neka od sledećih svojstava [173].

- ✓ sposobnost apsorpcije svetlosti iz vidljive ili bliske ULJ oblasti spektra,
- ✓ biološku i hemijsku inertnost, kao i da se može koristiti u više ciklusa,
- ✓ netoksičnost,
- ✓ ekonomičnost i
- ✓ fotostabilnost (da ne dolazi do promena u strukturi ili degradacije pod uticajem svetlosti).

Uprkos mnogim pokušajima pronalaženja „idealnog“ fotokatalizatora, na listi potencijalnih katalizatora još uvek je visoko rangiran titan(IV)-oksid Degussa P25, koji predstavlja smešu anatasne i rutilne kristalne strukture u odnosu 80% : 20% [48]. Da bi započeo proces razgradnje organskih molekula, potrebno je da energija fotona bude jednaka ili veća od energije zabranjene zone fotokatalizatora. Za foto-ekscitaciju anatasnog TiO₂ potrebna je energija jednaka ili veća od 3,2 eV, odnosno talasna dužina manja od 387 nm. Jedan od glavnih izazova u fotokatalitičkim istraživanjima jeste povećanje spektralne osetljivosti titan-dioksida u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra.

Fotokatalitička efikasnost zavisi od strukturnih i morfoloških svojstava TiO₂. Da bi se TiO₂ anatasne kristalne strukture koristio kao efikasan fotokatalizator potrebno je da poseduje zadovoljavajuću kristaliničnost, veliku specifičnu površinu čestica, dobru poroznost sa velikom veličinom pora [47, 174].

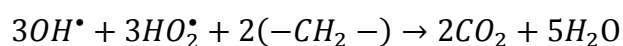
Mnoge studije su pokazale da se ugradnjom jona retke zemalje odgovarajuće koncentracije mogu poboljšati fotokatalitička svojstva titan(IV)-oksida. Joni RE³⁺ u matrici TiO₂ dovode do formiranja RE-O-Ti veza na površini i sprečavaju transformaciju od anatasne do rutilne kristalne strukture. Takođe, joni RE³⁺ poseduju veliki broj energetskih nivoa koji im omogućavaju apsorpciju svetlosti u vidljivom delu elektromagnetnog spektra. Titan-dioksid dopiran jonima RE³⁺ može da formira komplekse prenosa naelektrisanja sa različitim organskim ligandima adsorbovanim na površini TiO₂ [48, 175–177]. Takvi modifikovani fotokatalizatori poseduju povećanu efikasnost razgradnje organskih molekula u odnosu na čist TiO₂. U **Tabeli 10.** dat je pregled literature u kojima je kao fotokatalizator korišćen TiO₂ dopiran jonima retkih zemalja, gde su istaknuti različiti uslovi sinteze, kristalna struktura TiO₂ i organski molekuli korišćeni za degradaciju.

Tabela 10. Titan(IV)-oksid dopiran jonima RE korišćen u nedavnim fotokatalitičim studijama.

<i>RE jon</i>	<i>Optimalna koncentracija RE jona (%)</i>	<i>Sinteza</i>	<i>Optimalna temperatura žarenja (°C)</i>	<i>Kristalna struktura</i>	<i>Organski molekul</i>	<i>Literatura</i>
Sc	2	Sol-gel	500	A+B	Rodamin B	138
	1,5	Sol-gel	500	A	Metil-oranž	140
Y	–	Hidrotermalna	150	A	Metil-oranž	96
	0,25	Hidrotermalna	400	A	Fenol	134
	0,3	Hidrotermalna	400	A+R	Fenol	152
	0,3	Hidrotermalna	400	A+R	Fenol	152
La	1	Sol-gel	550	A	Plava (<i>eng.</i> direct blue DB53)	179
Pr	0,3	Sol-gel	450	A	Herbicid metazahlor	142
	0,25 i 0,5	Hidrotermalna	400	A	Metil-oranž	11
	0,3	Hidrotermalna	400	A+R	Fenol	152
Nd	0,3	Hidrotermalna	400	A+R	Fenol	152
	1	Sol-gel	550	A	Plava (<i>eng.</i> direct blue DB53)	179
Sm	0,3	Sol-gel	500	A	Diuron	135
	0,7	Sol-gel	500	A	Remazol crvena133	137
	1	Sol-gel	500	A	Metilensko plavo	146
	1	Sol-gel	550	A	Plava (<i>eng.</i> direct blue DB53)	179
	0,5–2,0	Sol-gel	400	A	Metilensko plavo	136
Eu	1	Sol-gel	500	A	Rodamin B	159
	1	Sol-gel	420	A	Kristal violet	48
	1,3	Sol-gel	500	A	Remazol crvena133	137
	1	Sol-gel	550	A	Plava (<i>eng.</i> direct blue DB53)	179
	1,5	Sol-gel	500	A	Metilensko plavo	139
	0,5	Hidrotermalna	50	A	Fenol	153
	1	Sol-gel	550	A	Plava (<i>eng.</i> direct blue DB53)	179
Gd	5	Sol-gel	800	A+Gd ₂ Ti ₂ O ₇	Metilensko plavo	93
	0,3–0,6	Magnetno raspršivanje	1000	R	Metil-oranž	13
Tb	0.7	Sol-gel	500	A	Remazol crvena133	137
Ho	0.3	Sol-gel	500	A	Metil-oranž	130
	0.5	Sol-gel	600	A	Metil-oranž	130
	0.5	Sol-gel	500	A	Metil-oranž	148
	0.75	Hidrotermalna	150	A+R	Metilensko plavo	98
Er	1.5	Sol-gel	500	A	Oranž I	133
	2	Hidrotermalna	400	A	Fenol	150, 151
	0.5	Elektrohemijska	500	A	Metilensko plavo	113
Yb	1	Sol-gel	550	A	Plava (<i>eng.</i> direct blue DB53)	179

Fotokatalitička reakcija kod TiO₂ mora biti pokrenuta apsorpcijom svetlosti koja ima energiju jednaku ili veću od energije zabranjene zone, čime se proizvode dve vrste nosilaca naelektrisanja: elektroni (e⁻) u provodnoj zoni i šupljine (h⁺) u valentnoj zoni, kao što je prikazano na *Slici 12a*. Ovi fotogenerisani parovi e⁻/h⁺ se razdvajaju i migriraju do površine, pri čemu može doći i do njihove neradijativne rekombinacije unutar čestice ili na površini, što za posledicu ima oslobađanje toplote bez odigravanja fotokatalitičkih reakcija. Rekombinacija fotogenerisanih parova e⁻/h⁺ je veoma brz proces, reda veličine nanosekunde [178]. Određen broj fotogenerisanih parova može ostati razdvojen i reagovati sa adsorbovanim jonima na površini fotokatalizatora. U zavisnosti od ovih procesa utvrđuje se ukupna efikasnost fotokatalizatora.

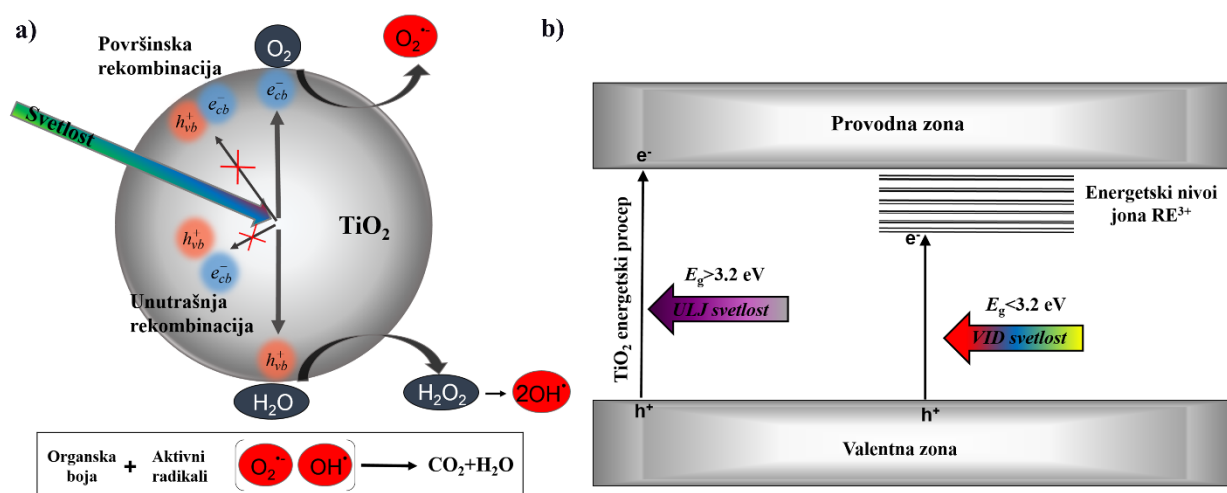
Aktivnu vrstu na površini TiO₂ predstavlja šupljina koja reaguje sa adsorbovanom vodom, pri čemu nastaje hidroksil radikal (OH[•]) i proton (H⁺). Istovremeno, elektron u provodnoj zoni predstavlja drugu aktivnu vrstu koja reaguje sa kiseonikom i formira aktivni radikal O₂^{•-}. Ovi radikali mogu reagovati sa protonima i formirati HO₂[•] radikale, koji kada se upare proizvode vodonik-peroksid (H₂O₂) čijom degradacijom nastaju dva OH[•] radikala. Formiranje OH[•] radikala je ključni proces za degradaciju organskih molekula, jer predstavljaju izuzetno aktivnu vrstu koja može da oksiduje različite organske molekule koji se nalaze blizu ili na površini molekula TiO₂. Hidroksilni radikal u interakciji sa toksičnim i biorezistentnim organskim molekulima inicira njihovu razgradnju do netoksičnih molekula kao što su CO₂ i H₂O. Ukupna reakcija degradacije organskih molekula može se predstaviti na sledeći način:



Glavni nedostatak primene anatsnog TiO₂ kao fotokatalizatora jeste dominantna apsorpcija u ultraljubičastom spektralnom regionu, koja je uzrokovana veličinom zabranjene zone anatsnog TiO₂ (E_g~3,2 eV). Jedan od glavnih fokusa istraživanja jeste poboljšanje optičkih svojstava fotokatalizatora TiO₂ u vidljivom delu spektra, što se može postići površinskom modifikacijom organskim ligandima, dopiranjem ili ko-dopiranjem jonima metala ili nemetala.

Kada se u rešetku titan-dioksida ugrađuju joni retkih zemalja (RE³⁺) stvaraju se različita oksidaciona stanja. Njihovo povećanje uzrokuje adsorpciju većeg broja hidroksidnih jona na površini TiO₂. Hidroksidni joni (OH⁻) sprečavaju rekombinaciju fotogenerisanih parova e⁻/h⁺ i dodatno reaguju sa šupljinama formirajući površinske hidroksil radikale (OH[•]) koji značajno

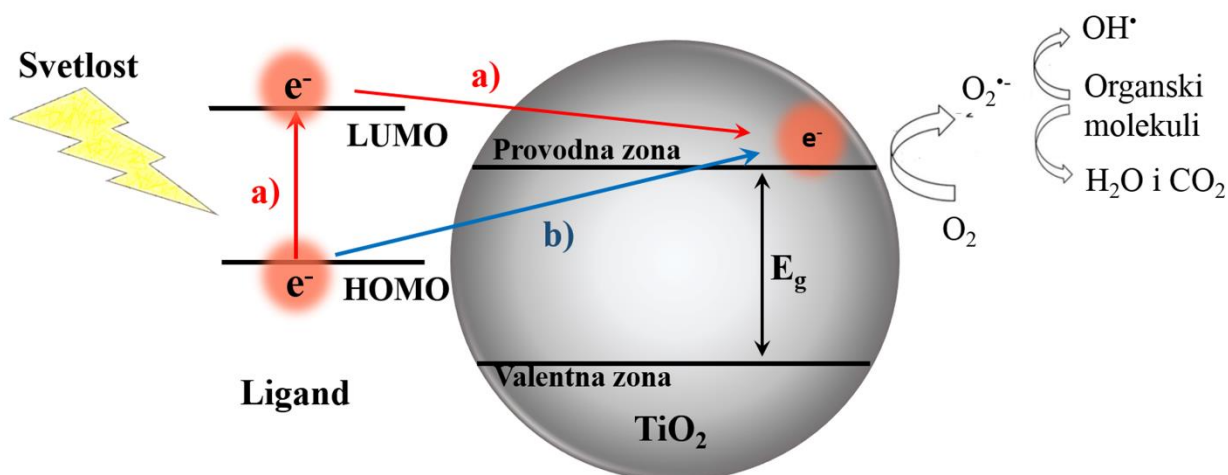
poboljšavaju fotokatalitičku degradaciju organskih molekula [133, 134]. Ugradnjom jona retkih zemalja u rešetku TiO₂ dolazi do efektivne promene zabranjene zone TiO₂ koja uključuje i pod-energetske nivoe jona RE³⁺, kao što je prikazano na *Slici 12b*. [10,14]. Time je omogućen elektronski prelaz iz valentne zone TiO₂ u prazne energetske pod-nivoe jona retke zemlje što zahteva manju energiju u poređenju sa prelazom iz valentine u provodnu zonu TiO₂ i mogu biti indukovani vidljivom svetlošću. Joni retkih zemalja u titan-dioksidu osim povećanja broja nerekombinovanih fotogenerisanih naelektrisanja, doprinose i poboljšanju optičkog odgovora u vidljivom spektralnom regionu.



Slika 12. a) Osnovni mehanizam fotokatalize pod dejstvom ultraljubičaste ili vidljive svetlosti, b) Šematski prikaz modifikacije zabranjene zone TiO₂ ugradnjom jona RE³⁺.

Poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti usled pomeranja praga apsorpcije TiO₂ iz ultraljubičaste u vidljivu oblast može se postići i površinskom modifikacijom titan-dioksida. Površinska modifikacija podrazumeva adsorpciju organskih liganada na površini nanočestica koja dovodi do promene elektronske strukture obe komponente, nanostrukturnog TiO₂ i organskog liganda. Formira se kompleks sa prenosom naelektrisanja između organskih liganada kovalentno vezanih za atome na površini nanočestica TiO₂. Lokalizovane orbitale organskih liganada se elektronski sprežu sa delokalizovanim elektronskim nivoima provodne zone TiO₂, čime se formiraju novi energetske nivoui [16, 17]. Dva osnovna mehanizma prenosa naelektrisanja sa organskog liganda u provodnu zonu TiO₂ su indirektni i direktni transfer elektrona, koji su prikazani na *Slici 13*. Kod mehanizma indirektnog transfera elektrona dolazi do ekscitacije elektrona sa najvišeg popunjenog nivoa liganda (HOMO) na najniži nepopunjeni energetske nivo organskog liganda (LUMO), a potom do prenosa elektrona u provodnu zonu

TiO₂. Dok mehanizam direktnog transfera elektrona podrazumeva ekscitaciju elektrona sa HOMO nivoa organskog liganda, koji je lokalizovan unutar zabranjene zone, u provodnu zonu TiO₂ [17]. Površinska modifikacija doprinosi razdvajanju fotogenerisanih naelektrisanja tako što su šupljine lokalizovane na organskom ligandu, a elektroni delokalizovani u provodnoj zoni TiO₂ [81].



Slika 13. Šematski prikaz mehanizma transfera elektrona a) indirektnog i b) direktnog.

Prema literaturnim podacima, za formiranje stabilnih kompleksa sa prenosom naelektrisanja na površini TiO₂ najčešće su korišćena fenolna ili hidrosilna jedinjenja, kao što su: katehol, benzoeva kiselina, askorbinska kiselina, galna kiselina, salicilna kiselina i 5-amino salicilna kiselina [48, 175–177]. Osim ovih jedinjenja mogu se koristiti i peroksidi, cijanidi, policiklični ugljovodonici, tioli, hromati i mnoga druga organska jedinjenjima.

2. Predmet i cilj

Cilj ove doktorske disertacije predstavlja temeljna studija modifikovanja fizičko-hemijskih svojstava nanoprahova anatas TiO_2 dopiranih trovalentnim jonima retkih zemalja, uz poseban osvrt na: veličinu kristalita, morfologiju čestica i defekte u kristalnoj strukturi. U titan-dioksid anatasne kristalne strukture ugrađivani su sledeći joni retkih zemalja: prazeodijum, neodijum, samarijum, europijum, disprozijum, terbijum, holmijum, erbijum i tulijum, pri koncentraciji od 1 at.%. Titan-dioksid je odabran kao matrica optički aktivnim jonima, zbog činjenice da ga karakteriše: veliki energetska procep, dobra osetljivost za apsorpciju svetlosti i mogućnost prenosa energije na jone dopanta. Ideja za korišćenje jona retkih zemalja proistekla je iz činjenice da oni usporavaju kristalizaciju i ometaju rast kristalita formirajući RE-O-Ti veze, čime se obezbeđuju manje čestice sa većom specifičnom površinom. Osim toga, joni RE^{3+} imaju veliki broj pobuđenih energetskih nivoa, koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju zračenja u širokom intervalu talasnih dužina, iz bliske infracrvene, vidljive i ultraljubičaste oblasti elektromagnetnog spektra. Difuzno-refleksioni spektri poslužili su za određivanje oblasti apsorpcije ispitivanog TiO_2 dopiranog jonima retkih zemalja, što je dalje korelisano sa fotokatalitičkom efikasnošću sintetisanih materijala. Uspostavljanje korelacije između optičkih i fotokatalitičkih svojstava dopiranih nanoprahova TiO_2 do sada nije bilo zabeleženo u literaturi.

Još jedan od ciljeva ove doktorske disertacije predstavlja ispitivanje strukturnih svojstava anatsnog titan-dioksida dopiranog trovalentnim jonima europijuma konstantne koncentracije (3 at.%) i kodopiran jonima litijuma, čija je koncentracija varirala od 0–12 at.%. Na ovaj način, modifikovane mikrostrukturne promene mogu poboljšati fotoluminescenciju jona dopanta, zbog narušavanja lokalne simetrije u njegovoj okolini. Uticaj kristalnog polja na jon Eu^{3+} i interpretacija Judd-Ofelt-ove analize omogućili su uspostavljanje korelacije između: karakteristika materijala (raspodela veličine čestica, morfologija čestica, defekati u kristalnoj rešetki) i optičkih svojstava (vrednost energije procepa, intenzitet i kvantna efikasnost emisije).

Osim toga, uticaj različitih sinteza (sol-gel i koloidna) na specifičnu površinu čestica, optička i fotokatalitička svojstava nedopiranih nanoprahova TiO_2 biće upoređen sa njihovim mikrostrukturnim parametrima i morfološkim svojstvima.

Do sada je formiranje kompleksa sa prenosom naelektrisanja, usled inerakcije organskih liganada sa atomima titana na površini TiO_2 , praćeno pomeranjem praga apsorpcije

iz ultraljubičastog u vidljivi spektralni region u slučaju koloidnog rastvora TiO_2 [175–177]. Međutim, za industrijsku primenu često je pogodnije koristiti TiO_2 u obliku praha sa unapred dizajniranim optičkim svojstvima. Stoga je bilo od interesa ispitati površinsku modifikaciju sintetisanih nanoprahova TiO_2 dobijenih sušenjem koloidnog rastvora korišćenjem organskih liganada salicilatnog i kateholatnog tipa, što do sada nije bilo proučavano u literaturi. U ovoj ddisertaciji za površinsku modifikaciju TiO_2 izabrani su organski ligandi: katehol, koji poseduje dve OH grupe u orto položaju na benzenovom prstenu, kao i tiosalicilna kiselina sa susednim $-\text{COOH}$ i $-\text{SH}$ funkcionalnim grupama na benzenovom prstenu. Pomeranje praga apsorpcije iz ultraljubičaste u vidljivu oblast posle adsorpcije organskih liganada na površinu TiO_2 za rezultat ima odličnu fotokatalitičku efikasnost. Sa tim u vezi, biće urađena serija eksperimenata u kojoj je kao kontrolna supstanca korišćena organska boja metil-oranž.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteze nanostrukturnog anatasnog TiO₂

3.1.1. Sol-gel sinteza

U cilju ispitivanja strukturnih, morfoloških, fotokatalitičkih i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanoprahova dopiranih trovalentnim jonima retkih zemalja (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) pri konstantnoj koncentraciji od 1 at.%, korišćena je sol-gel sinteza, koja je detaljno objašnjena u delu 1.3. (*Sinteze nanostrukturiranog TiO₂*) i predstavlja najčešće korišćenu tehniku za dobijanje TiO₂ nanočestica dopiranih jonima RE³⁺.

Postupak se zasniva na hidrolizi titan(IV)-izopropoksida (TTIP). Gel je pripremljen mešanjem TTIP, vode, etanola i azotne kiseline u molarnom odnosu: 1: 3 : 20: 0,08 [180]. Uzorci TiO₂ dopirani sa 1at% RE³⁺ (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) su pripremljeni na isti način, s tim što su odgovarajući oksidi retkih zemalja (prethodno rastvoreni u predviđenoj količini azotne kiseline) dodati u rastvor prekursora. Kod svih ispitivanih uzorka geliranje je nastupilo nakon par minuta. Svi uzorci su ostavljeni u sušnici na 70 °C tokom 24 h u atmosferi vazduha. Zatim su zagrevani brzinom od 5 °C/min do 210 °C gde su zadržani 20 min, nakon čega je žarenje nastavljeno istom brzinom do 420 °C gde su uzorci zadržani još 120 minuta. Termički tretman je neophodan kako bi se kao krajnji rezultat dobio anatas TiO₂ nanometraskih dimenzija i željene kristaliničnosti, što je potvrđeno rendgenskom difrakcionom analizom, kao i elektronskom mikroskopijom. U ***Tabeli 11***. data je lista korišćenih hemikalija prilikom sol-gel postupka sinteze sa naznačenim količinama polaznih supstanci koje su bile potrebne za dobijanje 3 g TiO₂ dopiranog jonima retkih zemalja.

Tabela 11. Lista hemikalija korišćenih za sintezu nanoprahova sol-gel metodom, njihova hemijska formula, proizvođač, čistoća i količina.

<i>Hemikalija</i>	<i>Hemijska formula</i>	<i>Proizvođač</i>	<i>Čistoća</i>	<i>Količina</i>
Titan(IV)-izopropoksid	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	Alfa Aesar	97%	11,90 ml
Etanol	C ₂ H ₆ O	Fisher Chemical	99,5%	46,65 ml
Azotna kiselina	HNO ₃	Baker	69–70%	0,20 ml
Voda	H ₂ O	-	4D	2,16 ml
Prazeodijum-oksidi	Pr ₆ O ₁₁	Alfa Aesar	99,9%	0,2043 g
Neodijum(III)-oksidi	Nd ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9%	0,2019 g
Samarijum(III)-oksidi	Sm ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99%	0,2092 g
Europijum(III)-oksidi	Eu ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9%	0,2112 g
Disprozijum(III)-oksidi	Eu ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9%	0,2238 g
Terbijum(III)-oksidi	Tb ₄ O ₇	Alfa Aesar	99,9%	0,2243 g
Holmijum(III)-oksidi	Ho ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9%	0,2267 g
Erbijum(III)-oksidi	Er ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99%	0,2295 g
Tulijum(III)-oksidi	Tm ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9%	0,2315 g

Uzorci anatas titan-dioksida dopirani trovalentnim jonima europijuma i kodopirani jonima litijuma sintetisani su sol-gel tehnikom, pri konstantnoj koncentraciji jona Eu³⁺ od 3 at.%, dok je koncentracija jona Li⁺ varirala od 0–12 at.%. Uzorak TiO₂ sa 3 at.% europijuma pokazuje veliki stepen neuređenosti strukture, stoga se može analizirati uticaj kodopiranja na strukturalna svojstva TiO₂.

U cilju dobijanja 0,01 mola TiO₂, 2,96 ml TTIP je rastvoreno u 11,6 ml etanola, a zatim dodato smeši 0,54 ml H₂O i 0,1 ml HNO₃ u kojoj su prethodno rastvoreni Eu₂O₃ i LiNO₃ (Kemika, 78% LiNO₃). Postupak sinteze uzoraka TiO₂:3Eu+x at.% Li⁺ je izveden na isti način s tim što su Eu₂O₃ i LiNO₃ (Kemika, LiNO₃ 78%) dodati u rastvor prekursora. Koncentracija jona europijuma je konstantna i iznosi 3 at.% u odnosu na sve jone u TiO₂, što odgovara masi od 0,1840 g Eu₂O₃. Kod kodopiranih uzoraka koncentracija jona litijuma je varirala od 3–12 at.%, a precizne količine LiNO₃ koje su dodate u reakcionu smešu prikazane su u **Tabeli 12**.

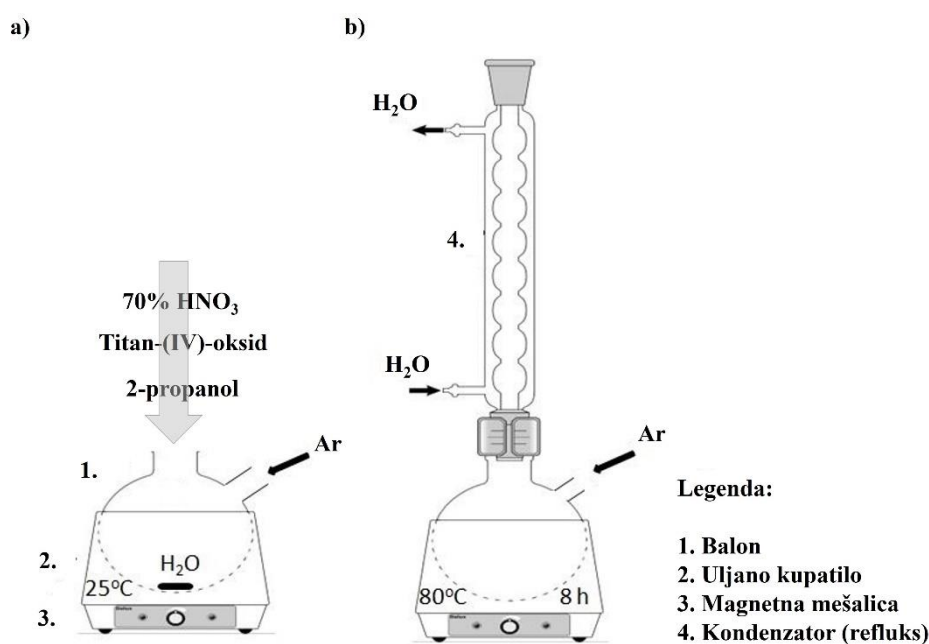
Tabela 12. Količine LiNO₃ korišćene za kodopiranje uzoraka TiO₂:3at.% Eu.

<i>Li %</i>	3	6	9	12
<i>LiNO₃ (g)</i>	0,0796	0,1591	0,2387	0,3182

3.1.2. Koloidna sinteza

Koloidne čestice sadrže od 10^0 do 10^6 atoma ili molekula, dok se po svojim dimenzijama nalaze između atoma i molekula, sa jedne strane, i materijala makroskopskih dimenzija sa druge strane. Povoljniji odnos površina/zapremina uzrok je velikog broja atoma na površini, stoga površinske pojave imaju značajan uticaj na svojstva koloidnih čestica. Zbog činjenice da se smanjujući dimenzije čestica TiO_2 značajno povećava njihova specifična površina [94], predložena je i razvijena nova metoda sinteze koloidnog TiO_2 .

Koloid koji sadrži sferne čestice TiO_2 dijametra 3,9 nm pripremljen je kontrolisanom hidrolizom titan(IV)-izopropoksida. Šematski prikaz sinteze dat je na **Slici 14**. U prvom koraku, koji se izvodi na sobnoj temperaturi u struji argona, titan(IV)-izopropoksid (4,45 ml) se dodaje u rastvor 2-propanola (1,00 ml), nakon čega se uz snažno mešanje rastvor TTIP i 2-propanola ukapava u balon sa destilovanom vodom (44,20 ml), usled čega se stvara beli talog. Posle dodavanja alkoksida u smešu se dodaje 70% HNO_3 (0,30 ml) uz konstantno mešanje. Drugi deo sinteze se odvija u uljanom kupatilu, gde se mešanje nastavlja 8 h na temperaturi od 80°C . Koloid je dijalizovan sa destilovanom vodom do vrednosti $\text{pH}=4$ i dobijeno je oko 45 ml stabilnog TiO_2 koloida. Transparentni gel dobijen je uparavanjem koloida u struji argona, a zatim je osušen u vakuum sušnici na 40°C tokom 2 dana kako bi se dobio TiO_2 nanoprah.

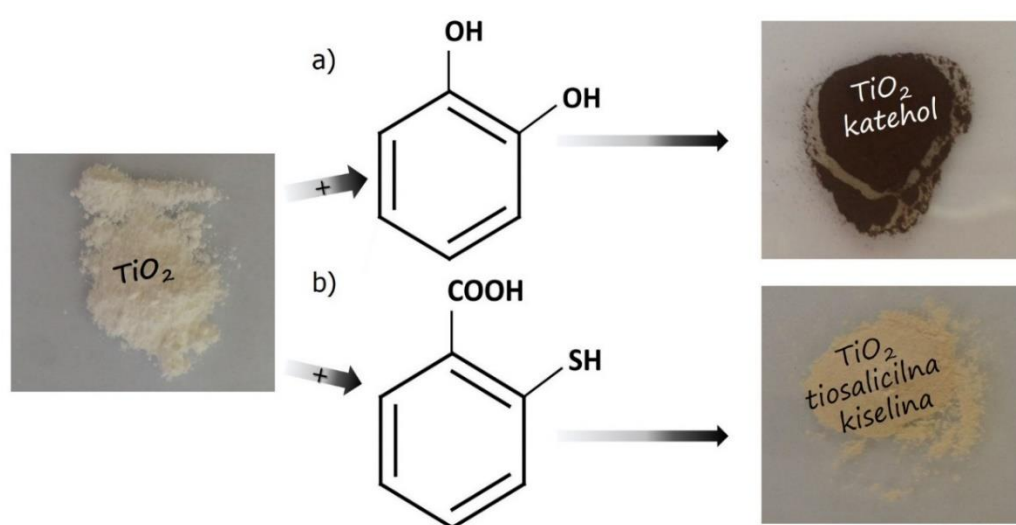


Slika 14. Šema koloidne sinteze TiO_2 .

Fizičko-hemijska svojstva TiO_2 nanoprahova određuje površina ovih oksidnih čestica. Pokazano je da se TiO_2 nanoprahovi dobijeni koloidnom sintezom odlikuju većom specifičnom površinom čestica i većom zakrivljenošću površine u poređenju sa nanoprahovima dobijenim sol-gel tehnikom. Sa ovim u vezi, veoma je važno ispitati mogućnost apsorpcije katjona, anjona ili neutralnih molekula iz rastvora na površinu praškastih oksidnih čestica dobijenih koloidnom sintezom.

3.1.3. Površinska modifikacija organskim ligandima

Kateholom (CAT) i tiosalicilnom kiselinom (TSA) modifikovani su nanoprahovi dobijeni koloidnom metodom sa ciljem da se analizira uticaj organskog liganda na fizičko-hemijska svojstva TiO_2 . Takođe, korišćenjem tiosalicilne kiseline površinski su modifikovani nanoprahovi TiO_2 dopirani jonima europijuma (pri koncentraciji od 1 at.%). Površinska modifikacija svih ispitivanih uzoraka izvedena je na sledeći način: 0,1 g praha TiO_2 dispergovano je u 10 ml vode koja sadži odgovarajuću količinu modifikatora (CAT ili TSA) tako da molni odnos između TiO_2 i liganda iznosi 6,25:1. Trenutna obojenost disperzije ukazuje na formiranje CT kompleksa. U cilju uklanjanja viška liganada, nakon 24h, talog je više puta ispiran smešom vode i etanola u odnosu 1:1 i centrifugiran. Površinski modifikovani nanoprahovi finalno su dobijeni nakon sušenja taloga na 40 °C u vakuum sušnici u trajanju od 24h i prikazani su na *Slici 15*.



Slika 15. Površinska modifikacija TiO_2 nanoprahova dobijenih koloidnom sintezom sa a) kateholom i b) tiosalicilnom kiselinom.

3.2. Metode karakterizacije

U cilju utvrđivanja sastava, kristalne strukture, veličine i specifične površine čestica, kao i morfoloških svojstava sintetisanih nanoprahova TiO₂ korišćene su sledeće metode karakterizacije: rendgenska difrakciona analiza (XRD), adsorpciono-desorpciona analiza (BET) i transmisiona elektronska mikroskopija (TEM). Za ispitivanje optičkih svojstava primenjene su metode difuzno-refleksione UV-VIS spektroskopije i fotoluminescentane spektroskopije. Fotokatalitička efikasnost testirana je procesom razgradnje organske boje metil-oranž (MO, *eng.* Methyl Orange) iz vodenog rastvora, čija je promena koncentracije u odnosu na početnu vrednost određivana primenom apsorpcione UV-VIS spektroskopije.

3.2.1. Rendgenska difrakciona analiza

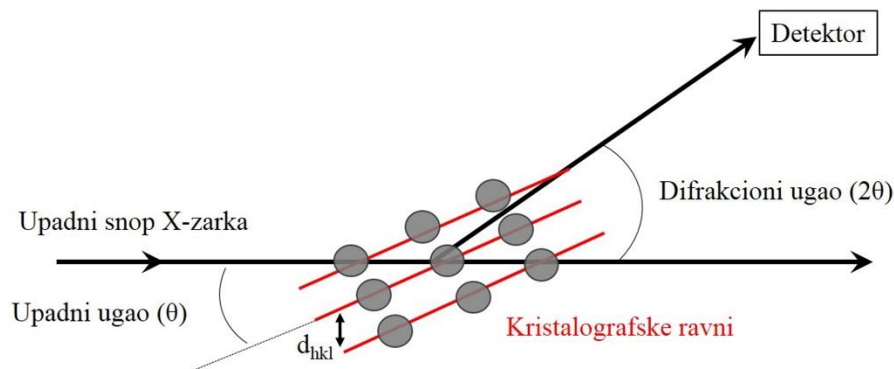
Određivanje faznog sastava sintetisanih nanoprahova TiO₂ izvršeno je metodom difrakcije praha X-zracima (*eng.* X-ray Diffraction), nakon čega su procenjeni mikrostrukturni parametri (parametri rešetke, veličina kristalita, mikronaprezanje i kvalitativni parametri). XRD metoda se zasniva na merenju intenziteta difraktovanih X-zraka koji se odbijaju od atoma u kristalu u funkciji difrakcionog ugla 2θ . Na osnovu difraktograma mogu se dobiti informacije o hemijskom sastavu i kristalnim strukturama materijala, dok su mikrostrukturni parametri i srednja vrednost kristalita dobijeni korišćenjem softvera PDXL (*eng.* Integrated X-ray Powder Diffraction).

Kada X-zraci prolaze kroz materijal dolazi do interakcije zračenja sa atomima u kristalu, pri čemu se X-zraci elastično rasejavaju pod svim uglovima. Difrakcija na kristalu X-zracima podrazumeva rasejanje zraka na nizu atoma pravilno raspoređenih u rešetki kristala (**Slika 16.**). Rasejani snop uvek karakteriše jedan zrak u smeru upadnog snopa, koji predstavlja primarno zračenje i nije rezultat difrakcije već transmisije X-zraka kroz materijal. Difrakcioni maksimum koji potiče od upadnog snopa je nultog reda, dok kod materijala koji je strukturno uređen mogu postojati i sporedni maksimumi (difrakcione slike) koji odgovaraju rasejanim zracima sa *hkl* ravni. Tada govorimo o difrakcionim maksimumima prvog, drugog, trećeg odnosno n-tog reda, pri čemu njihova talasna razlika nakon rasejanja predstavlja celobrojni umnožak talasnih dužina (uslov konstruktivne interferencije talasa $\Delta\lambda = 1\lambda, 2\lambda, 3\lambda \dots n\lambda$). Brag

je 1912. godine izveo jednačinu u kojoj se difrakcija tretira kao refleksija sa ravni kristalne rešetke [181]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1)$$

gde θ predstavlja ugao pod kojim se zraci rasejavaju u odnosu na upadni zrak, d rastojanje između ravni kristalne rešetke, n red difrakcije, a λ talasna dužina X-zraka. Uslov za konstruktivnu interferenciju, odnosno za stvaranje difrakcione slike je $\lambda \leq 2d$. Iz Brag-ove jednačine (1), može se uočiti da su su parametri $\sin(\theta)$ i d obrnuto proporcionalni, tako je za udaljene ravni kristalne rešetke Bragov ugao mali i dobija se zgusnuta difrakciona slika, dok je kod malih rastojanja između ravni Bragov ugao veliki i dobija se proširena difrakciona slika.



Slika 16. Difrakcija na kristalu X-zracima.

Veličina kristalita (CS, *eng.* Crystallite Size) zavisi od širine difrakcionog maksimuma i može se odrediti korišćenjem Šererove jednačine:

$$CS = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

gde β predstavlja širinu difrakcionog maksimuma na poluvisini pika (FWHM, *eng.* Full Width at Half Maximum), θ upadni ugao X-zraka, a K konstantu koja zavisi od stepena simetrije kristala.

Mikrostrukturni parametri dobjeni su korišćenjem softvera PDXL, koji kao ulazne parametre koristi experimentalne podatke dobijene sa difraktograma i podatke koje sadrži korišćena identifikaciona kartica. Zatim, automatski pronalazi tačne vrednosti za širinu na poluvisini pika i vrednosti Bragovih uglova (2θ) na maksimumima pika. Mikronaprezanje jedinične ćelije predstavlja meru lokalne distorzije kristalne rešetke (varijacije d -razmaka između kristalnih ravni) i veoma često je prisutno kod nanostrukturnih materijala. Javlja se usled smanjenja veličine čestica, pomeranja granica domena, površinskih defekata i nesavršenosti unutar kristalne rešetke, uključujući šupljine i dislokacije. Mikronaprezanje za posledicu ima pomeranje ili širenje difrakcionog pika u poređenju sa širinom pika koja je određena korišćenjem Debaj-Šererove formule.

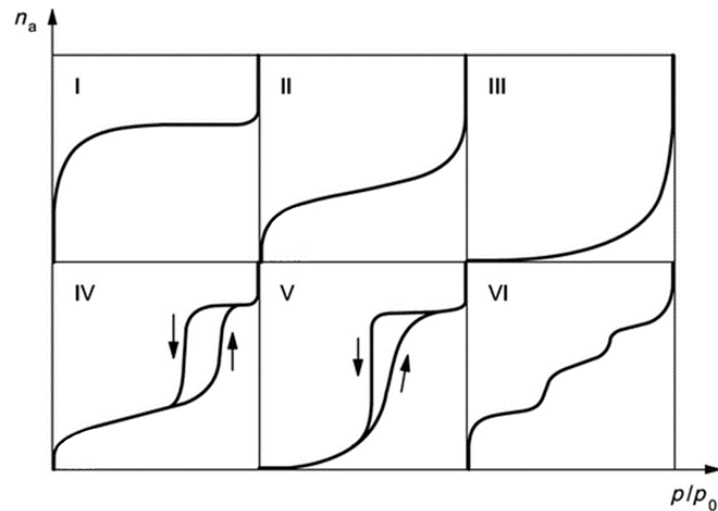
Merenja sintetisanih nanoprahova TiO_2 rendgenskom difrakcionom analizom izvršena su na sobnoj temperaturi, na praškastim uzorcima koji su naneti na nosač od amornog stakla. Korišćen je uređaj Rigaku SmartLab difraktometar sa CuK_α zračenjem sa antikatode, pri jačini struje od 30 mA i radnom naponu cevi od 40 kV. Rendgenska difrakcija je rađena u opsegu uglova od 10 do 90 stepeni (2θ), pri koraku od $0,01^\circ$ i brzinom snimanja od $1^\circ/\text{min}$.

3.2.2. Adsorpciono-desorpciona analiza

Specifična površina čestica određuje se na osnovu adsorpcionih izoterma azota na konstantnoj temperaturi. Sledeći korak je primena odgovarajućeg modela u cilju prevođenja izoterma u površinu. Postoje dva modela koji se najčešće koriste, to su Langmir-ov model u kome se jedan sloj gasa adsorbuje na površinu i Brunauer Emet Teller-ov (BET) model [182] u kome se višestruki slojevi gasa mogu adsorbovati na površinu. U slučaju mezoporoznih struktura kada dijametar pora pripada oblasti između 2 i 50 nm najčešće korišćena metoda za procenu poroznosti (određivanje prečnika, zapremine i distribucije pora) nanoprahova je Barrett-Joyner-Halend-ova (BJH) analiza [183].

Adsorpcione izoterme se dobijaju pri konstantnoj temperaturi merenjem količine adsorbovanog gasa n_a u širokom opsegu relativnih pritisaka p/p_0 (gde su p i p_0 ravnotežni i saturacioni pritisci na temperaturi adsorpcije). Sa druge strane, izoterme desorpcije se dobijaju merenjem uklonjenog gasa sa površine usled smanjenja pritiska. Mogući tipovi adsorpciono-desorpcionih izoterma prikazani su na *Slici 17*. Adsorpciona izoterma tipa I prikazuje monoslojnu adsorpciju i karakteriše je brz porast količine adsorbovane supstance već pri

niskim pritiscima, da bi usled popunjavanja površine nagib krive postepeno postajao blaži. Kada se cela površina prekrije jednim slojem adsorbovanog gasa dalje povećanje pritiska ne utiče na veličnu n_a . Izoterme tipa II i III prikazuju različite slučajeve višeslojne adsorpcije, a izoterme tipa IV i V adsorpciju praćenu kondenzovanjem gasa u porama i kapilarama čvrste faze. Vrlo retke izoterme tipa VI javljaju se kod uzastopne adsorpcije visoko uređenih slojeva.



Slika 17. IUPAC-ova klasifikacija adsorpcionih izoterma određenih u realnim sistemima.

BET jednačina koja se koristi za izračunavanje specifične površine čestica data je izrazom:

$$\frac{1}{V \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c-1}{V_{mono} c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_{mono} c} \quad (3)$$

gde su p i p_0 ravnotežni i saturacioni pritisci na temperaturi adsorpcije, V zapremina adsorbovanog gasa, V_{mono} zapremina adsorbovanog monosloja i c BET-ova konstanta. Zavisnost $1/V \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]$ od p/p_0 predstavlja pravu liniju sa nagibom $\frac{c-1}{V_{mono} c}$ i odsečkom $\frac{1}{V_{mono} c}$. Značaj analize ogleđa se u mogućnosti određivanja zapremine gasa koja je potrebna za formiranje monosloja adsorbata, bez obzira što u datom sistemu dolazi do višeslojne adsorpcije. Na ovaj način se može izračunati realna površina adsorbensa ako je poznata

površina poprečnog preseka adsorbovanog gasa. BET analiza ima veliku primenu kod određivanja specifične površine poroznih praškastih materijala.

Specifična površina sintetisanih nanoprahova TiO_2 izračunata je korišćenjem uređaja Sorptomatic 1990 Termo Finnigan i računске metode BET za adsorpciono-desorpcione izoterme [182] i BJH za desorpcione izoterme [183]. Snimanje izotermi je izvršeno uz pomoć azota fizisorbovanog na temperaturi $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77K). Pre merenja uzorci su degasirani na $130\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 3 h.

3.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisionom elektronskom mikroskopijom (*eng.* Transmission Electron Microscopy) dobijaju se morfološke informacije o ispitivanom uzorku, kao što su veličina, oblik i uređenje čestica. Takođe, mogu se dobiti i kristalografske informacije, odnosno detekcija defekata na atomskom nivou i uređenje atoma u uzorku.

Osnovni delovi transmisionog elektronskog mikroskopa su elektronski top, fokusirajuće magnetno sočivo, objektiv, sočivo za formiranje lika i ekran. Elektronski top emituje elektrone iz usijane volframske niti i ubrzava ih u intervalu energije od 50 keV – 1 MeV . Danas se najčešće koriste uređaji koji rade na 200 i 300 keV . Visok intenzitet elektronskog snopa omogućava korišćenje vrlo malih apertura što ima za posledicu dobijanje oštre slike ispitivanog uzorka. Magnetna sočiva fokusiraju elektrone u veoma tanak snop koji zatim prolazi kroz ispitivani uzorak. U cilju eliminisanja rasejanja, praškasti uzorci se prvo suspenduju u etanol korišćenjem ultrazvuka. Zatim se par kapi dobijene suspenzije nanosi na bakarnu mrežicu i suši na vazduhu. Elastičnim ili neelastičnim sudarima elektroni interaguju sa atomima u uzorku, menjaju smer u zavisnosti od njihove orijentacije u odnosu na elektronski snop i nose informaciju o uzorku (intenzitet, fazna razlika,...). Elastično rasejani elektroni ne dovode do energetske gubitaka i omogućavaju dobijanje difrakcionih slika koje pružaju detaljne strukturne informacije. Neelastično rasejani elektroni nose informaciju o granici čestica, prisustvu druge faze, različitoj gustini, prisustvu defekata i drugo.

Da bi se dobila jasna slika ispitivanog uzorka neophodno je formirati kontrastan lik, što se postiže sužavanjem aperture objektiva. Takođe, važno je da se izbegnu elektroni koji ne nose informacije o uzorku odnosno koji ne menjaju smer. Ovo se postiže tako što se uzorak i sočivo postave pod uglom od 90° u odnosu na upadni snop elektrona, a međulik se formira od elektrona

koji prolaze blizu sredine sočiva čime su i aberacione deformacije svedene na minimum. Finalna dvodimenzionalna slika ispitivanog uzorka dobija se pomoću projekcionog sočiva koje međulik projektuje na fotografsku ploču ili fluorescentni ekran koji se nalazi na dnu mikroskopa [184].

Morfološka svojstva sintetisanih nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja ustanovljena su korišćenjem uređaja za transmisionu elektronsku mikroskopiju JOEL JEM-2100 (Akishima-shi, Japan) sa LaB_6 katodom i radnim naponom od 200 kV. Na nedopiranim uzorcima TiO_2 sintisanim sol-gel i koloidnom metodom rađena je elektronska difrakcija na odabranoj površini korišćenjem SAED analize (*eng.* Selected Area Electron Diffraction) radi identifikacije kristalne strukture. Pomoću visokorezolucionog transmisionog elektronskog mikroskopa dodatno opremljenog EELS (*eng.* Electron Energy-Loss Spectroscopy) sistemom izvršena je potvrda sastava i preciznije definisanje prisutnih kristalnih struktura za uzorke TiO_2 koji su dopirani jonima Eu^{3+} (3 at.%) i kodopirani jonima Li^+ (3, 6, 9 at.%). Snimanje EELS spektara izvršeno je u STEM (*eng.* Scanning Transmission Electron Microscope) i HAADF (*eng.* High Angle Annular Dark Field) režimu. Distribucija veličine čestica procenjena je korišćenjem programa Gatan Digital Micrograph (TM) 3.10.0 - GMS 1.5.0.

3.2.4. UV-VIS spektroskopija

3.2.4.1. Difuzno-refleksiona spektroskopija

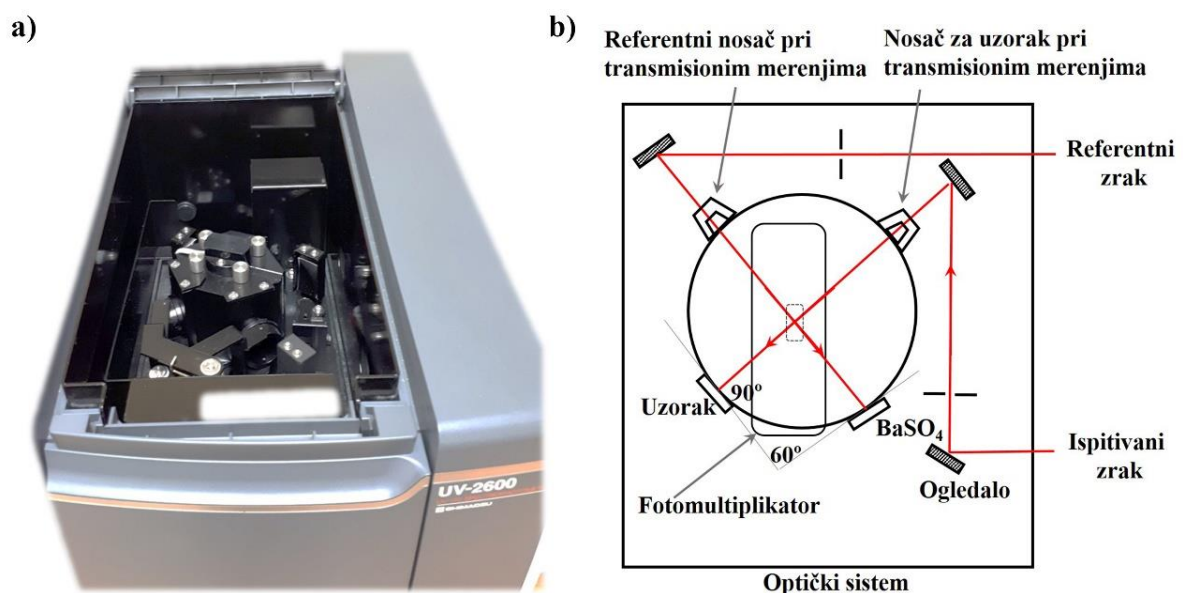
Difuzno-refleksiona spektroskopija (DRS, *engl.* Diffuse Reflectance Spectroscopy) se koristi za praćenje interakcije elektromagnetnog zračenja sa praškastim materijalima kroz koje svetlost ne prodire. Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja sa uzorkom jedan deo energije se reflektuje sa njegove površine, apsorbuje ili propušta (transmituje). Spektrometri sa integrisanom sferom omogućavaju merenje promene reflektovane svetlosti sa površine u poređenju sa standardom, najčešće barijum-sulfatom (BaSO_4), za koji se smatra da reflektuje 100% svetlosti. Refleksioni spektar daje informacije o vrednostima relativne refleksije u funkciji talasne dužine. Danas se uglavnom koriste spektrofotometri koji mogu kombinovati više detektora i time proširiti oblast istraživanja od ultraljubičaste (220 nm) do bliske infracrvene oblasti (1400 nm).

Kada se zračenje usmerava na površinu kompaktnog uzorka može doći do direktne refleksije, pri čemu su uglovi reflektovanog i upadnog zraka jednaki. Kod difuzne refleksije jedan deo zračenja prodire u uzorak, a zatim se reflektuje u svim pravcima. Difuzno-refleksioni spektrometar je dizajniran tako da se uz pomoć optičkog sistema reflektovano zračenje sakuplja i usmerava na detektor (*Slika 18.*).

Teoriju difuzne refleksije predložili su Kubelka i Munk još 1931. godine, mada se i danas intenzivno koristi za izračunavanje vrednosti energije zabranjene zone [185]. Kubelka-Munk-ova funkcija predstavlja se jednačinom:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (4)$$

gde R predstavlja izmerenu reflektancu uzorka, k koeficijent apsorpcije uzorka, a s koeficijent rasejanja. Reflektanca se definiše kao odnos intenziteta reflektovanog i upadnog zračenja. Nakon izračunavanja vrednosti funkcije $F(R)$ crta se grafik $F(R)$ u funkciji talasne dužine ili energije i vrši se interpolacija tangente krive $F(R)=f(\lambda$ ili $h\nu)$ na x-osu. Osim izračunavanja vrednosti energije zabranjene zone, Kubeka-Munk funkcija pruža mogućnost određivanja apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja difuzne refleksije.

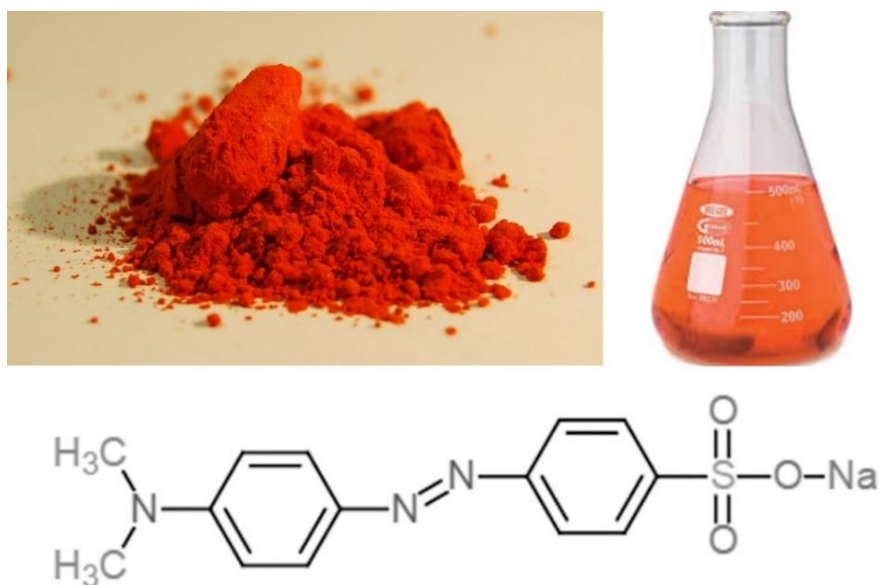


Slika 18. a) Difuzno-refleksioni spektrometar sa integracionom sferom (Shimadzu UV-Visible UV-2600), b) šema difuzno-refleksionog optičkog sistema.

Difuzno-refleksiona spektrofotometrijska merenja izvršena su na uređaju Shimadzu UV-Visible UV-2600 (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) koji je opremljen sa integracionom sferom ISR-2600-Plus. Korišćeni spektrofotometar može kombinovati dva detektora u toku jednog snimanja čime je omogućeno snimanje difuzno-refleksionih spektara od ultraljubičaste (220 nm) do bliske infracrvene oblasti (1400 nm). Ovo je izuzetno važno za analizu uzoraka TiO₂ dopiranih jonima retkih zemalja zbog činjenice da oni imaju veliki broj pobuđenih energetske nivoa koji im omogućavaju apsorpciju zračenja u širokom intervalu talasnih dužina. Difuzno-refleksioni spektri su dobijeni relativnom metodom u odnosu na beli standard BaSO₄.

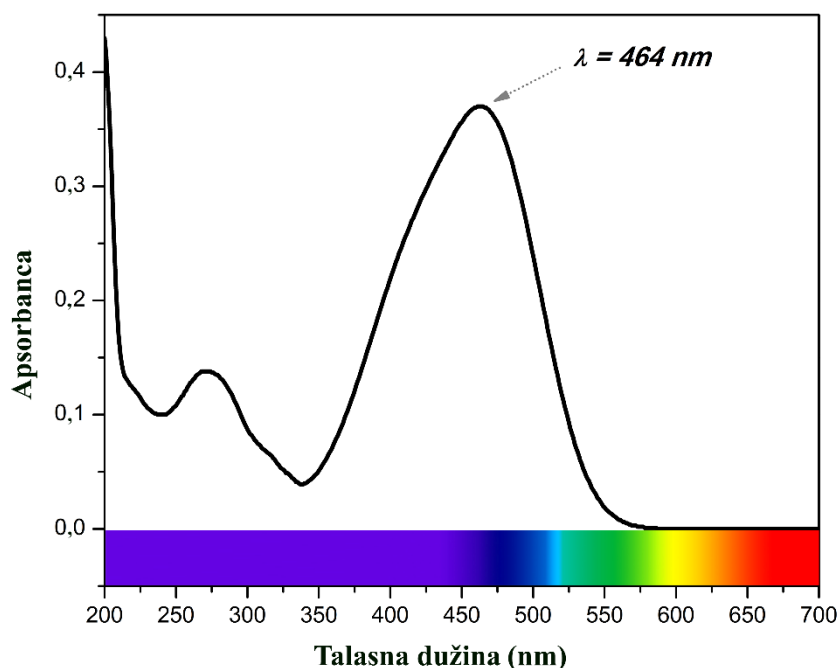
3.2.4.2. Apsorpciona spektroskopija

U ovoj doktorskoj disertaciji apsorpciona UV-VIS spektroskopija je korišćena za ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti nanoprahova TiO₂ sintetisanih sol-gel i koloidnom sintezom, zatim nanoprahova anatas TiO₂ dopiranih trovalentnim jonima retkih zemalja, kao i površinski modifikovanih nanoprahova TiO₂ organskim ligandima kateholom i tiosalicilnom kiselinom. Fotokatalitička efikasnost ispitana je praćenjem degradacije organske boje metil-oranž (*Slika 19.*) u vodenom rastvoru.



Slika 19. Metiloranž (IUPAC nomenklatura: 4-dimetil-aminoazobenzen-4'-sulfonska kiselina (natrijumova so)).

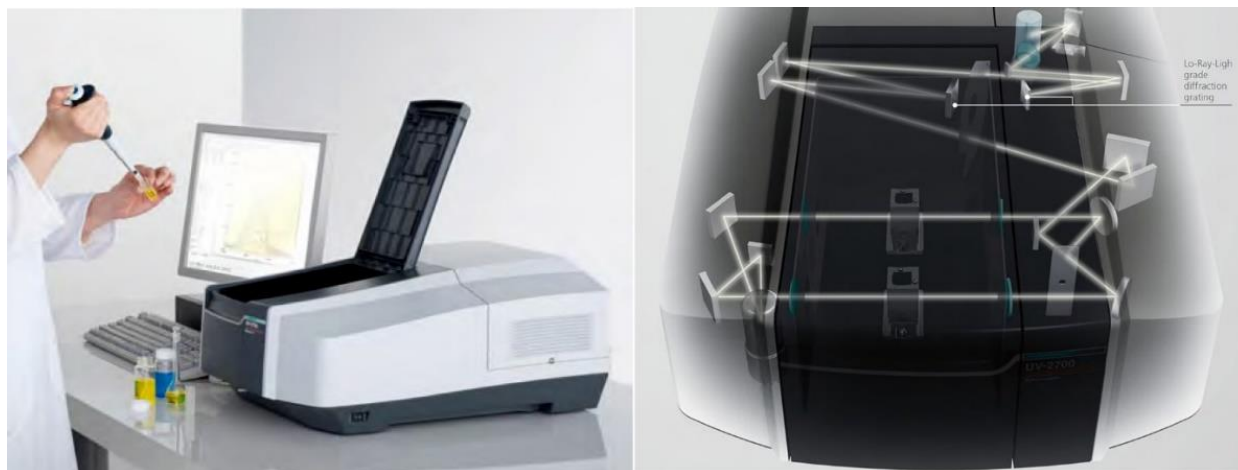
U apsorpcionom spektru boje metil-oranž, prikazanom na *Slici 20*, ističu se dva široka apsorpciona maksimuma, pri čemu je maksimum koji se nalazi na talasnoj dužini od 464 nm značajno većeg intenziteta. Stoga je promena koncentracije vodenog rastvora organske boje metil-oranž (MO) u prisustvu navedenih fotokatalizatora praćena na osnovu promene intenziteta apsorpcionog maksimuma na 464 nm u spektralnom opsegu 200–700 nm.



Slika 20. Apсорpcioni spektar boje metil-oranž.

U 100 ml rastvora MO koncentracije 5 mg/l (pH 5,81) odmereno je 0,1 g praha TiO₂. Pre početka praćenja fotokatalitičkog procesa razgradnje boje neophodno je da se uspostavi apsorpciono/desorpciona ravnoteža disperzije praha TiO₂ u vodenom rastvoru MO. Ravnoteža se postiže tako što se sistem TiO₂/MO intenzivno meša na magnetnoj mešalici u mraku tokom 30 minuta. Nakon uspostavljanja ravnoteže započinje proces aktivacije čestica TiO₂ osvetljavanjem lampom (Ultra-Vitalux 300 W, Osram). Po isteku perioda od 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 i 240 min iz rastvora se izdvaja alikvot od 5 ml koji se potom centrifugira 10 minuta pri brzini od 4000 obrt/min. Degradacija organske boje metil-oranž u prisustvu katalizatora TiO₂ je praćena promenom koncentracije MO, što se određuje merenjem intenziteta apsorpcije na karakterističnoj talasnoj dužini od 464 nm korišćenjem UV/VIS spektrofotometra (*Slika 21*). Za ova merenja su korišćene kvarcne kivete dimenzija

1 cm x 1 cm x 4,5 cm (optički put 1 cm). Na kraju je diskutovan uticaj uslova sinteze, prisustvo jona dopanta i površinskog modifikatora na fotokatalitičku aktivnost.



Slika 21. UV/VIS spektrofotometar (Shimadzu UV-Visible UV-2600).

3.2.5. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR, *eng.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy) je tehnika simultanog snimanja apsorpcije uzorka u infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra koja odgovara frekvenciji vibracija veza između atoma u uzorku. Kada se uzorak izloži kontinualnoj promeni talasnih dužina do apsorpcije svetlosti dolazi ukoliko upadno zračenje odgovara energiji neke molekulske vibracije. Svako organsko jedinjenje ima karakterističan IC spektar koji omogućava detekciju funkcionalnih grupa i identifikaciju organskih jedinjenja.

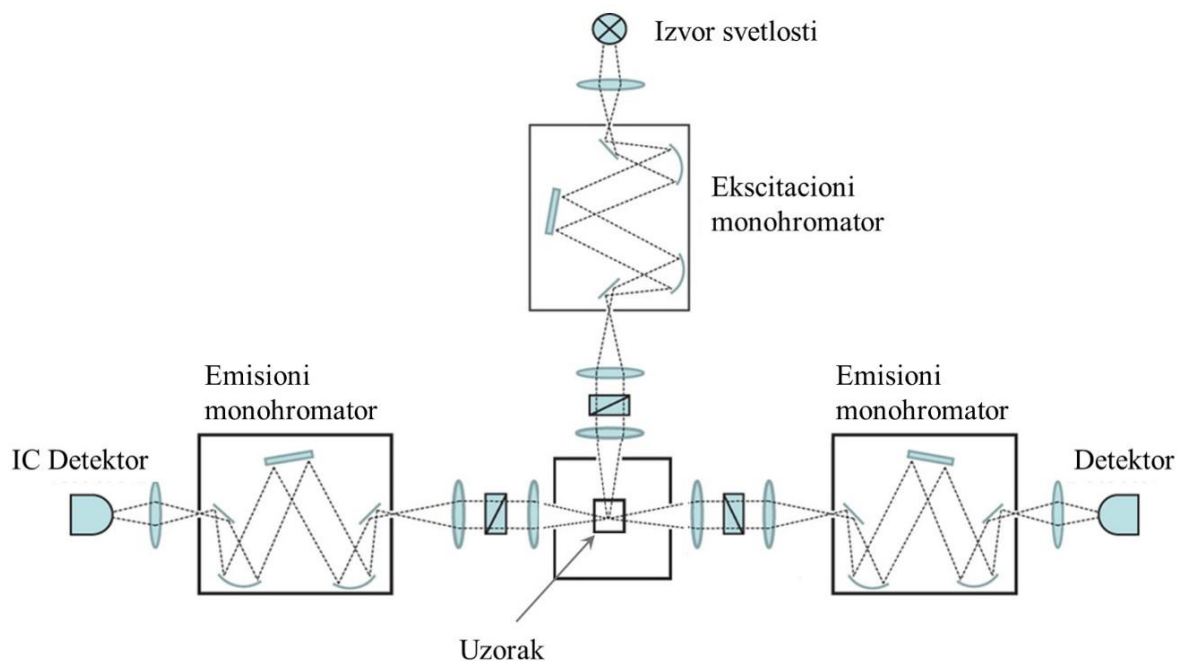
FTIR merenja poslužila su za praćenje interakcija organskih liganada na površini nanoprahova TiO_2 i izvršena su na spektrofotometru sa Furijeovom transformacijom Thermo Nicolet Corporation Model 380.

3.2.6. Fotoluminescentana spektroskopija

Analiza optičkih svojstava sintetisanih nanoprahova TiO_2 izvršena je merenjem ekscitacionih i emisionih spektara na spektrofluorimetru Fluorolog-3 Model FL3-221

(HORIBA Jobin-Yvon) čija je šema prikazana na *Slici 22*. Osnovne komponente ovog uređaja su: izvor zračenja, monohromatori (ekscitacioni i emisioni), ćelija za uzorak i detektori. Kao izvor zračenja koristi se ksenonska lampa (Xe 450 W) koja emituje zračenje u relativno širokom opsegu talasnih dužina. Zatim se zračenje usmerava sistemom sočiva na ekscitacioni monohromator, koji iz kontinualnog izvora zračenja izdvaja određenu talasnu dužinu kojom se pobuđuje uzorak. Emitovano zračenje se usmerava sistemom sočiva do emisionog monohromatora koji se nalazi pod uglom od 90° u odnosu na ekscitacioni monohromator, čime se obezbeđuje da što manje rasejanog zračenja stigne do detektora. Detektori koji se koriste su: fotomultiplikator (Hamammatsu R928) za ultraljubičastu ili vidljivu oblast i poluprovodnički detektor (InGaAs) ohlađen na temperaturi tečnog azota za infracrvenu oblast.

Ekscitaciona i emisiona merenja nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja izvršena su na sobnoj temperaturi uglavnom u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra. Dok su emisiona merenja uzorka TiO_2 koji je dopiran sa 1 at.% neodijuma, izvršena u bliskoj infracrvenoj oblasti od 800–1450 nm, na temperaturi tečnog azota od 77 K. Emisioni spektri se najčešće zapisuju u spektralnom opsegu iznad talasne dužine ekscitacije sve dok se ne prođe region u kojem se očekuje luminescencija.



Slika 22. Spektrofluorimetar Fluorolog-3 Model FL3-221.

Spektrofluorimetar opremljen upravljačkom stanicom (*eng.* Data Station) omogućava merenje vremena života pobuđenog stanja korišćenjem programa koji služi za vremenski-korelisano brojanje fotona, TCSPC (*eng.* Time Correlated Single Photon Counting). Prilikom pobude materijala kratkim impulsom svetlosti dovoljne količine energije za ekscitaciju, određeni broj elektrona iz osnovnog stanja će preći u pobuđeno elektronsko stanje. Nakon završetka pobude meri se promena intenziteta luminescencije u toku vremena. Intenzitet emitovane svetlosti opada u toku vremena, pošto se smanjuje i populacija pobuđenog stanja. Vreme života pobuđenog stanja se može definisati kao srednje vreme koje elektron provede u pobuđenom stanju pre nego što se vrati u osnovno stanje. Preciznije rečeno, vreme života pobuđenog stanja je vreme koje je potrebno da intenzitet emisije opadne za $1/e$ od početne vrednosti, što se matematički može izraziti jednačinom:

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5)$$

gde je $I(t)$ intenzitet emisije u trenutku t , $I(0)$ intenzitet emisije u trenutku $t = 0$, a τ je vreme života pobuđenog stanja. Ukoliko se dobijeni rezultati prikažu logaritmskom zavisnošću ($\log I(t) = f(t)$), dobija se prava iz čijeg nagiba se određuje vreme života pobuđenog stanja.

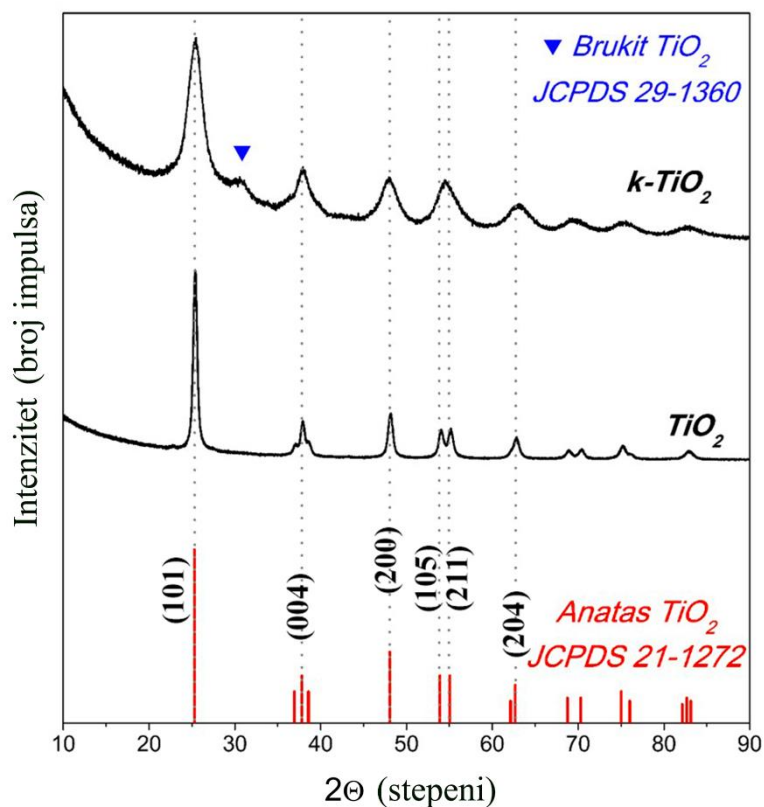
4. Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju najpre je dat spisak sintetisanih nanoprahova TiO_2 čija su strukturna, morfološka, optička i fotokatalitička svojstva detaljno analizirana korišćenjem metoda karakterizacije koje su objašnjene u delu 3.2. (*Metode karakterizacije*), kao i oznake koje će se koristiti u daljem tekstu (**Tabela 13.**).

Tabela 13. Spisak sintetisanih nanoprahova TiO_2 i dodeljene oznake.

<i>Uzorak</i>	<i>Oznaka</i>
TiO_2 sol-gel	TiO_2
TiO_2 koloid	k- TiO_2
TiO_2 koloid površinski modifikovan kateholom	k- TiO_2 /CAT
TiO_2 koloid površinski modifikovan tiosalicilnom kiselinom	k- TiO_2 /TSA
TiO_2 sol-gel površinski modifikovan tiosalicilnom kiselinom	TiO_2 /TSA
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima europijuma pri koncentraciji od 1 at% i površinski modifikovan tiosalicilnom kiselinom	TiO_2 :Eu/TSA
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima praeodijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Pr
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima neodijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Nd
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima samarijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Sm
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima europijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Eu
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima disprozijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Dy
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima terbijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Tb
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima holmijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Ho
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima erbijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Er
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima tulijuma pri koncentraciji od 1 at%	TiO_2 :Tm
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima europijuma pri koncentraciji od 3 at%	TiO_2 :3Eu
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima europijuma pri koncentraciji od 3 at% i kodopiran jonima litijuma pri koncentraciji od 3at%	TiO_2 :3Eu+3Li
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima europijuma pri koncentraciji od 3 at% i kodopiran jonima litijuma pri koncentraciji od 6at%	TiO_2 :3Eu+6Li
TiO_2 sol-gel, dopiran jonima europijuma pri koncentraciji od 3 at% i kodopiran jonima litijuma pri koncentraciji od 9at%	TiO_2 :3Eu+9Li

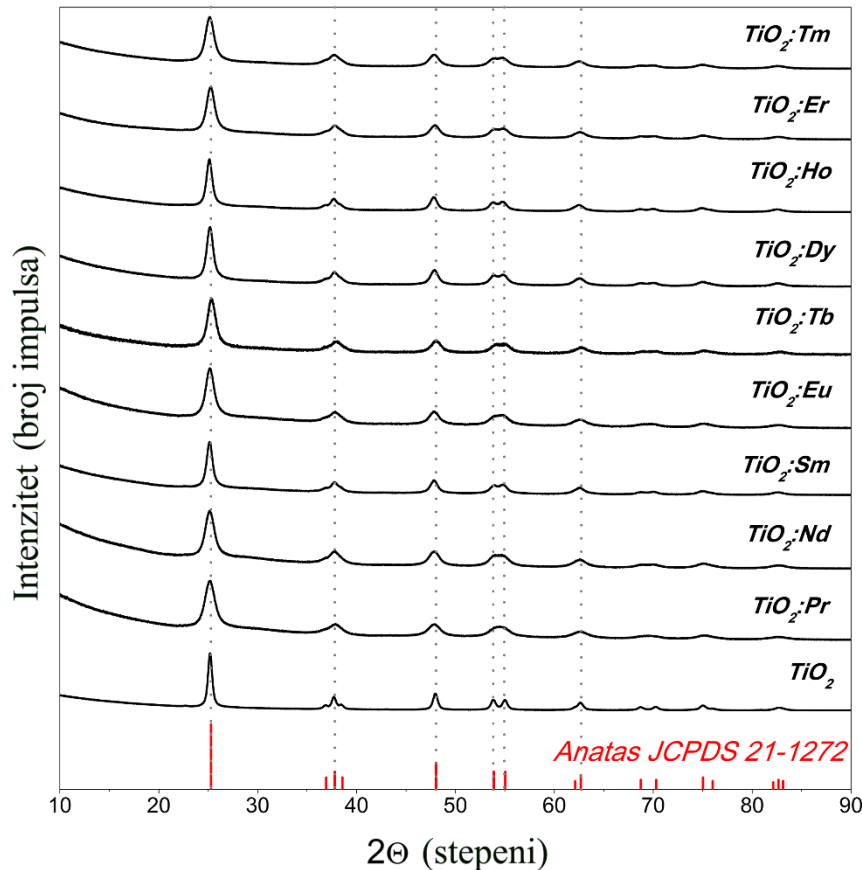
Difraktogrami nanoprahova TiO_2 i k- TiO_2 , koji su pripremljeni korišćenjem dve različite metode sinteze, prikazani su na *Slici 23*. Oba difraktograma čine karakteristični pikovi pri vrednostima Bragovih uglova (2θ) od $25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,1^\circ$; $53,9^\circ/55,1^\circ$ i $62,1^\circ$ koji odgovaraju 101, 004, 200, 105/211 i 204 refleksijama titan-dioksida anatasne kristalne strukture, prostorne grupe $I4_1/amd$. Difraktogrami su indeksirani na osnovu kartice JCPDS 21-1272 i utvrđeno je da nema prisustva nečistoća ili postojanja druge kristalne strukture kod uzorka pripremljenog sol-gel metodom. Međutim, kod praha dobijenog sušenjem koloida TiO_2 javlja se pik na $30,8^\circ$ koji ukazuje na postojanje brukitne kristalne strukture (JCPDS 29-1360) i procenjeno je da sadržaj brukitne kristalne strukture u uzorku iznosi 10%. Veličina kristalita za nedopirane uzorke TiO_2 i k- TiO_2 iznosi 150 i 25 Å, redom. Mala veličina kristalita uzorka TiO_2 sintetisanog koloidnom tehnikom ogleda se u širenju difrakcionih pikova usled narušavanja kristalne strukture, što se može uočiti na *Slici 23*. Mikrostrukturni parametri (parametri rešetke, zapremina jedinične ćelije, mikronaprezanje i regresione greške fitovanja (R_{wp} , R_p , R_e) i GOF) prikazani su u *Tabeli 14*. Parametri fitovanja imaju niske vrednosti i ukazuju na zadovoljavajuću pouzdanost procenjenih mikrostrukturnih parametara. Niska vrednost mikronaprezanja za uzorak TiO_2 sintetisan sol-gel metodom sugerise na dobru uređenost jona u kristalu. Kod praha TiO_2 dobijenog koloidnog metodom vrednost mikronaprezanja je veća od 1, što se može objasniti velikom zakrivljenošću površine čestica i većim brojem defektnih stanja na površini.



Slika 23. Difraktogrami nanoprahova TiO_2 koji su dobijeni sol-gel i koloidnom sintezom.

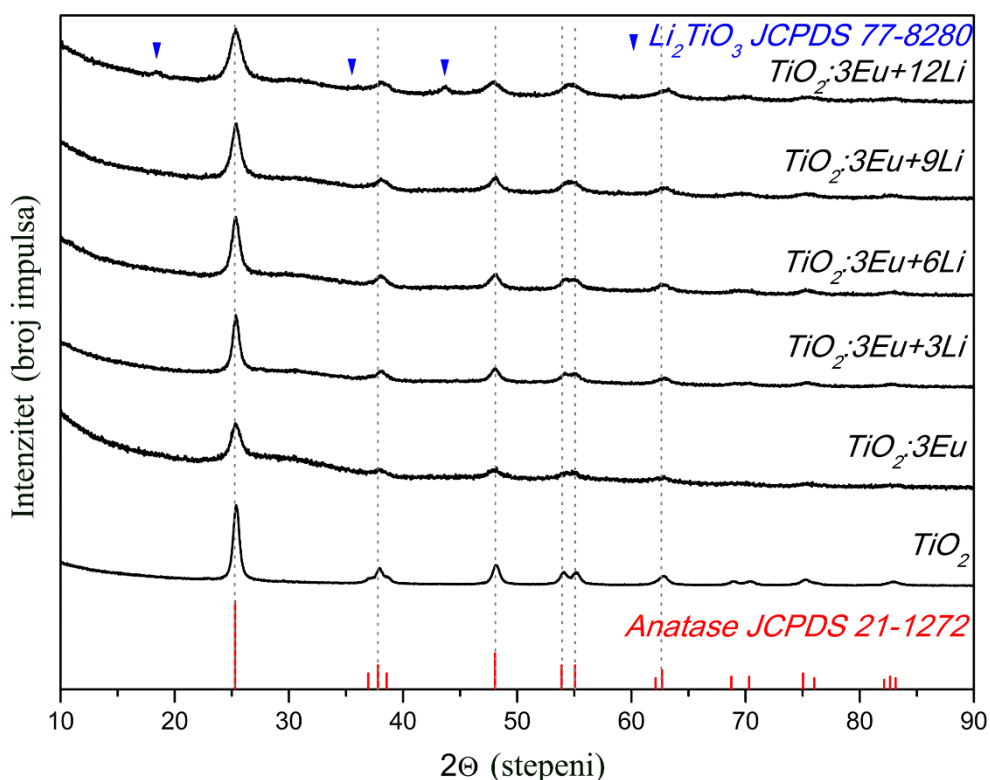
Difraktogrami nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , $\text{Tb}^{3+,4+}$, Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) pri koncentraciji od 1 at.% prikazani su na **Slici 24**. Na svim difraktogramima mogu se uočiti karakteristični pikovi koji odgovaraju 101, 004, 200, 105/211 i 204 refleksijama titan-dioksida anatasne kristalne strukture, prostorne grupe $I4_1/amd$. Difraktogrami su indeksirani na osnovu kartice JCPDS 21-1272 i utvrđeno je da ne postoje difrakcioni pikovi neke druge kristalne strukture TiO_2 (rutilne ili brukitne), oksida retkih zemalja ili piroklornih dititanatnih struktura. Mikrostrukturni parametri nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja su prikazani u **Tabeli 14**. Prosečna veličina kristalita za nedopiran TiO_2 iznosi 149,6 Å, što predstavlja veću vrednost u poređenju sa dopiranim nanoprahovima. Dobijanje čestica manjih veličina kristalita potvrđuje da su se joni retkih zemalja uspešno ugradili u matricu TiO_2 , što se ogleda i u širenju difrakcionih maksimuma. Može se zaključiti da se prilikom ugrađivanja jona retkih zemalja u anatasnu rešetku TiO_2 usporava kristalizacija i sprečava rast kristalita usled formiranja RE-O-Ti veza. Posledica ugradnje jona retke zemlje većeg jonskog radijusa u poređenju sa jonom titana ($r(\text{Ti}_{VI}^{4+})=0,605$ Å) u anatasnu kristalnu strukturu dovodi do povećanja parametara jedinične ćelije i zapremine

jedinične ćelije. Iz istog razloga, vrednosti mikronapreznja su veće kod uzoraka TiO₂ dopiranih jonima retkih zemalja u poređenju sa nedopiranim uzorkom.



Slika 24. Difraktogrami nanoprahova TiO₂ dopiranih jonima RE³⁺ (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) pri koncentraciji od 1 at.%.

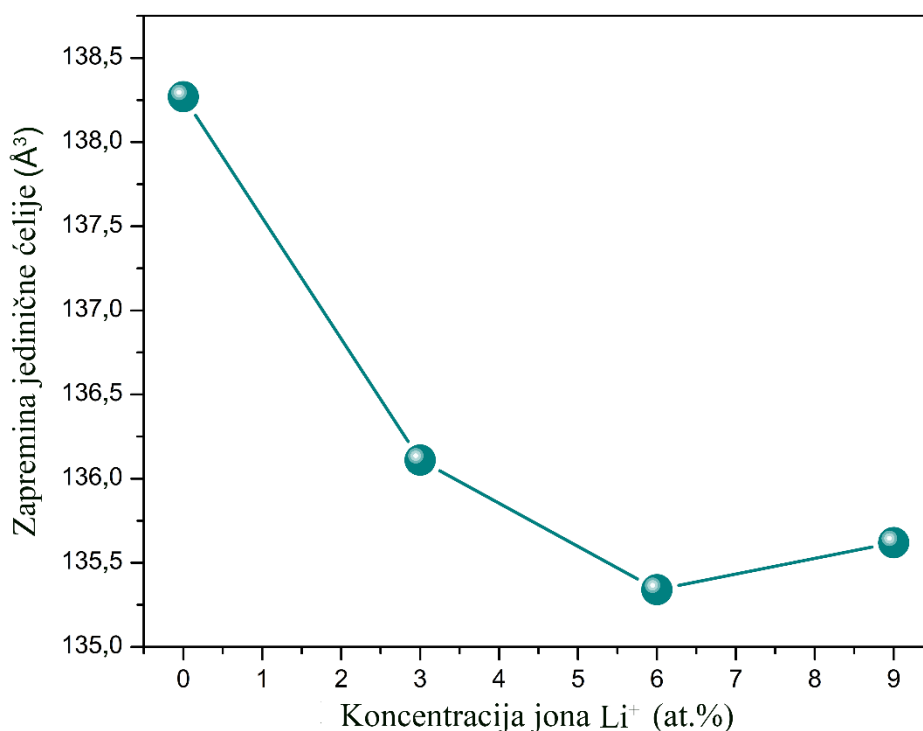
Na **Slici 25.** prikazani su difraktogrami nanoprahova TiO₂ dopiranih jonima europijuma čija je koncentracija konstantna i iznosi 3 at.% (TiO₂:3Eu) i difraktogrami nanoprahova TiO₂:3Eu kodopiranih jonima Li⁺ čija je koncentracija promenljiva i iznosi 3, 6, 9 i 12 at.%. Svi pomenuti uzorci sintetisani su sol-gel tehnikom na sobnoj temperaturi, dok je finalno žarenje izvršeno na 420 °C tokom 2 h. Uzorak TiO₂ sa 3 at.% europijuma pokazuje veliki stepen neuređenosti strukture, pa se može analizirati uticaj kodopiranja jonima Li⁺ na strukturalna svojstva TiO₂. Na svim difraktogramima se mogu uočiti karakteristični pikovi koji odgovaraju 101, 004, 200, 105/211 i 204 refleksijama titan-dioksida anatasne kristalne strukture, prostorne grupe I4₁/amd (JCPDS 21-1272). Kod uzorka TiO₂:3 at.% Eu koji je kodopiran sa 12 at.% Li⁺ pojavljuju se tri dodatna maksimuma na Bragovim uglovima (2θ) od 18,6°; 35,6° i 43,64° koji odgovaraju glavnim difrakcijama litijum-titanata Li₂TiO₃.



Slika 25. Difraktogrami nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} (3 at.%) i kodopiranih jonima Li^+ pri koncentraciji od 3, 6, 9 i 12 at.%.

Rezultati mikrostrukturne analize nanoprahova TiO_2 :3 at.% Eu kodopiranih jonima Li^+ čija je koncentracija promenljiva i iznosi 3, 6, 9 i 12 at.%, prikazani su u **Tabeli 14**. Kod uzorka TiO_2 dopiranog jonima Eu^{3+} pri koncentraciji od 3 at.% dolazi do narušavanja kristalne strukture i smanjenja veličine kristalita do 4 nm. Smanjenje veličine kristalita se javlja usled formiranja RE-O-Ti veza koje sprečavaju rast kristalita, što je objavljeno u literaturi [160, 161]. Ugrađivanje jona većeg jonskog radijusa ($r(\text{Eu}_{VI}^{3+})=0,947 \text{ \AA}$) u poređenju sa jonom titana ($r(\text{Ti}_{VI}^{4+})=0,605 \text{ \AA}$) u kristalnu rešetku anatas TiO_2 za posledicu ima povećanje zapremine jedinične ćelije TiO_2 . Dodavanjem male koncentracije jona litijuma (3 at.%) poboljšava se kristaliničnost koja je narušena prisustvom jona Eu^{3+} , što dovodi do povećanja veličine kristalita do 14 nm i smanjenja parametara kristalne rešetke. Dodavanjem većih koncentracija jona litijuma (do 9 at.%) veličina kristalita se smanjuje i iznosi oko 11 nm. Zahvaljujući tome što je jon Li^+ veoma mali može se ugraditi u kristalnu rešetku TiO_2 intersticijalno ili supstitucijom na mesto Ti^{4+} . Supstitucija dovodi do skupljanja kristalne rešetke domaćina, dok intersticijalno ugrađeni joni Li^+ dovode do širenja kristalne rešetke matrice [186]. U našem

slučaju, zapremina jedinične ćelije se smanjuje kodopiranjem jonima Li^+ pri koncentraciji od 3 at.% i 6 at.%, dok se ugradnjom jona Li^+ pri koncentraciji od 9 at.% zapremina jedinične ćelije povećava (*Slika 26.*). Sa ovim u vezi može se zaključiti da se joni Li^+ pri malim koncentracijama ugrađuju u kristalnu rešetku TiO_2 uglavnom supstitucijom na mesto jona Ti^{4+} , dok pri većim koncentracijama jona Li^+ dolazi do njihove ugradnje i intersticijalno i supstitucijom na mesto jona Ti^{4+} . Ove mikrostrukturne promene narušavaju lokalnu simetriju u okolini jona Eu^{3+} i time mogu poboljšati njegova fotoluminescentna svojstva [187].



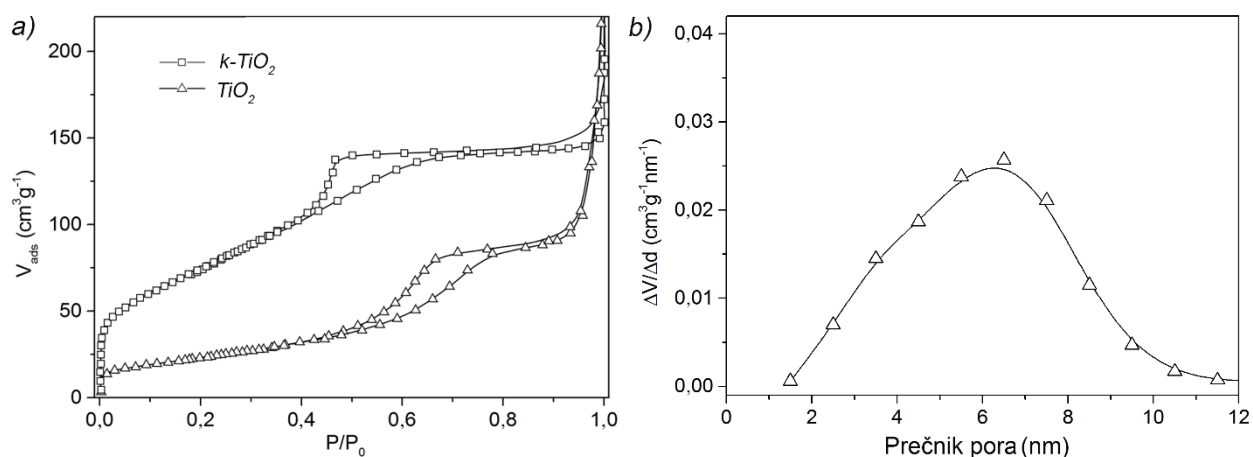
Slika 26. Zavisnost zapremine jedinične ćelije od koncentracije kodopantnog jona Li^+ u uzorku $\text{TiO}_2:3\text{at.}\% \text{Eu}$.

Tabela 14. Objedinjeni rezultati XRD i BET analize ispitivanih nanoprahova: nedopiran TiO₂, TiO₂ dopiran jonima RE³⁺ i TiO₂:3at.%Eu kodopiran jonima Li⁺.

Uzorci	XRD rezultati							BET rezultati		
	Veličina kristalita (Å)	Mikro-naprezanje (%)	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _e (%)	GOF	a=b (Å)	c (Å)	Zapremina jedinične ćelije (Å ³)	Specifična površina (m ² /g)
TiO ₂	149,6 (16)	0,35 (5)	7,9	5,6	5,1	1,55	3,78455 (15)	9,5018(4)	136,13	9,7
*k-TiO ₂	25,26 (7)	1,50 (11)	6,7	4,8	3,0	2,22	3,7978 (19)	9,476 (5)	136,67	285
TiO ₂ :Pr	72,1 (12)	0,85 (12)	4,2	3,1	2,0	2,06	3,8028 (5)	9,5076 (15)	137,49	54,4
TiO ₂ :Nd	68,4 (2)	0,46 (5)	4,6	3,5	2,1	2,24	3,7956 (4)	9,5047 (12)	136,93	101,5
TiO ₂ :Sm	103,1 (4)	0,48 (3)	4,2	3,1	2,0	2,11	3,8043 (3)	9,5207 (8)	137,79	68,2
TiO ₂ :Eu	81,6 (11)	0,73 (10)	3,0	2,2	1,8	1,70	3,7959 (8)	9,4940 (4)	136,80	52,4
TiO ₂ :Dy	101,3 (6)	0,56 (3)	3,1	2,4	1,8	1,77	3,7943 (6)	9,5055 (15)	136,85	87,4
TiO ₂ :Tb	83,1 (10)	0,66 (9)	5,1	3,9	4,3	1,17	3,7890 (5)	9,4940 (14)	136,301	–
TiO ₂ :Ho	102,6 (18)	0,40 (15)	4,1	3,1	1,9	2,13	3,8064 (2)	9,5347 (7)	138,15	81,0
TiO ₂ :Er	81,3 (4)	0,68 (4)	3,4	2,6	1,8	1,91	3,7967 (7)	9,5156 (18)	137,17	68,2
TiO ₂ :Tm	79,5 (9)	0,58 (10)	3,5	2,7	1,8	1,93	3,8006 (3)	9,5281 (9)	137,63	63,7
TiO ₂ :3Eu	39,42 (16)	0,87 (11)	5,5	4,2	3,4	1,62	3,811 (4)	9,520 (13)	138,27	–
TiO ₂ :3Eu+3Li	137,0 (4)	0,69 (7)	4,1	3,2	3,4	1,20	3,791 (2)	9,471 (6)	136,11	–
TiO ₂ :3Eu+6Li	101,4 (8)	0,57 (5)	4,1	3,2	3,4	1,21	3,7846 (12)	9,449 (4)	135,34	–
TiO ₂ :3Eu+9Li	106,0 (3)	0,96 (8)	4,7	3,7	3,3	1,42	3,7891 (19)	9,446 (6)	135,62	–

*mikrostrukturni parametri procenjeni su u odnosu na anatasne čestice

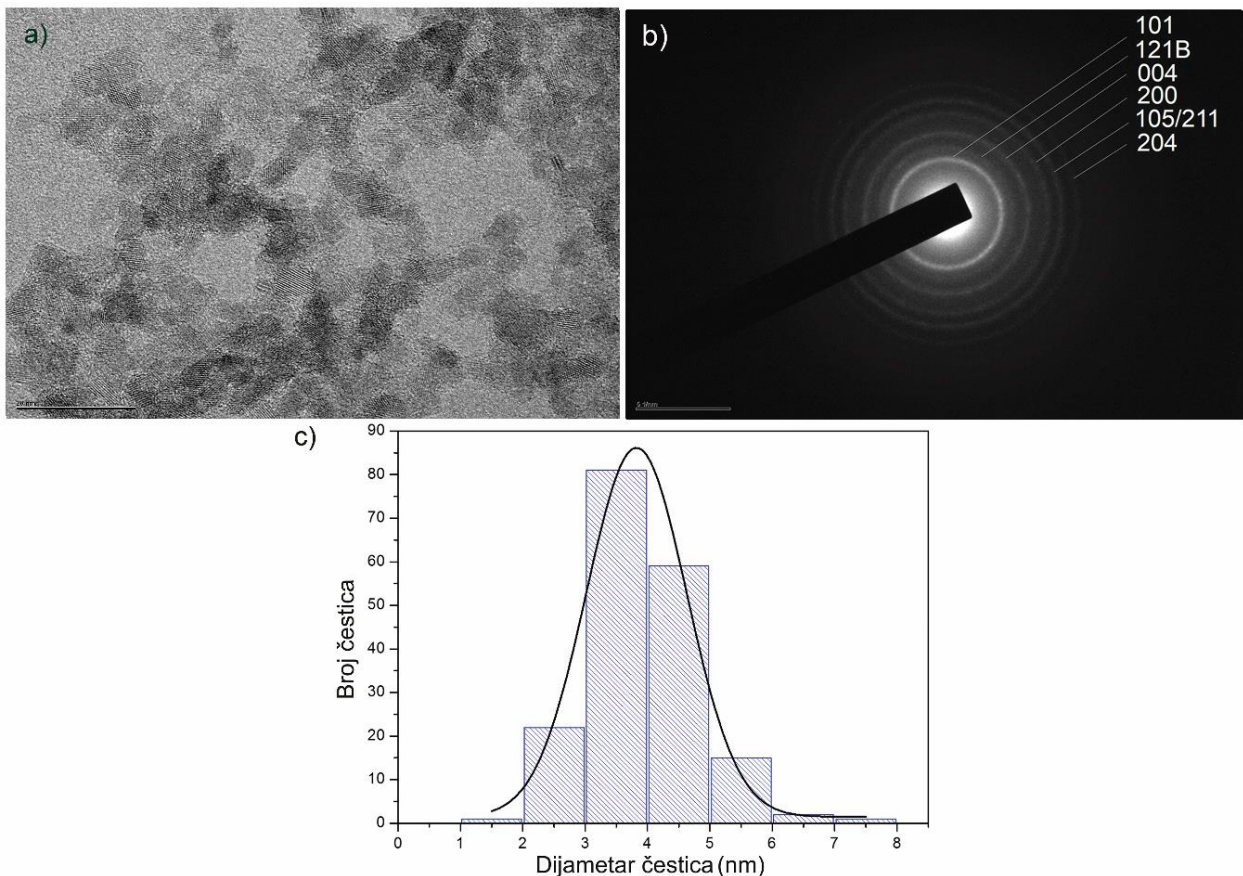
Na *Slici 27a*. prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme nanoprahova TiO_2 sintetisanih sol-gel i kolodnom tehnikom. Izoterme TiO_2 sintetisanog sol-gel tehnikom pripadaju tipu IV sa histerezisnom petljom koja je karakteristična za mezoporozne materijale. Oblik histerezisne petlje H2 ukazuje na loše definisane oblike pora. Specifična površina čestica određena je korišćenjem BET jednačine [182] i vrednosti su sumirane u *Tabeli 14*. Velika vrednost specifične površine nanoprahova TiO_2 dobijenih sušenjem koloidnog rastvora posledica je veoma malih čestica koje su sfernog oblika i odlikuju se velikom zakrivljenošću površine. Poroznost ispitivana primenom BJH metode [183] na desorpcionu izotermu azota je potvrdila da se TiO_2 sintetisan sol-gel tehnikom odlikuje mezoporoznom strukturom, sa prosečnim prečnikom pora od 6,4 nm (*Slika 27b*). Sa druge strane, nanoprahovi TiO_2 dobijeni koloidnom tehnikom nemaju mezoporoznu strukturu, što je očekivan rezultat imajući u vidu da se prilikom ove metode ne koristi naknadni termički tretman.



Slika 27. a) Adsorpciono-desorpcione izoterme azota nanoprahova TiO_2 sintetisanih sol-gel i koloidnom metodom, b) BJH distribucija veličine pora za uzorak TiO_2 koji je sintetisan sol-gel metodom.

Uticaj ugrađivanja jona retkih zemalja na anatasnu kristalnu strukturu titan-dioksida ogleda se u značajnom porastu specifične površine čestica u poređenju sa nedopiranim TiO_2 (*Tabela 14*). Iako se u literaturi pretpostavlja da je povećanje specifične površine čestica direktno proporcionalno veličini kristalita TiO_2 naši rezultati pokazuju da nema linearne korelacije, što može ukazivati na malu količinu oksida RE_2O_3 akumuliranih na površini TiO_2 . Na ovakav rezultat može uticati i aglomeracija nanočestica koja je neizbežna prilikom dopiranja retkim zemaljama. Da bi se preciznije objasnili ovi rezultati urađena je detaljna analiza morfoloških svojstava.

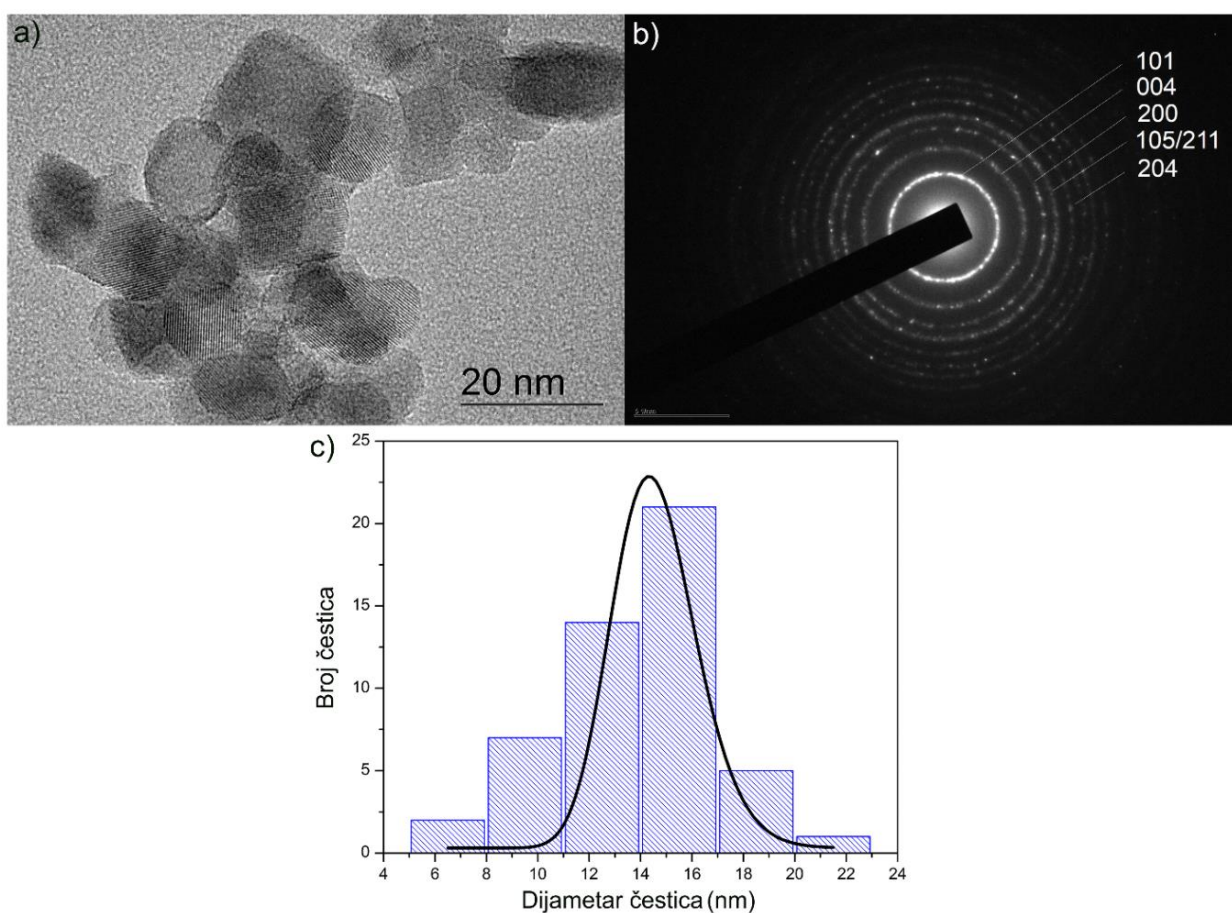
Morfološka svojstva nanoprahova TiO₂ sintetisanih koloidnom tehnikom posmatrana transmissionim elektronskim mikroskopom prikazana su na *Slici 28a*, koja ukazuje na prisustvo sferičnih nanočestica. Srednja veličina čestica procenjena uzimajući u obzir oko dve stotine čestica iznosi 3,9 nm, dok standardna devijacija od 0,7 nm ukazuje na visok stepen uniformnosti. Veličina kristalita ustanovljena XRD analizom je u saglasnosti sa srednjom veličinom čestica dobijenom TEM analizom. Koristeći SAED analizu (*Slika 28b*) indeksirani su difrakcioni prstenovi koji odgovaraju najintenzivnijim refleksijama titan-dioksida anatasne kristalne strukture (101, 004, 200, 105/211 i 204), prostorne grupe I4₁/amd. Takođe, detektovan je difrakcioni prsten na 30,8° koji odgovara refleksiji TiO₂ brukitne kristalne strukture (121), što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD analizom. Distribucija veličine čestica je predstavljena na *Slici 28c*.



Slika 28. Podaci dobijeni TEM analizom TiO₂ nanoprahova sintetisanog koloidnom tehnikom: a) TEM mikrografi, b) elektronska difrakcija i c) distribucija veličine čestica.

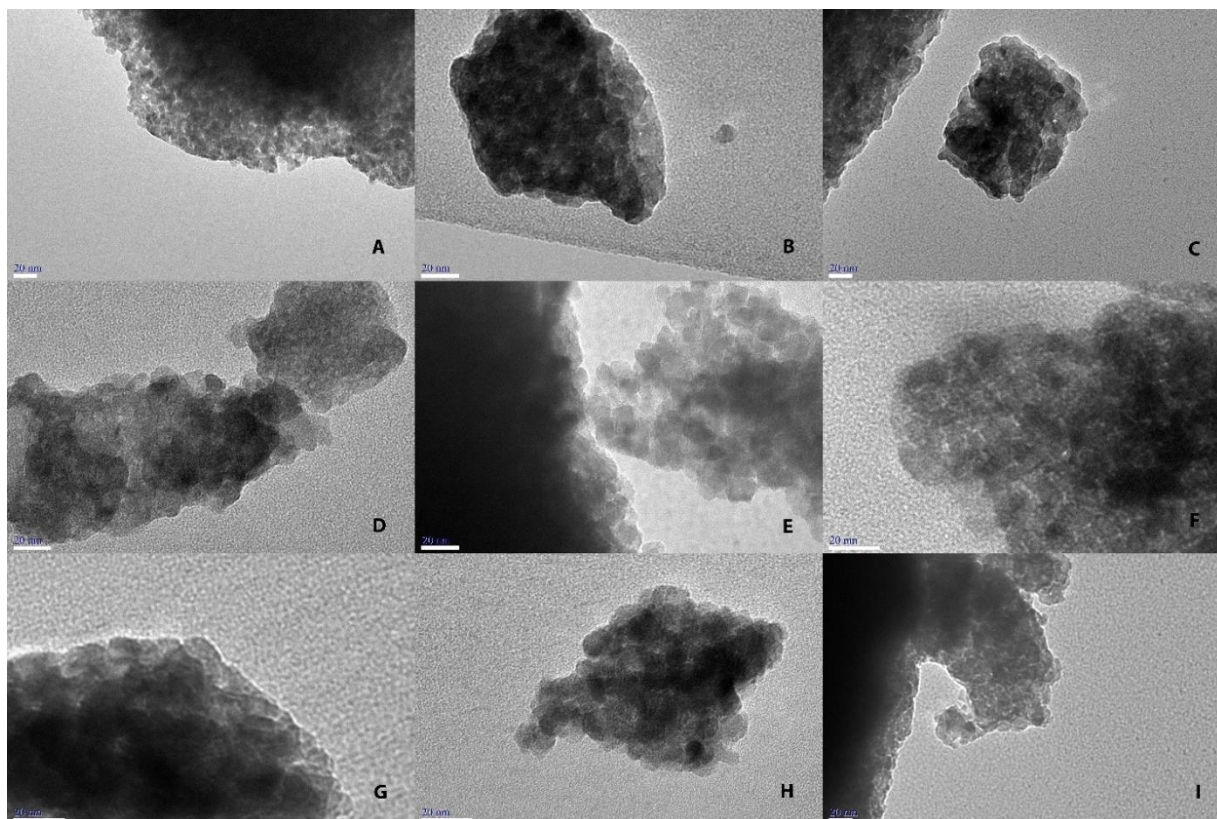
Morfološka svojstva uzorka TiO₂ sintetisanog sol-gel tehnikom okarakterisana su prisustvom slabo aglomerisanih nanočestica oblika zaobljenih pravougaonika promenljivih dimenzija (oko 10–20 nm veličine) i dobre kristaliničnosti (*Slika 29a*). Srednja veličina čestica

iznosi 14 ± 3 nm što je u saglasnosti sa veličinom kristalita ustanovljenom korišćenjem XRD analize. SAED analizom (*Slika 29b.*) ustanovljen je prstenast difrakcioni profil i indeksirani su difrakcioni prstenovi najintenzivnijih refleksija na $25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,1^\circ$; $53,9^\circ/55,1^\circ$ i $62,1^\circ$, koji odgovaraju refleksijama titan-dioksida anatasne kristalne strukture (101, 004, 200, 105/211 i 204). Zrnasti izgled difrakcionih prstenova sugerise da kristaliti imaju veličinu od 20 nm ili više, što ukazuje na aglomeraciju jako malog broja kristalita po čestici. Odgovarajuća distribucija veličine čestica je predstavljena na *Slici 29c.*



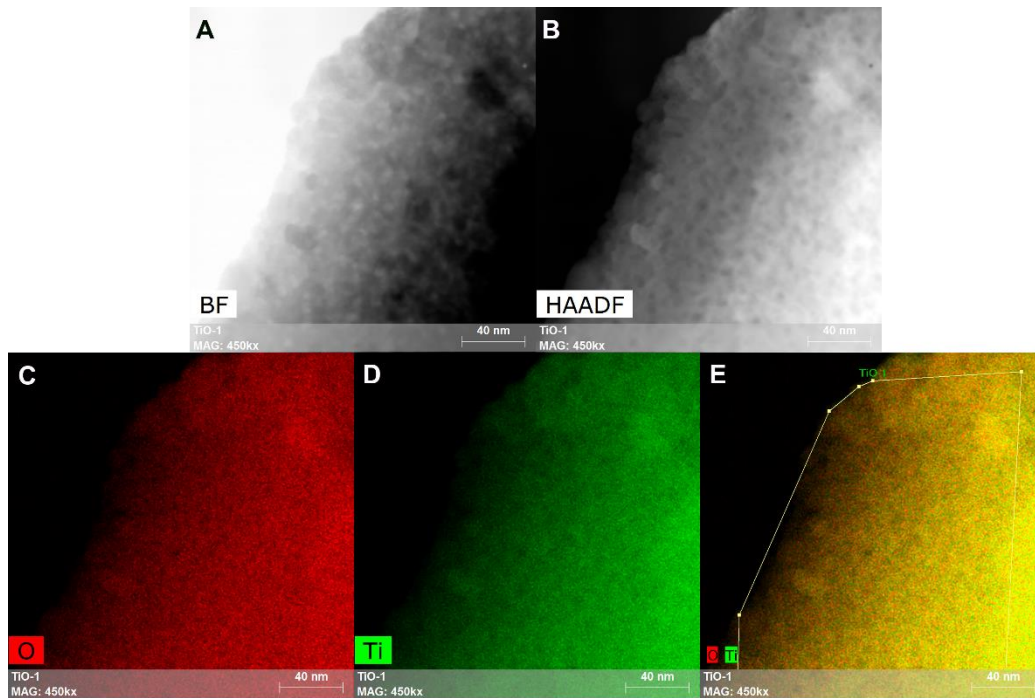
Slika 29. Podaci dobijeni TEM analizom uzorka TiO_2 sintetisanog sol-gel tehnikom: a) TEM mikrografi, b) elektronska difrakcija i c) distribucija veličine čestica.

TEM slike nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) prikazane su pri različitim uvećanjima, sa istaknutim barom od 20 nm (*Slike 30 A-I*). Uzorci TiO_2 dopirani jonima RE sastavljeni su od gusto zbijenih nanočestica nepravilnog oblika, mada i pored aglomeracije može se proceniti da su čestice manje veličine u poređenju sa nedopiranim uzorkom.

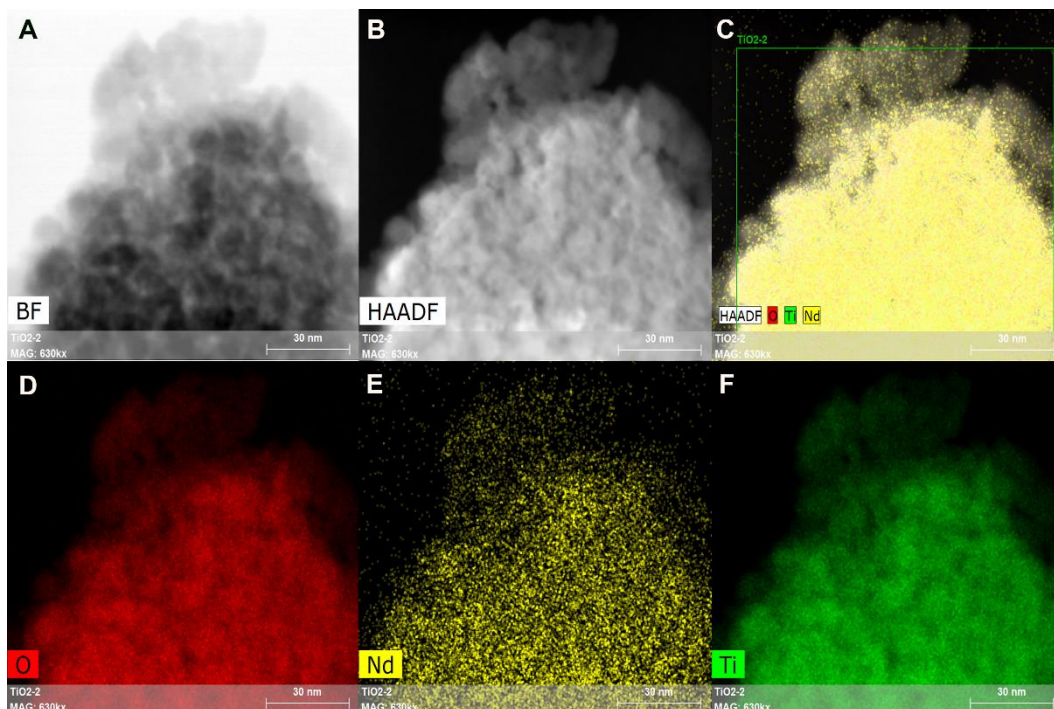


Slika 30. TEM slike nanoprahova TiO_2 dopiranih sa jonima RE^{3+} : (A) $\text{TiO}_2\text{:Pr}$, (B) $\text{TiO}_2\text{:Nd}$, (C) $\text{TiO}_2\text{:Sm}$, (D) $\text{TiO}_2\text{:Eu}$, (E) $\text{TiO}_2\text{:Dy}$, (F) $\text{TiO}_2\text{:Tb}$, (G) $\text{TiO}_2\text{:Ho}$, (H) $\text{TiO}_2\text{:Er}$, (I) $\text{TiO}_2\text{:Tm}$.

Za uzorke nedopiranog TiO_2 i TiO_2 koji je dopiran jonima neodijuma pri koncentraciji od 1 at.% potvrđeno je prisustvo njihovih sastavnih elemenata, korišćenjem metoda STEM/BF (BF, *eng.* Bright Field) i STEM/HAADF (STEM, *eng.* Scanning Transmission Electron Microscope i HAADF, *eng.* High Angle Annular Dark Field), što je prikazano na **Slikama 31–32**. Na reprezentativnom uzorku TiO_2 dopiranog jonima Nd^{3+} tehnikom mapiranja potvrđena je homogena distribucija jona neodijuma, što ukazuje na uspešnost korišćenja sol-gel sinteze za dopiranje anatas TiO_2 jonima retkih zemalja. Na **Slici 32**. date su elementarne mape za reprezentativni uzorak $\text{TiO}_2\text{:Nd}$ koje pokazuju jednaku distribuciju svih jona u uzorku (Ti, O i Nd).



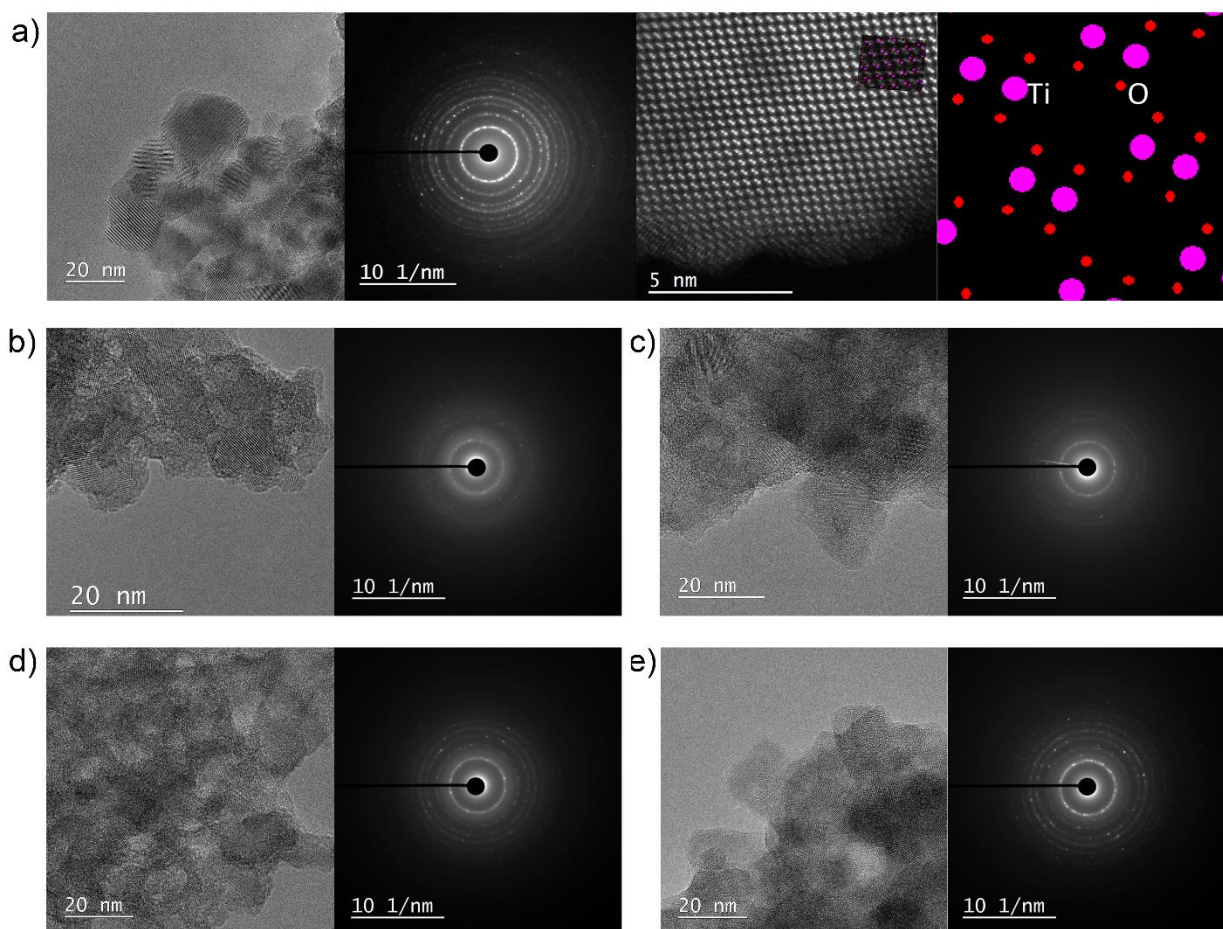
Slika 31. TEM slike nedopiranog TiO_2 ((A) STEM/BF analiza, (B) STEM/HAADF analiza) i elementarne mape ((C) kiseonika, (D) titana i (E) kiseonika i titana).



Slika 32. TEM slike uzorka $\text{TiO}_2:1\text{at.}\% \text{Nd}$ ((A) STEM/BF analiza, (B) STEM/HAADF analiza) i elementarne mape ((C) svih prisutnih elemenata u uzorku (O, Nd i Ti), (D) kiseonika, (E) neodijuma i (F) titana).

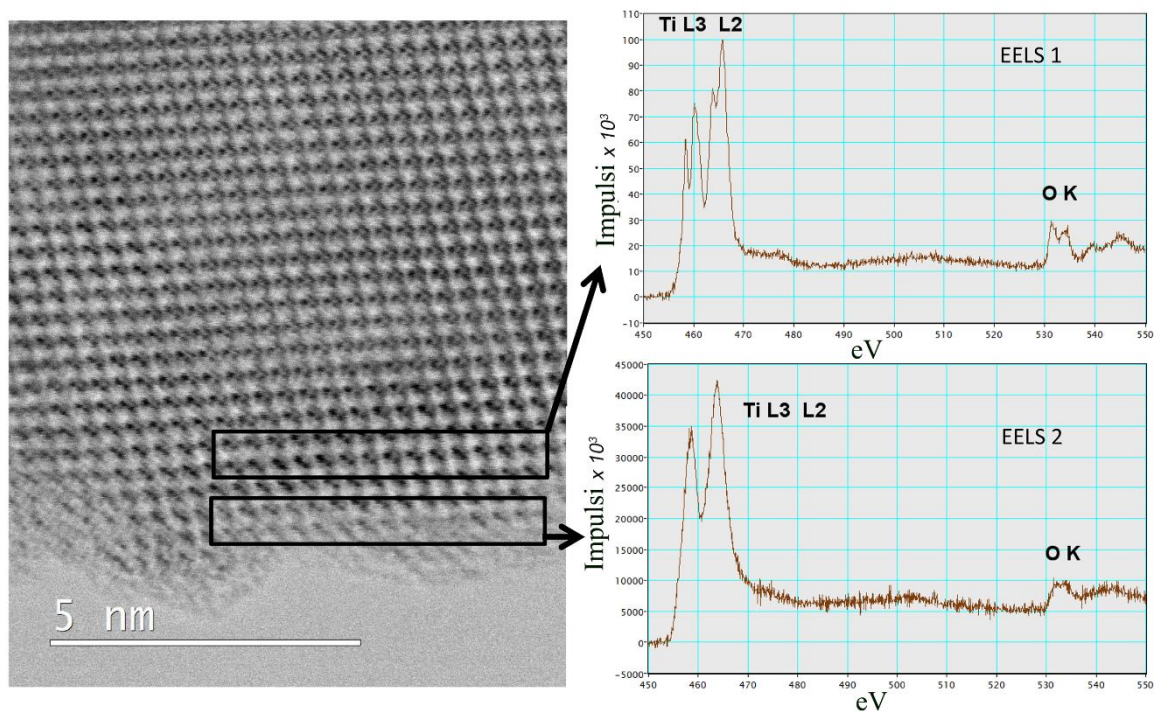
TEM mikroskopom visoke rezolucije koji je dodatno opremljen EELS (*eng.* Electron Energy-Loss Spectroscopy) sistemom i omogućava analizu pozicija jona u uzorku ispitivana je kristalna struktura i morfologija uzoraka TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ čija je koncentracija konstantna i iznosi 3 at.% i kodopiranih jonima Li⁺ čija je koncentracija promenljiva i iznosi 3, 6 i 9 at.%. Na **Slici 33a.** prikazana su morfološka svojstva nedopiranog TiO₂ uključujući: TEM slike, difrakcione prstenove najintenzivnijih refleksija dobijene SAED (*eng.* Selected Area Electron Diffraction) analizom i pozicije jona titana i kiseonika u uzorku dobijene STEM/HAADF analizom. Može se zaključiti da su nanoprahovi nedopiranog TiO₂ slabo aglomerisani, sastavljeni od kristalita veličine 10–20 nm. SAED analizom je utvrđeno da je dobijeni prstenast difrakcioni profil u saglasnosti sa anatasnom kristalnom strukturom titan(IV)-oksida. Zrnasti izgled difrakcionih prstenova sugeriše na aglomeraciju jako malog broja kristalita po čestici.

Uticaj jona europijuma (pri koncentraciji od 3 at.%) u rešetki TiO₂ na njegova morfološka svojstva može se analizirati poređenjem **Slika 33a. i 33b.** HRTEM i SAED analizom ustanovljena je značajna količina amorfne faze koja ukazuje da se ugradnjom jona Eu³⁺ u rešetku anatas TiO₂ narušava kristalna struktura, stoga se na difrakcionim prstenovima može zapaziti samo nekoliko kristalnih refleksija. Na **Slici 33c.**, dodavanjem samo 3 at.% Li⁺ uzorku TiO₂:3at.%Eu može se primetiti blagi porast kristaliničnosti, dok se već dodavanjem 6 at.% Li⁺ (**Slika 33d.**) naslućuju difrakcioni prstenovi koji odgovaraju anatasnoj kristalnoj strukturi TiO₂. Konačno, kod uzorka TiO₂:3at.%Eu koji je dopiran najvećim sadržajem jona Li⁺ od 9 at.%, SAED analiza jasno pokazuje difrakcione prstenove koji odgovaraju refleksijama titan-dioksida anatasne kristalne strukture, prostorne grupe I4₁/amd (**Slika 33e.**).



Slika 33. TEM/SAED slike nanoprahova TiO_2 : a) TiO_2 , b) TiO_2 :3at.%Eu, c) TiO_2 :3 at.%Eu+3 at.%Li, d) TiO_2 :3 at.%Eu+6 at.%Li, e) TiO_2 :3 at.%Eu+9 at.%Li.

EELS spektri nedopiranog titan(IV)-oksida koji je dobijen sol-gel metodom snimljeni su korišćenjem STEM/HAADF analize koja je poslužila za identifikaciju površinskih jona. Na prisustvo jona Ti^{3+} u površinskom sloju ukazuje promena oblika i pozicije pikova u EELS spektrima, pozicije L3 i L2 (**Slika 34.**). Prema literaturnim rezultatima postojanje 3+ oksidacionog stanja titana u TiO_2 posledica je zaostajanja jednog elektrona u blizini titana, na rastojanju koje je znatno kraće od Ti–O veze [74].



Slika 34. Rezultati STEM / HAADF analize (levo) i dobijeni EELS spektri uzorka anatas TiO_2 (desno).

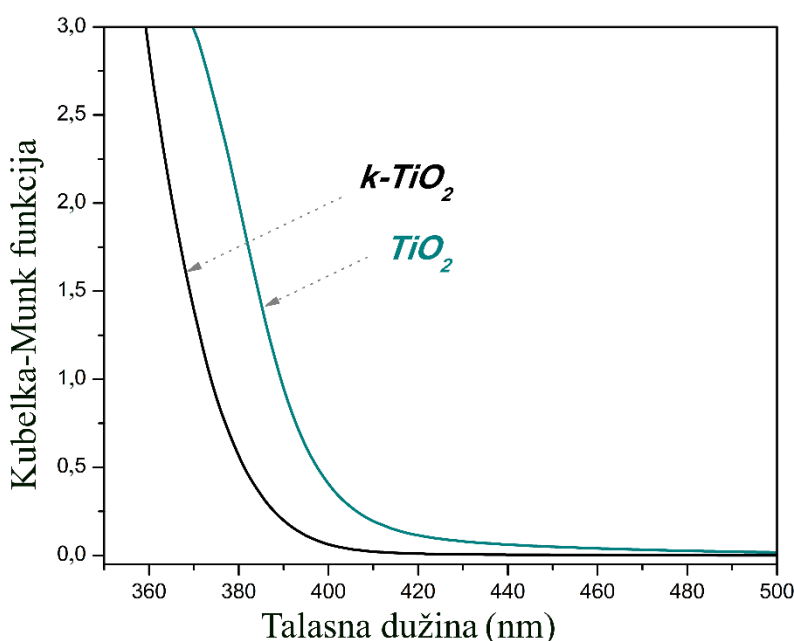
Rezultati Kubelka-Munk transformacije (**jednačina (4)**) dobijeni za nedopirane i nemodifikovane uzorke TiO_2 koji su sintetisani sol-gel i koloidnom tehnikom, prikazani su na **Slici 35**.

Kubelka-Munk transformacija difuzno-refleksionih spektara nanoprahova TiO_2 sintetisanih sol-gel tehnikom pokazuje da se prag apsorpcije nalazi u oblasti elektromagnnog spektra ispod 400 nm, što je karakteristično za anatas TiO_2 sa energijom procepa iznad 3,1 eV. Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa ranije prijavljenim literaturnim podacima za energiju zabranjene zone anatasnog TiO_2 koja varira u oblasti 3,00–3,32 eV [12, 113, 126, 130, 136, 139, 142, 150, 153, 188]. Različite vrednosti energije zabranjene zone posledica su korišćenja različitih aproksimacija Kubelka-Munk transformacije, od kojih je najpoznatija Tauc plot.

Kubelka-Munk transformacija difuzno-refleksionih spektara nanoprahova TiO_2 dobijenih koloidnom tehnikom pokazuje da je prag apsorpcije pomeren prema nižim vrednostima talasnih dužina, što je u saglasnosti sa prijavljenim literaturnim podacima. Ovaj rezultat je očekivan, s obzirom da je XRD analizom detektovano prisustvo brukitne kristalne strukture. Pojava povećavanja zabranjene zone kod mešoviti anatasnih i brukitnih kristalnih struktura TiO_2 je posledica perturbacija u strukturi zabranjene zone. Provodna zone brukitne kristalne strukture je pozicionirana za oko 0,14 eV negativnije od anatasne, što može dovesti

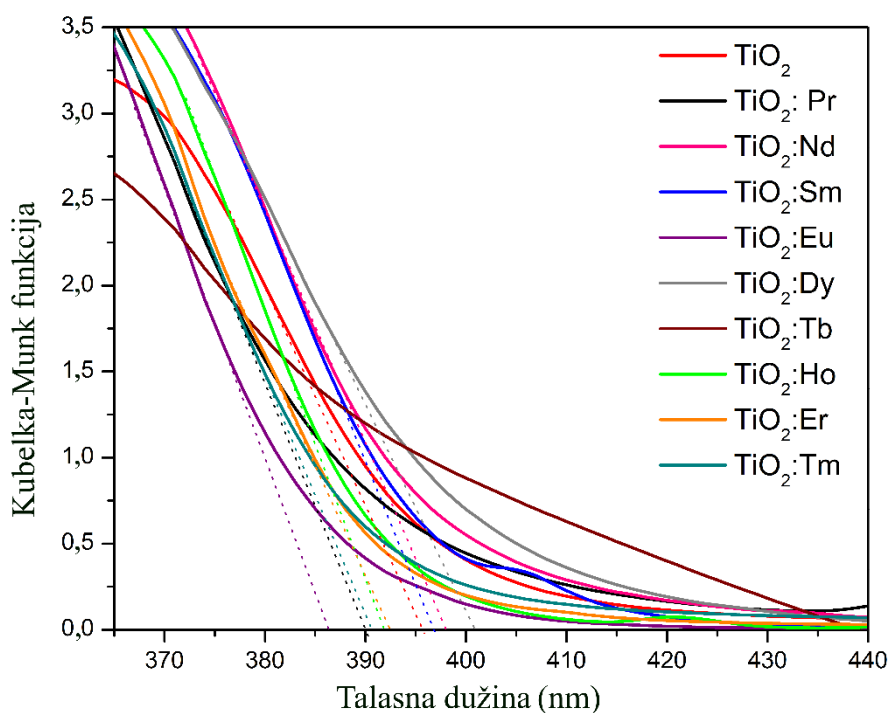
do fotoindukovanog prelaska elektrona iz više brukitne provodne zone u nižu anatasnu provodnu zonu, a u isto vreme šupljine mogu migrirati iz brukitne u anatasnu valentnu zonu [189].

U radu [188] čist anatas TiO_2 sintetisan koloidnom tehnikom (hidrolizom titan(IV)-izopropoksida) i naknadno žaren na temperaturi od $450\text{ }^\circ\text{C}$ ima vrednost energetske procepa $3,1\text{ eV}$. Ovaj podatak potvrđuje da je upravo termički tretman korišćen u sintezi odgovoran za različita strukturna i optička svojstva TiO_2 .



Slika 35. Kubelka-Munk transformacija difuzno-refleksionih spektara nanoprahova TiO_2 , dobijenih sol-gel (TiO_2) i koloidnom sintezom ($k\text{-TiO}_2$).

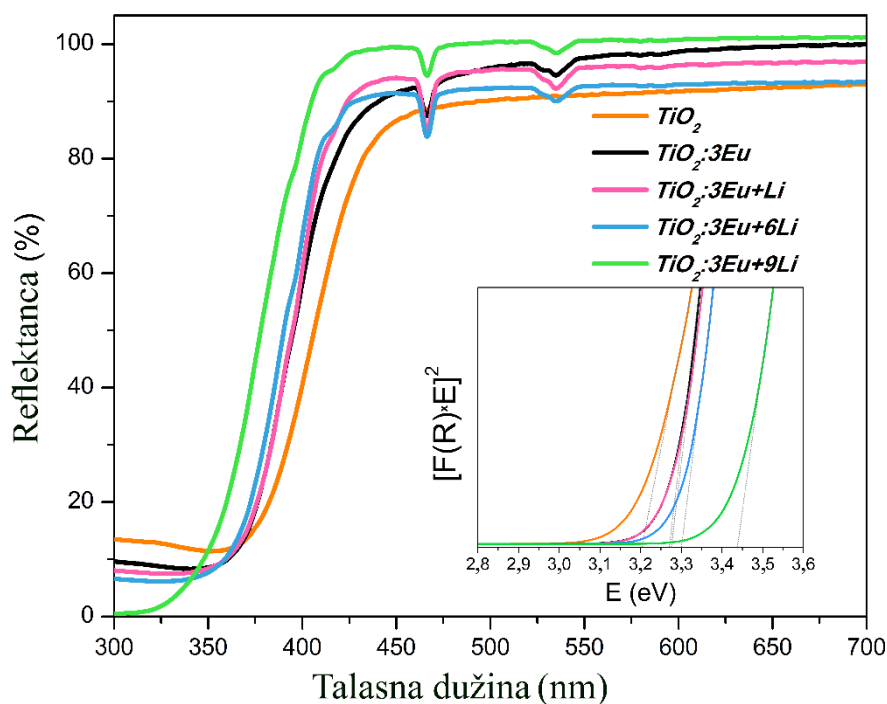
Rezultati Kubelka-Munk transformacije difuzno-refleksionih spektara nanoprahova anatas TiO_2 dopiranih jonima RE^{3+} (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) prikazani su na **Slici 36**. Svi spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih dužina $360\text{--}440\text{ nm}$. Osim toga što se ugradnjom jona retkih zemalja u anatasnu kristalnu rešetku TiO_2 smanjuje veličina čestica, razlike u ekstrapolisanim tangentama ne treba pripisati kvantizacionom efektu s obzirom da veličine ovih čestica prevazilaze Borov radijus nekoliko puta [126, 163]. Uzrok malih razlika u širini zabranjene zone ($E_g=3,1\text{--}3,2\text{ eV}$ računato ekstrapolacijom tangenti na x-osu i transformacijom $E_g=1240/\lambda$) treba pripisati modifikaciji gustine stanja (*eng.* Modification density of states) nakon ugradnje jona RE^{3+} , što u velikoj meri zavisi od uslova sinteze i vrste korišćene retke zemlje.



Slika 36. Kubelka-Munk transformacija difuzno-refleksionih spektara nanoprahova anatas TiO_2 dopiranih jonima RE^{3+} (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm).

Tauc plot aproksimacija Kubelka-Munk transformacije omogućava izračunavanje vrednosti energije zabranjene zone TiO_2 u zavisnosti od toga da li se TiO_2 smatra direktnim ili indirektnim poluprovodnikom. Nakon apsorpcije fotona određene količine energije u slučaju direktnog poluprovodnika elektron prelazi iz valentne zone u provodnu zonu, s tim što se minimum provodne zone i maksimum valentne zone nalaze na istoj vrednosti talasnog broja. U slučaju indirektnog poluprovodnika minimum provodne zone je pomen u odnosu na maksimum valentne zone, odnosno talasni brojevi ovih elektronskih stanja su različiti. Da bi se ispitala optička svojstva uzoraka TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} čija je koncentracija konstantna i iznosi 3 at.% i kodopiranih jonima Li^+ čija koncentracija varira u oblasti 3–9 at.%, snimljeni su difuzno-refleksioni spektri na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih dužina 300–700 nm (**Slika 37.**). Karakteristične apsorpcione trake jona Eu^{3+} na talasnim dužinama 465 nm i 535 nm odgovaraju prelazima ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ i ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ i mogu se jasno zapaziti kod svih dopiranih uzoraka. Tauc krive korišćene za određivanje energije zabranjene zone indirektnog poluprovodnika predstavljaju zavisnost proizvoda koeficijenta apsorpcije i energije fotona na kvadrat od energije fotona (dodatak na **Slici 37.**). Dobijeni rezultati ukazuju na trend povećanja zabranjene zone TiO_2 usled i kodopiranja jonima Li^+ . Vrednosti energije zabranjene zone povećavaju se od 3,20 eV do 3,44 eV sa porastom koncentracije jona litijuma u uzorku. XRD

analizom (*Tabela 14.*) pokazano je da kodopiranje jonima litijuma uzrokuje smanjenje zapremine jedinične ćelije usled smanjenja parametra c jedinične ćelije. Smanjenje „tetragonalnosti“ usled smanjenja parametra c dovodi do povećane interakcije kristalnog polja i do povećanja razlike između energetske nivoa jona Ti^{4+} (e_g i t_{2g}).

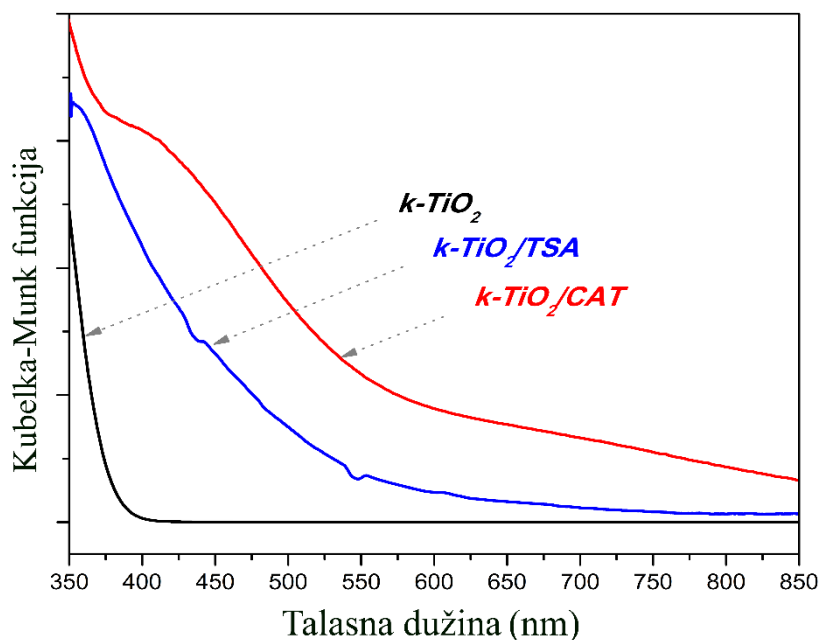


Slika 37. Kubelka-Munk transformacija difuzno-refleksionih spektara nanoprahova anatas $TiO_2:3at.\%Eu$ kodopiranih jonima Li^+ pri koncentraciji od 0, 3, 6, 9 at.%.

U poslednje dve decenije intenzivno je proučavana površinska modifikacija TiO_2 aromatičnim alkoholima ili kiselinama, najčešće kateholom i salicilnom kiselinom [190–192]. Koloidne TiO_2 nanočestice su jedinstvene u poređenju sa česticama većih dimenzija zbog veće specifične površine i postojanja površinskih atoma titana sa dugačijom koordinacijom. Pokazano je da se na površini koloidnih čestica TiO_2 nalazi određen broj jona titana koji su pentakoordinisani (kvadratno-piramidalna koordinacija atoma) za razliku od ostalih jona titana koji se nalaze unutar čestica TiO_2 koji su heksakoordinisani (oktaedarska struktura). U slučaju sfernih nanočestica, kod svih površinskih atoma dolazi do promene koordinacije usled velike zakrivljenosti površine. Pentakoordinisani površinski joni titana imaju tendenciju da vežu iz rastvora organske ligande preko OH grupe liganda čime se postiže oktaedarska koordinacija jona titana na površini čestice [80,81]. Na ovaj način formiraju se hibridne strukture koje uzrokuju promenu elektronske strukture TiO_2 usled sprezanja lokalizovanih orbitala površinski

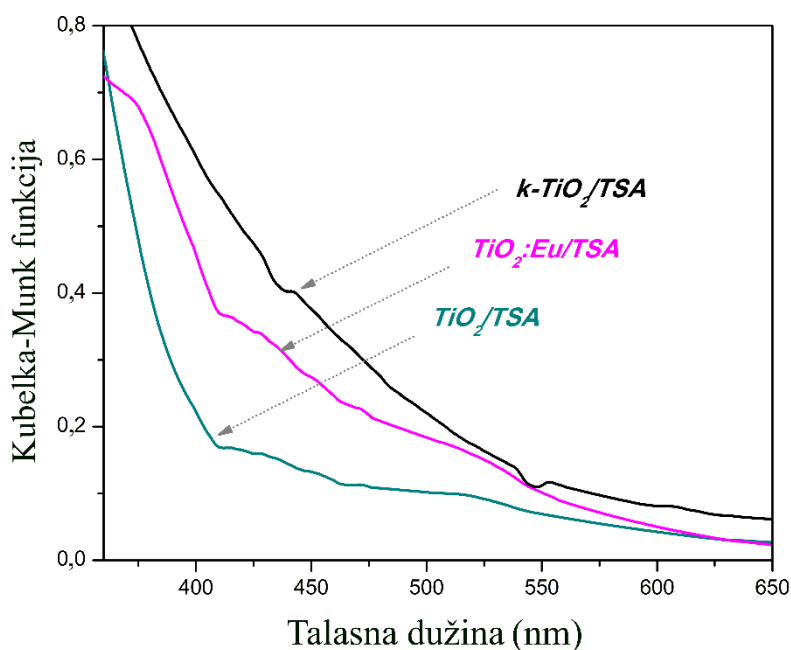
vezanih liganada sa delokalizovanim energetskim nivoima provodne zone TiO₂. Nakon apsorpcije svetlosti elektron se pobuđuje sa najvišeg popunjenog nivoa liganda (HOMO) direktno u provodnu zonu TiO₂ (direktni mehanizam).

Površinski modifikovane nanoprahove TiO₂ dobijene koloidnom sintezom karakteriše pomeranje praga apsorpcije u vidljivu oblast elektromagnetnog spektra, što je prikazano na *Slici 38*. Različiti optički odgovori u poređenju sa nemodifikovanim TiO₂ posledica su prenosa naelektrisanja između površinskih atoma titana i organskog liganada, što dovodi do formiranja CT kompleksa. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa ranije prijavljenim literaturnim podacima za koloidne rastvore TiO₂ koji su modifikovani ligandima kateholatnog tipa [175]. Na *Slici 38* može se uočiti da se u slučaju nemodifikovanog praha TiO₂ prag apsorpcije javlja u ULJ spektralnom regionu na talasnoj dužini oko 385 nm. Značajno pomeranje praga apsorpcije prema višim talasnim dužinama je detektovano kod uzoraka površinski modifikovanih kateholom (CAT) i tiosalicilnom kiselinom (TSA), što se pripisuje pobuđivanju elektrona sa najvišeg popunjenog nivoa liganda (HOMO) direktno u provodnu zonu TiO₂. Korišćenjem TSA javlja se intenzivan porast apsorpcije u spektralnom regionu ispod 500 nm, odnosno pomeranje praga apsorpcije za oko 1.0 eV što je uporedivo sa literaturnim podacima koji su dobijeni za površinski modifikovane nanočestice koloidnog rastvora TiO₂ (4,5 nm) sa derivatima benzoeeve kiseline [193]. Ovaj rezultat je prvi primer formiranja CT kompleksa sa novim tipom liganda, odnosno sa ligandom koji umesto hidroksilne grupe sadrži tiolnu grupu (SH). Konačno, najintenzivnije pomeranje praga apsorpcije je dobijeno za uzorke površinski modifikovane kateholom i javlja se u oblasti elektromagnetnog spektra oko 650 nm, što odgovara vrednosti energije od 1,9 eV.



Slika 38. Kubelka-Munk transformacija nanoprahova TiO_2 dobijenih koloidnom sintezom, kao i površinski modifikovanih kateholom i tiosalicilnom kiselinom.

Na **Slici 39.** prikazani su rezultati Kubelka-Munk transformacije difuzno-refleksionih spektara uzoraka koji su sintetisani različitim tehnikama i površinski modifikovani tiosalicilnom kiselinom. Korišćeni su nedopirani uzorci TiO_2 sintetisani sol-gel i koloidnom tehnikom, kao i uzorak TiO_2 koji je sintetisan sol-gel tehnikom i dopiran jonima Eu^{3+} pri koncentraciji od 1 at.%. Kod modifikovanih nanoprahova TiO_2 sintetisanih sol-gel tehnikom dolazi do malog pomeranja praga apsorpcije u vidljivu oblast elektromagnetnog spektra u poređenju sa nemodifikovanim uzorkom. Sinergijski uticaj jona europijuma u kristalnoj rešetki TiO_2 i površinska modifikacija uzrokuju pomeranje praga apsorpcije ka višim talasnim dužinama. Konačno, najintenzivnije pomeranje praga apsorpcije se uočava kod površinski modifikovanog praha TiO_2 dobijenog koloidnom tehnikom i javlja se u oblasti elektromagnetnog spektra oko 550 nm.



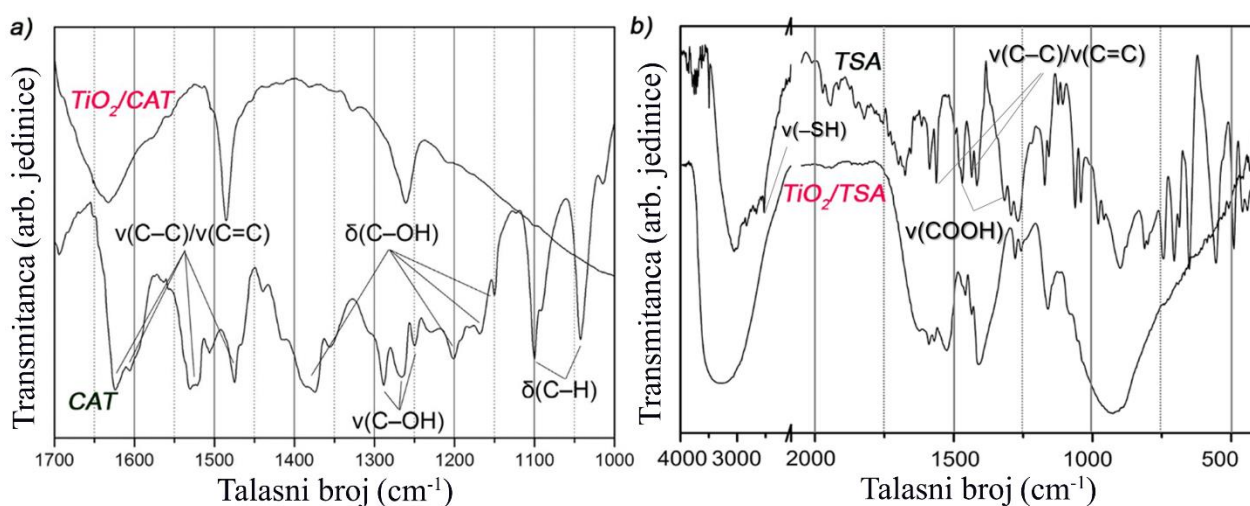
Slika 39. Kubelka-Munk transformacija uzoraka površinski modifikovanih tiosalicilnom kiselinom: TiO_2 dobijen sol-gel metodom, TiO_2 dobijen sol-gel metodom i dopiran jonima Eu^{3+} pri koncentraciji od 1 at.% i TiO_2 dobijen koloidnom metodom.

FTIR spektri katehola, slobodnog i adsorbovanog na površini TiO_2 , predstavljeni su na **Slici 40a**, dok su spektri tiosalicilne kiseline i TiO_2 površinski modifikovanog tiosalicilnom kiselinom predstavljeni na **Slici 40b**. Infracrveni spektar nanoprahova TiO_2 ima samo karakterističnu široku traku u spektralnom regionu $3700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ [194]. S obzirom da se karakteristične trake površinski modifikovanog TiO_2 i slobodnih liganada javljaju u spektralnom regionu od $1700\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ moguće je uporediti njihove FTIR spektre.

Glavne trake i njihova asignacija prema literaturnim podacima [192, 195, 196] kod slobodnog katehola su: istežuće vibracije aromatičnog prstena $\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C=C})$ na $1624, 1605, 1530$ i 1475 cm^{-1} , istežuće vibracije fenolne grupe $\nu(\text{C-OH})$ na $1288, 1266$ i 1250 cm^{-1} , savijajuće vibracije fenolne grupe $\delta(\text{C-OH})$ na $1374, 1201, 1169$ i 1150 cm^{-1} i dve trake savijajućih vibracija $\delta(\text{CH})$ na 1100 i 1043 cm^{-1} . Nakon adsorpcije katehola (CAT) pojavljuju se razlike između FTIR spektara slobodnog katehola i površinski modifikovanog TiO_2 ukazujući na kompleksiranje fenolnih grupa sa površinskim Ti atomima. Karakteristične trake koje potiču od savijajućih vibracija fenolne grupe $\delta(\text{C-OH})$ nisu detektovane u spektru modifikovanog TiO_2/CAT , što ukazuje na vezivanje katehola za površinske Ti atome preko dve susedne fenolne grupe. Upravo ovaj tip vezivanja utiče na istežuće vibracije aromatičnog prstena i istežuće vibracije fenolne grupe, koje u spektralnom opsegu 1485 i 1261 cm^{-1} takođe

nisu detektovane. Karakteristična intenzivna traka u oblasti $1300\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, kao i odsustvo savijajuće OH vibracije na oko 1375 cm^{-1} ukazuju na deprotonovanje katehola i njegovo kompleksiranje sa površinskim Ti atomima [196].

Glavne trake i njihova asignacija prema literaturnim podacima [190, 197–199] kod slobodne tiosalicilne kiseline su: istežuće vibracije karboksilne grupe na 1469 i 1316 cm^{-1} , istežuće vibracije aromatičnog prstena $\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C=C})$ na 1569 , 1562 i 1435 cm^{-1} i istežuće vibracije tiol grupe ($-\text{SH}$) na 2528 cm^{-1} . Nakon adsorpcije tiosalicilne kiseline (TSA) pojavljuju se razlike između FTIR spektara slobodne tiosalicilne kiseline i površinski modifikovanog TiO_2 ukazujući na kompleksiranje funkcionalnih grupa TSA sa površinskim Ti atomima. Vezivanje TSA na površinu TiO_2 potvrđuje karakteristična traka na 1410 cm^{-1} koja se može pripisati istežućoj vibraciji C–O, dok su karboksilne istežuće vibracije pomerene ka nižim talasnim brojevima na 1458 i 1278 cm^{-1} . Ovaj rezultat sugerise da se TSA vezuje za površinske Ti atome preko karboksilne grupe. Slične vrednosti $\Delta\nu$ za slobodnu tiosalicilnu kiselinu ($\Delta\nu=153\text{ cm}^{-1}$) i površinski modifikovan TiO_2/TSA ($\Delta\nu=180\text{ cm}^{-1}$) ukazuju da se TSA vezuje za površinske atome Ti formirajući komplekse interakcijom funkcionalnih grupa ($-\text{COOH}$ i $-\text{SH}$).



Slika 40. FTIR spektri čistog liganda i liganda adsorbovanog na površini nanočestica TiO_2 dobijenih koloidnom sintezom: a) CAT b) TSA.

UV-VIS difuzno-refleksiona spektroskopija nedopiranog TiO_2 i nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) pokazala je da se prag

apsorpcije nalazi u oblasti elektromagnetnog spektra ispod 400 nm, što je karakteristično za anatas TiO₂ (*Slika 41a-i*).

Apsorpcioni spektri jona Pr³⁺ u matrici TiO₂ prijavljeni su u literaturi [11, 134, 200, 201]. Difuzno-refleksioni spektar ispitivanog uzorka TiO₂:Pr predstavljen je na *Slici 41a*. Pokazano je da se prilikom dopiranja anatas TiO₂ jonima prazeodijuma, pri koncentraciji od 1at.%, javljaju tri karakteristične trake na talasnim dužinama 445 nm, 480 nm i 595 nm, koje potiču od jona Pr³⁺ i mogu se pripisati prelazima sa osnovnog ³H₄ na pobuđene energetske nivoe ³P₂₋₀ i ¹D₂. Široka apsorpciona traka koja se javlja na 1000 nm posledica je prelaza elektrona sa osnovnog stanja na ¹G₄ pobuđen energetske nivo.

Apsorpcioni spektri jona Nd³⁺ u matrici TiO₂ za spektralni opseg do 1200 nm prijavljeni su u literaturi [119, 144, 145]. Difuzno-refleksioni spektar uzorka TiO₂:Nd predstavljen je na *Slici 41b*. Jasno se mogu uočiti karakteristične trake koje se pripisuju prelazima jona Nd³⁺ sa osnovnog ⁴I_{9/2} na pobuđene energetske nivoe: ⁴G_{7/2}, ²G_{9/2} (530 nm), ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2} (588 nm), ⁴F_{9/2} (684 nm), ⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2} (750 nm), ⁴F_{5/2}, ²H_{9/2} (806 nm), ⁴F_{3/2} (880 nm).

Difuzno-refleksioni spektar ispitivanog uzorka TiO₂:Sm predstavljen je na *Slici 41c*. U vidljivom delu elektromagnetnog spektra javlja se karakteristična traka na 480 nm, koja odgovara prelazu jona Sm³⁺ sa osnovnog nivoa ⁶H_{5/2} na pobuđen energetske nivo ⁴M_{15/2}. U bliskoj infracrvenoj oblasti detektovana su tri karakteristična prelaza sa osnovnog nivoa na energetske nivoe: ⁶F_{11/2} (947 nm), ⁶F_{9/2} (1080 nm), ⁶F_{7/2} (1230 nm).

Kod uzorka TiO₂:Eu primećuju se dve trake slabog intenziteta koje potiču od jona Eu³⁺ i koje se pripisuju prelazima sa osnovnog ⁷F₀ na pobuđene energetske nivoe: ⁵D₂ (465 nm) i ⁵D₁ (535 nm).

Difuzno-refleksioni spektar TiO₂:Dy karakteriše dve slabe apsorpcione trake na 450 nm i 470 nm, koje se pripisuju prelazima sa osnovnog ⁶H_{15/2} na pobuđene nivoe ⁴I_{15/2} i ⁴F_{9/2}, redom. Intenzivne apsorpcione trake koje se javljaju u oblasti talasnih dužina 700–1300 nm odgovaraju sledećim prelazima: ⁶F_{3/2} (752 nm), ⁶F_{5/2} (801 nm), ⁶F_{7/2} (900 nm), ⁶F_{9/2} (1100 nm), ⁶F_{11/2} (1280 nm).

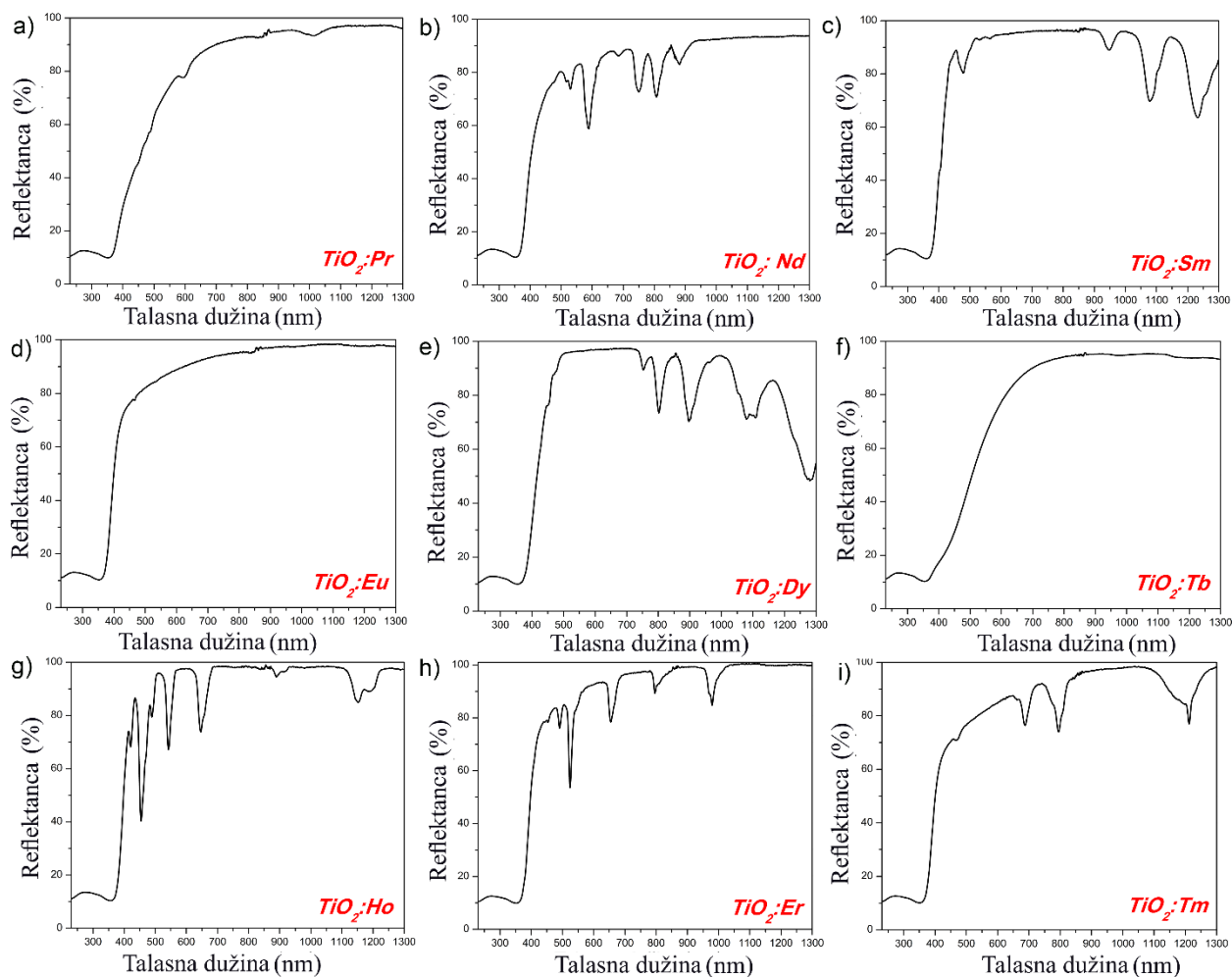
Joni terbijuma se u matricu mogu ugraditi u dva različita oksidaciona stanja +3 i +4. Samo je jon terbijuma nižeg oksidacionog stanja optički aktivan u vidljivom delu spektra. Mešavina oksidacionih stanja može dodatno da naruši kristalnu strukturu matrice i da proizvede dodatne vakancije, što dovodi do perturbacija u energetskim stanjima. U difuzno-refleksionom spektru TiO₂:Tb (*Slika 41f*) nema jasnih apsorpcionih traka koje potiču od jona

Tb³⁺, ali može se primeti da dolazi do pomeranja praga apsorpcije TiO₂ prema višim vrednostima talasnih dužina što sugeriše da može postojati slaba apsorpcija u spektralnom regionu ispod 500 nm.

Od svih ispitivanih uzoraka TiO₂:RE, anatas TiO₂ koji je dopiran jonima holmijuma odlikuje se najizraženijom apsorpcijom u vidljivom delu elektromagnetnog spektra (*Slika 42g*). Intenzivne trake javljaju se na talasnim dužinama od 420 nm, 465 nm, 490 nm, 542 nm i 645 nm što odgovara prelazima sa osnovnog ⁵I₈ na pobuđene energetske nivoe: ⁵G₅, ³K₈/⁵F₂, ⁵F₃, ⁵F₄ i ⁵F₅, redom. Apsorpcione trake slabijeg intenziteta su primećene u bliskoj infracrvenoj oblasti na talasnim dužinama 890 nm (⁵I₈ → ⁵I₅), 1150 nm (⁵I₈ → ⁵I₆) i 1200 nm (⁵I₈ → ⁵I₆).

U literaturi apsorpcija jona Er³⁺ u matrici TiO₂ ispitivana je u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom opsegu [133, 134, 150], dok su optička svojstva u spektralnom opsegu do 1200 nm ispitivana kada se Yb³⁺ koristi kao jon senziter [151]. Svi prijavljeni literaturni podaci za apsorpciju jona Er³⁺ u saglasnosti su sa rezultatima prikazanim na *Slici 41h*. Karakteristične trake u spektru se pripisuju prelazima sa osnovnog nivoa ⁴I_{15/2} na pobuđene energetske nivoe: ⁴F_{3/2} (452 nm), ⁴F_{5/2} (477 nm), ⁴F_{7/2} (491 nm), ²H_{11/2} ili ⁴S_{3/2} (525 nm), ⁴F_{9/2} (655nm), ⁴G_{9/2} (795 nm) i ⁴I_{11/2} (980 nm).

Difuzno-refleksioni spektar jona tulijuma ugrađenog u anatasnu kristalnu strukturu TiO₂ prikazan je na *Slici 41i*. Intenzivnije apsorpcione trake koje potiču od jona Tm³⁺ u rešetki TiO₂ detektovane su na talasim dužinama 690 nm, 795 nm i 1210 nm i odgovaraju prelazima sa osnovnog nivoa ³H₆ na sledeće pobuđene energetske nivoe: ³F₂₋₃, ³H₄ i ³H₅, redom. Slaba apsorpciona traka na 470 nm može se pripisati prlazu sa osnovnog ³H₆ nivoa na pobuđeni nivo ¹G₄.



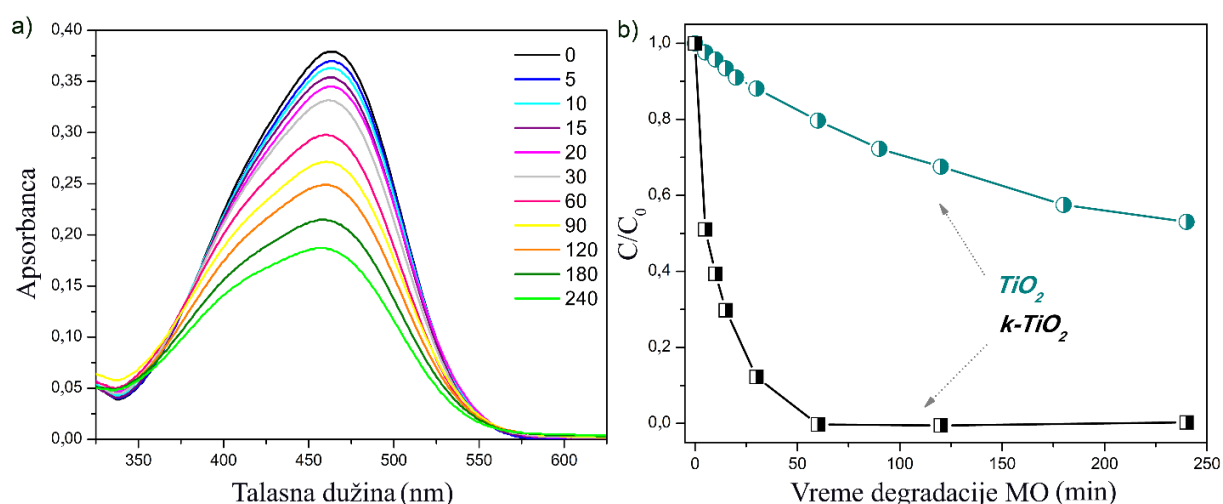
Slika 41. Difuzno-refleksioni spektri nanoprahova $\text{TiO}_2:\text{RE}^{3+}$: a) $\text{TiO}_2:\text{Pr}$, b) $\text{TiO}_2:\text{Nd}$, c) $\text{TiO}_2:\text{Sm}$, d) $\text{TiO}_2:\text{Eu}$, e) $\text{TiO}_2:\text{Dy}$, f) $\text{TiO}_2:\text{Tb}$, g) $\text{TiO}_2:\text{Ho}$, h) $\text{TiO}_2:\text{Er}$, i) $\text{TiO}_2:\text{Tm}$.

Difuzno-refleksionom spektroskopijom potvrđeno je da joni retkih zemalja apsorbiraju zračenje uglavnom u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra. Takođe, Kubelka-Munk transformacija pokazala je da se kod površinski modifikovanih nanoprahova TiO_2 koje karakteriše velika specifična površina čestica javlja pomeranje praga apsorpcije u vidljivi spektralni region. Na ovaj način modifikacijom optičkih svojstava nanoprahova TiO_2 (dopiranjem sa jonima RE^{3+} ili površinskom modifikacijom organskim ligandima CAT i TSA) može se dobiti pogodan materijal za potencijalnu primenu u fotokatalizi.

Apsorpcione krive degradacije organske boje metil-oranž (MO) u prisustvu čestica nedopiranog TiO_2 koji je dobijen sol-gel tehnikom nakon različitog vremena osvetljavanja, prikazane su na *Slici 42a*. Na osnovu eksperimentalnih rezultata nakon određenog vremena odvijanja fotokatalitičkog procesa razgradnje sa apsorpcionih krivih očitavaju se vrednosti apsorpcije na talasnoj dužini od 464 nm. Zatim se grafički predstavi zavisnost $(C_0/C)=f(t)$, gde

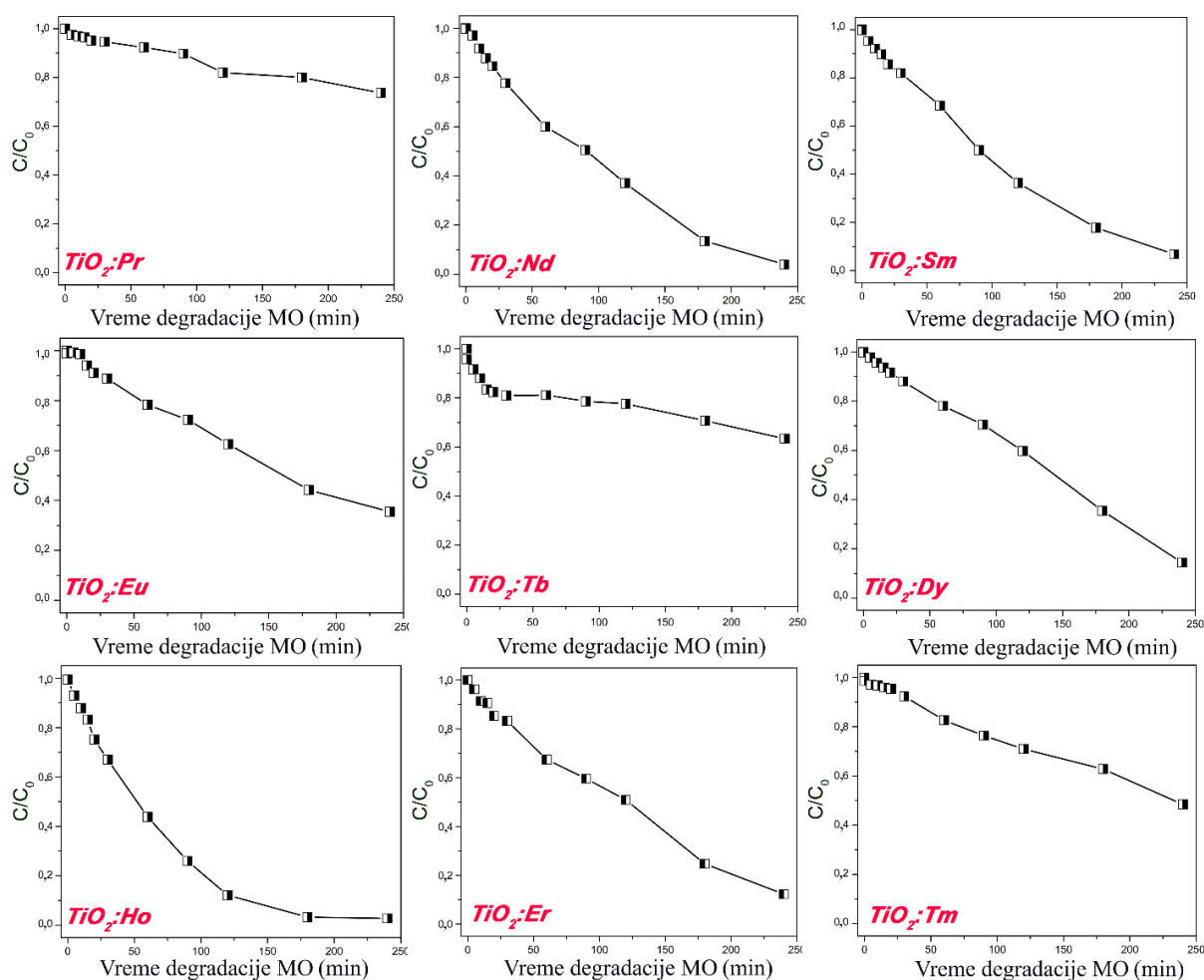
C_0 predstavlja polaznu koncentraciju rastvora boje (5 mg/l) nakon uspostavljanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže, a C koncentraciju ispitivane boje u trenutku vremena t . Ove zavisnosti za uzorke TiO_2 sintetisane sol-gel i koloidnom tehnikom prikazane su na *Slici 42b*.

Kao što je već ustanovljeno nanoprahovi TiO_2 sintetisani koloidnom tehnikom sadrže čestice prosečne veličine oko 3,9 nm koje se odlikuju velikom zakrivljenošću površine sa velikom specifičnom površinom oko $285 \text{ m}^2/\text{g}$. Takođe, XRD analizom potvrđeno je prisustvo brukitne kristalne strukture (oko 10%). Literaturni podaci su pokazali da TiO_2 koji predstavlja smešu anatasne i brukitne kristalne strukture (TiO_2 A-B) može ispoljiti mnogo bolja fotokatalitička svojstva u poređenju sa titan-dioksidom anatasne kristalne strukture [189, 202]. Fotokatalitička efikasnost anatas-brukit kompozita zavisi od procentualnog sadržaja ove dve strukture u TiO_2 . Mala ili velika količina brukitne kristalne strukture u TiO_2 A-B može nepovoljno uticati na fotokatalitičku efikasnost u poređenju sa anatasnim TiO_2 . Kao opšti trend pokazano je da fotokatalitička efikasnost raste sa povećanjem količine brukitne kristalne strukture, dostiže maksimum, a zatim opada [189, 202]. Jedan od razloga poboljšane fotokatalitičke efikasnosti može se pripisati ometanju rekombinacije fotogenerisanih parova e^-/h^+ zbog prisustva spojeva između različitih kristalnih struktura TiO_2 , što poboljšava fotokatalitička svojstva materijala [189, 202]. Ponašanje različitih anatas-brukit kompozita zavisi i od drugih faktora kao što su: specifična površina čestica, stepen kristaliničnosti, veličina kristala različitih kristalnih struktura i metode pripreme.



Slika 42. a) Apsorpcione krive degradacije MO nakon različitog vremena osvetljavanja u prisustvu čestica TiO_2 dobijenog sol-gel tehnikom, b) Promena koncentracije rastvora MO u datom trenutku vremena t u kom se prati efikasnost procesa degradacije za uzorke TiO_2 sintetisane sol-gel i koloidnom tehnikom.

Rezultati fotokatalitičke efikasnosti nanoprahova anatas TiO_2 dopiranog sa 1 at. % jona RE^{3+} (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm), odnosno zavisnosti $(C_0/C)=f(t)$ pri maksimalnoj apsorpciji organske boje MO na talasnoj dužini od 464 nm, predstavljeni su na **Slici 43**. Za većinu nanoprahova $\text{TiO}_2:\text{RE}^{3+}$ funkcija $C/C_0=f(t)$ pokazuje linearnu zavisnost, ali u različitim vremenskim intervalima praćenja procesa degradacije boje MO. Najveći procenat degradacije boje MO iz polaznog rastvora odigrava se u okviru prvih 60 minuta fotokatalitičkog procesa razgradnje. Nakon toga funkcija $C/C_0=f(t)$ menja svoj nagib i nastavlja da opada takođe lineranom zavisnošću, ukazujući da je u analiziranom sistemu došlo do promene mehanizma po kom se odvija proces degradacije ispitivane boje. Jedino je kod uzorka $\text{TiO}_2:\text{Dy}$ dobijena linearna zavisnost u celokupnom vremenskom intervalu praćenja procesa degradacije boje, dok je za uzorak $\text{TiO}_2:\text{Ho}$ dobijena eksponencijalna zavisnost funkcije $C/C_0=f(t)$.

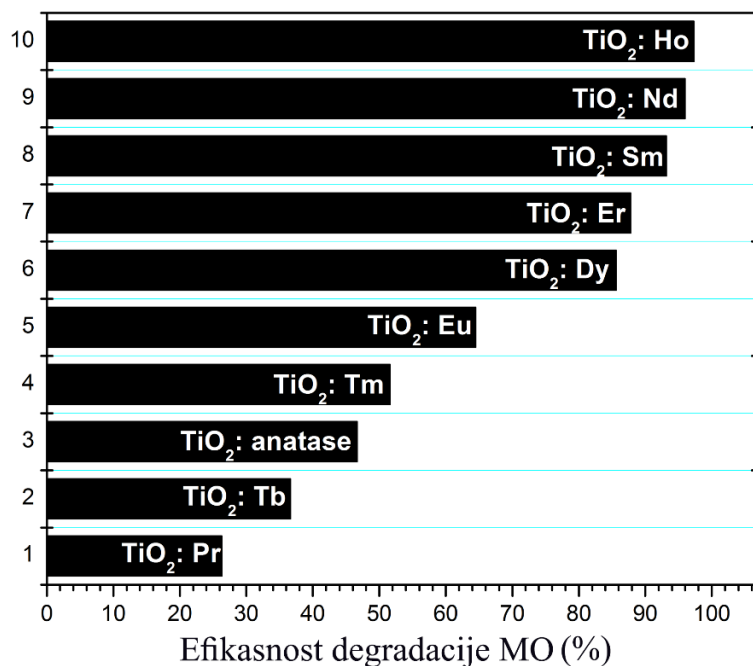


Slika 43. Promena koncentracije rastvora organske boje metil-oranž tokom 4 sata osvetljavanja disperzije MO/ $\text{TiO}_2:\text{RE}$ (RE=Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) sa konstantnom koncentracijom jona RE^{3+} od 1 at.%.

Procenat efikasnosti fotokatalitičkog postupka razgradnje boje MO iz vodenog rastvora u prisustvu čestica TiO₂ moguće je izračunati primenom jednačine:

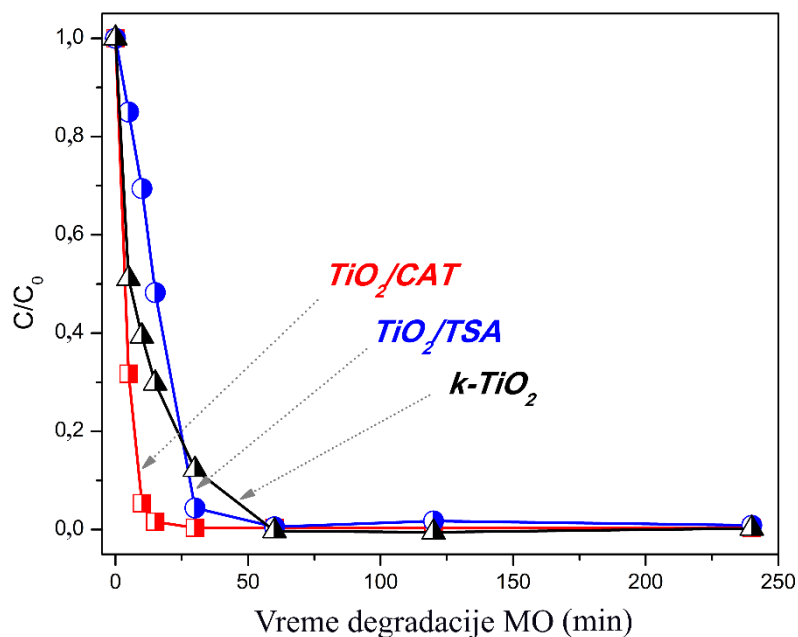
$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

gde η predstavlja efikasnost degradacije organske boje (izražena u %), C_0 polaznu koncentraciju rastvora boje MO i C koncentraciju boje nakon određenog vremena odvijanja fotokatalitičkog procesa razgradnje. Rezultati fotokatalitičke degradacije organske boje metil-oranž nakon 4 sata osvetljavanja disperzije MO/TiO₂:RE (RE=Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) sa konstantnom koncentracijom RE³⁺ jona od 1 at.%. prikazani su na *Slici 44*. Ovi rezultati pokazuju da ugradnja jona RE³⁺ u matricu TiO₂ može imati pozitivan efekat na fotokatalitičku aktivnost anatasnog TiO₂. Uzorak TiO₂ dopiran sa 1 at.% Ho pokazuje najbolju efikasnost degradacije boje MO (97,3% nakon 4 h), u poređenju sa ostalim uzorcima TiO₂:RE. Razlozi se mogu pripisati sledećim sinergijskim efektima: stabilnost anatasne faze, smanjenje veličine kristalita, relativno velika specifična površina čestica, značajno poboljšanje razdvajanja fotogenerisanih naelektrisanja e⁻/h⁺ i efikasna apsorpcija vidljive svetlosti od strane jona retke zemlje.



Slika 44. Fotokatalitička degradacija organske boje metil-oranž nakon 4 sata osvetljavanja disperzije MO/TiO₂:RE (RE=Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) sa konstantnom koncentracijom jona RE³⁺ od 1 at.%.

Fotokatalitička efikasnost nanoprahova TiO_2 dobijenih koloidnom sintezom i površinski modifikovanih kateholom i tiosalicilnom kiselinom, predstavljena je na *Slici 45*. Funkcija $C/C_0=f(t)$ za sve ispitivane uzorke pokazuje eksponencijalnu zavisnost u vremenskom intervalu praćenja procesa degradacije boje. Kao što je već pomenuto nemodifikovan TiO_2 dobijen koloidnom sintezom pokazuje odličnu fotokatalitičku efikasnost, što proističe iz činjenice da se organska boja MO degradirala nakon samo 60 minuta. Ovaj rezultat je posledica velike specifične površine čestica TiO_2 i prisustva mešoviti anatasnih i brukitnih kristalnih struktura koje značajno poboljšavaju razdvajanje fotogenerisanih naelektrisanja e^-/h^+ . Međutim, efikasna apsorpcija vidljive svetlosti usled površinske modifikacije TiO_2 organskim ligandima, kateholom i tiosalicilnom kiselinom, dodatno poboljšava fotokatalitička svojstva TiO_2 . Za uzorak TiO_2/CAT funkcija $C/C_0=f(t)$ pokazuje da nakon 30 minuta vrednost C/C_0 teži nuli što ukazuje da je proces degradacije boje MO završen. Ovim eksperimentima potvrđeno je da se uzorci koji bolje apsorbuju zračenje u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra odlikuju boljom fotokatalitičkom efikasnošću.



Slika 45. Promena koncentracije rastvora metil-oranž (5 mg/l) tokom 4 sata osvetljavanja u prisustvu nanoprahova: $k\text{-TiO}_2$, $k\text{-TiO}_2/\text{CAT}$ i $k\text{-TiO}_2/\text{TSA}$.

Literaturni podaci pokazali su da optička svojstva luminescentnih materijala u velikoj meri zavise od elektronske strukture i koncentracije jona dopanta [12, 203]. Na *Slici 46* prikazani su fotoluminescentni ekscitacioni i emisioni spektri nanoprahova TiO_2 dopiranih

jonima RE³⁺ (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) pri konstantnoj koncentraciji od 1 at.% i energetski dijagrami svih ispitivanih retkih zemalja sa odgovarajućim prelazima iz pobuđenog u osnovno elektronsko stanje, koji su detektovani u emisionim spektrima.

Ekscitacioni spektar uzorka TiO₂:Pr je izmeren u spektralnoj oblasti 260–460 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 493 nm. U ekscitacionom spektru se mogu zapaziti dve široke trake na talasnim dužinama 325 nm i 447 nm. Talasna dužina ekscitacije od 447 nm je korišćena za dobijanje emisionog spektra u oblasti 475–780 nm. Iako su dobijeni široki maksimumi u emisionom spektru može se identifikovati nekoliko prelaza koji se javljaju na talasnim dužinama 493 nm, 536 nm, 620 nm i 650 nm. Ovi prelazi odgovaraju karakterističnim prelazima jona Pr³⁺: ³P₀ → ³H₄ (493 nm), ³P₁ → ³H₄ (536 nm), ³P₀ → ³H₆ (620 nm) i ³P₀ → ³F₂ (650 nm). Prelaz ¹D₂ → ³H₄ nije detektovan u emisionom spektru, ukazujući na veliku koncentraciju jona Pr³⁺ u matrici usled čega dolazi do kros-relaksacije između susednih jona prazeodijuma [204].

Ekscitacioni spektar uzorka TiO₂:Nd je izmeren u spektralnoj oblasti 500–850 nm na temperaturi od 77 K i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 912 nm. Pokazano je da se javljaju karakteristične trake koje se pripisuju prelazima Nd³⁺ sa osnovnog ⁴I_{9/2} na pobuđene energetske nivoe: ⁴G_{7/2}, ²G_{9/2} (530 nm), ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2} (588 nm), ⁴F_{9/2} (684 nm), ⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2} (750 nm), ⁴F_{5/2}, ²H_{9/2} (806 nm), ⁴F_{3/2} (880 nm). Intenzivna emisija svetlosti koja potiče od jona Nd³⁺ dobijena je u infracrvenom spektralnom regionu iznad 850 nm. Tri karakteristične emisione trake jona Nd³⁺ javljaju se pri konstantnoj talasnoj dužini ekscitacije od 752 nm i mogu se pripisati sledećim prelazima: ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2} (916 nm) i ⁴F_{3/2} → ⁴I_{11/2} (1095 nm) i ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} (1385 nm). Dobijeni prelazi se dobro slažu sa ranije prijavljenim literaturnim podacima za emisiju jona Nd³⁺ u matrici anatas TiO₂ [143, 144, 205]. Položaj i oblik emisione trake na 1095 nm sugerise da su se joni Nd³⁺ ugradili u kristalnu rešetku anatas TiO₂ bez izdvajanja drugih jedinjenja neodijuma (npr. neodijum-oksidi ili neodijum titanatnih struktura) [144].

Ekscitacioni spektar uzorka TiO₂:Sm je izmeren u spektralnoj oblasti 310–550 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 585 nm. Intenzivna široka traka u spektralnoj oblasti ispod 400 nm sa maksimumom na 365 nm je karakteristična za jon Sm³⁺ u matrici TiO₂, koja potiče od prenosa naelektrisanja sa kiseonika na jon samarijuma [126, 137, 144, 147]. Ekscitacione trake manjeg intenziteta na talasnim dužinama 411 nm i 476 nm mogu se pripisati prelazima sa osnovnog nivoa ⁶H_{5/2} na pobuđeni nivo ⁶G_{7/2} ili ⁶P_{5/2} i ⁴I_{13/2}, redom [126, 144]. Emisioni spektar uzorka TiO₂:Sm je dobijen na sobnoj temperaturi u spektralnoj oblasti od 400–700 nm, pri talasnoj dužini ekscitacije od 365 nm u oblasti u kojoj se dešava

prenos naelektrisanja. Dobijena je emisija svetlosti koja potiče od jona Sm^{3+} u crveno-narandžastoj oblasti elektromagnetnog spektra, a koja se sastoji od tri karakteristične emisione trake na 583 nm, 612 nm i 662 nm koje odgovaraju prelazima ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2$ i $9/2$, redom). Prelaz ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ($\Delta J = 0$) je magnetno-dipolnog karaktera, dok je prelaz ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ kombinovano magnetno-dipolni i električno-dipolni, a prelaz ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ima dominantni električno-dipolni karakter i njegov intenzitet je vrlo osetljiv na lokalnu simetriju u okolini jona Sm^{3+} . Prema Laporte-ovom pravilu kada se jon retke zemlje ugradi u matricu na centrosimetrično mesto mogući su jedino magnetno-dipolni prelazi. Sa ovim u vezi, najintenzivnija emisiona traka na talasnoj dužini 612 nm koja je posledica električno-dipolnog prelaza ukazuje na prisustvo defekata na površini čestica TiO_2 . Takođe, iste spektralne karakteristike samo manjeg intenziteta su dobijene pri talasnoj dužini ekscitacije od 411 nm, pri kojoj se pobuđuje direktno jon Sm^{3+} . Intenzitet emisije jona Sm^{3+} u slučaju direktnog pobuđivanja ovog jona može se povećati ukoliko se kao senziteri dodaju joni srebra, što je potvrđeno kod TiO_2 nanofilmova [206].

Najniži pobuđen nivo jona Eu^{3+} sa kojeg se javlja emisija svetlosti je nedegenerisan singletni nivo (${}^5\text{D}_0, J = 0$). Promene u lokalnoj simetriji posmatranog jona i jačini kristalnog polja ne utiču na magnetno-dipolni prelaz sa ovog nivoa na energetski nivo ${}^7\text{F}_1$, dok izuzetan uticaj imaju na električno-dipolni prelaz ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ [207]. Ove činjenice znatno olakšavaju interpretaciju emisionih spektara, stoga se u fotoluminescentnoj spektroskopiji jon europijuma ugrđen u različite matrice smatra probnim luminescentnim jonom [208–211]. Ekscitacioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ je izmeren u spektralnoj oblasti 350–570 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 613 nm. Pokazano je da se dopiranjem anatas TiO_2 jonima europijuma javljaju četiri karakteristične ekscitacione trake, koje se pripisuju prelazima Eu^{3+} sa osnovnog ${}^7\text{F}_0$ na pobuđene energetske nivoe: ${}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^5\text{D}_3$ (414 nm), ${}^5\text{D}_2$ (464 nm) i ${}^5\text{D}_1$ (532 nm). Emisioni spektar jona europijuma karakteriše pojava sedam emisionih traka sa energetskog nivoa ${}^5\text{D}_0$ na nivoe: ${}^7\text{F}_J$ ($J=0-6$). Emisioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ dobijen pri konstantnoj talasnoj dužini ekscitacije od 394 nm na sobnoj temperaturi je snimljen u spektralnoj oblasti 450–780 nm. U ovim uslovima merenja i u posmatranom spektralnom regionu, emisija svetlosti koja potiče od jona europijuma u matrici anatas TiO_2 sastoji se od pet emisionih traka koje se javljaju na talasnim dužinama 578 nm, 592 nm, 613 nm, 651 nm i 701 nm, a pripisuju se prelazima sa nivoa ${}^5\text{D}_0$ na ${}^7\text{F}_J$ ($J=0-4$, redom). Slaba emisija zračenja koja se može zapaziti na talasnoj dužini 540 nm predstavlja emisiju sa višeg pobuđenog nivoa ${}^5\text{D}_1$. Položaji i relativni intenziteti dobijenih emisija u saglasnosti su sa obimnim literaturnim

podacima [95, 126, 127, 137, 146, 154–156, 212–214]. Pomoću nisko temperaturnih fotoluminescentnih merenja identifikovana su tri moguće pozicije jona Eu^{3+} u anatasnoj kristalnoj rešetki TiO_2 [126–128]. Jedna od njih je nisko simetrična C_1 pozicija blizu površine nanočestice i defekata koja se manifestuje širokim linijama u emisionom spektru; druge dve pozicije se odlikuju oštrim pikovima u emisionom i eksitacionom spektru i pripisuju se pozicijama manje simetrije (u odnosu na početnu D_{2d}) koje se nalaze unutar anatasne rešetke D_2 i C_{2v} , kada joni Eu^{3+} zauzimaju poziciju jona Ti^{4+} ili intersticijalno mesto u kristalnoj rešetki TiO_2 , redom. Pojava karakterističnih traka u emisionom i ekscitacionom spektru potvrđuje da su joni Eu^{3+} uspešno ugrađeni u rešetku anatas TiO_2 .

Neki literaturni podaci navode da jon Tb^{3+} u matrici TiO_2 nema ili ima veoma slabu emisiju, što se može pripisati neusklađenosti nivoa Tb^{3+} sa kojeg se dešava emisija zračenja i energetskog pocepa TiO_2 [112, 126, 137, 213]. Međutim, za uzorak $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ dobijen sol-gel sintezom detektovane su karakteristične trake u ekscitacionom i emisionom spektru, što je prikazano na **Slici 46**. Ekscitacioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ je izmeren u spektralnoj oblasti 300–500 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 545 nm. Široka traka u spektralnoj oblasti ispod 350 nm potiče od prenosa naelektrisanja sa kiseonika na jon terbijuma. Eksitacione trake koje potiču od jona terbijuma pripisuju se prelazima sa osnovnog nivoa jona Tb^{3+} (7F_6) na pobuđene nivoe 5D_4 (484 nm), 5D_2 (368 nm) i 5D_3 (377 nm). Emisioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ je dobijen na sobnoj temperaturi u spektralnoj oblasti od 510–780 nm, pri talasnoj dužini ekscitacije od 484 nm. Emisija zračenja koja potiče od jona Tb^{3+} sastoji se od tri karakteristične emisije trake na 546 nm, 585 nm i 622 nm koje odgovaraju prelazima $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ i $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, redom. Najintenzivnija je zelena emisiona traka na talasnoj dužini 546 nm. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa ranije prijavljenim literaturnim podacima [10, 112, 137, 213].

Ekscitacioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Dy}$ je izmeren u spektralnoj oblasti 300–500 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 577 nm. U dobijenom spektru detektovane su ekscitacione trake koje se pripisuju jonima Dy^{3+} i odgovaraju prelazima sa osnovnog nivoa jona Dy^{3+} na pobuđene nivoe $^4K_{17/2}$ (391 nm), $^4G_{11/2}$ (425 nm), $^4I_{15/2}$ (452 nm) i $^4F_{9/2}$ (472 nm). Emisioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Dy}$ je dobijen na sobnoj temperaturi u spektralnoj oblasti od 460–700 nm, pri talasnoj dužini ekscitacije od 425 nm. Emisija traka u plavoj spektralnoj oblasti na 483 nm odgovara magnetno-dipolnom prelazu $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, dok se dominantna emisija traka može zapaziti u žutom spektralnom regionu na 580 nm, što odgovara električno-dipolnom prelazu $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$. Takođe, detektovana je emisija svetlosti

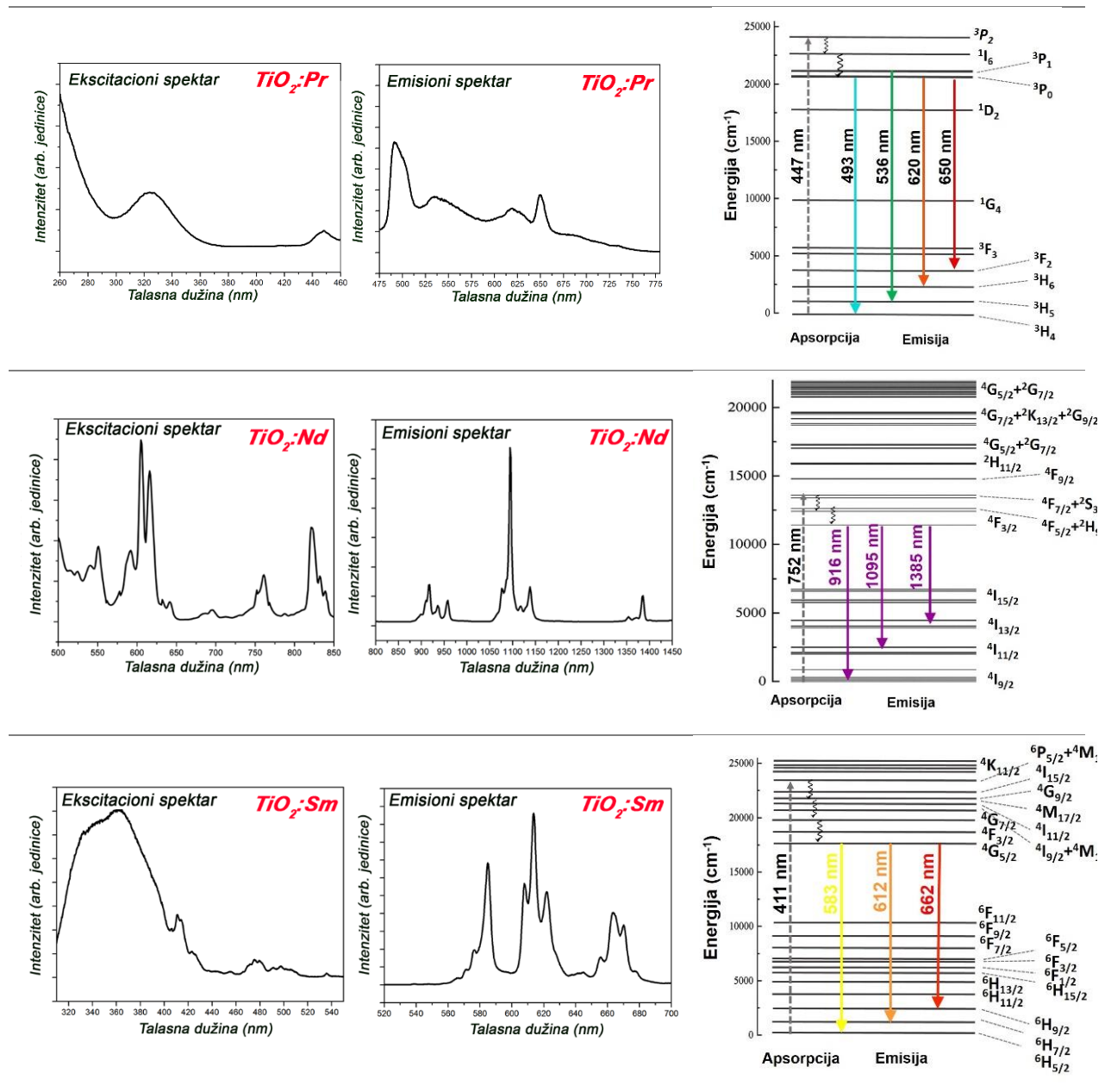
slabog intenziteta u crvenom spektralnom regionu na 674 nm koja odgovara prelazu ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$. Intenzivna emisija svetlosti na 580 nm koja je posledica električno-dipolnog prelaza ukazuje na prisustvo defekata na površini čestica TiO_2 . Ranije dobijeni literaturni podaci ne predviđaju emisiju jona Dy^{3+} ugrađenog u anatasnu kristalnu rešetku TiO_2 [215]. Međutim, ovaj rezultat pokazuje da se nanoprahovi TiO_2 anatasne kristalne strukture ipak mogu koristiti kao matrica za ostvarivanje optičkih svojstava jona Dy^{3+} . Posebno je važno pomenuti da ovaj materijal može imati potencijalnu primenu u industrijskoj proizvodnji LED osvetljenja, jer odnos žute i plave emisije ima važnu ulogu u dobijanju bele svetlosti [216].

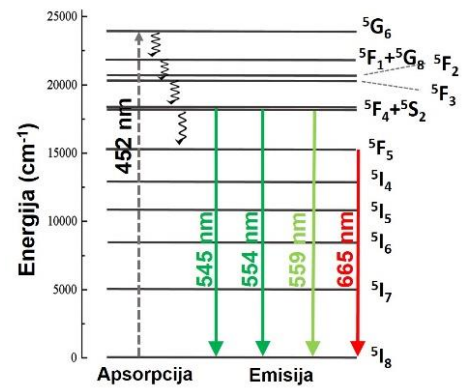
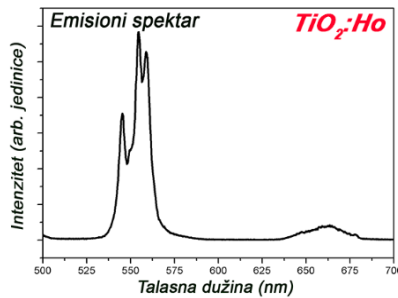
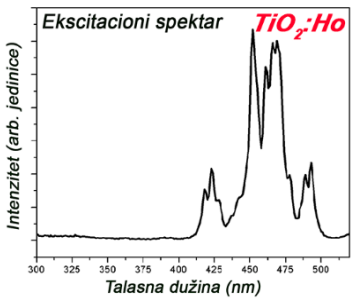
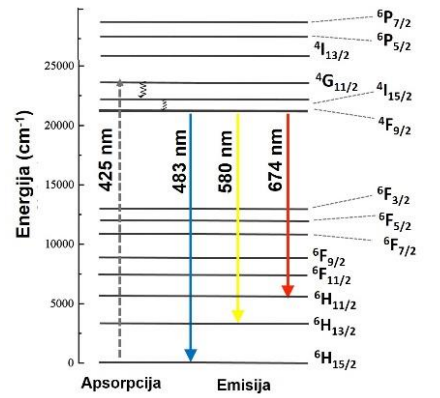
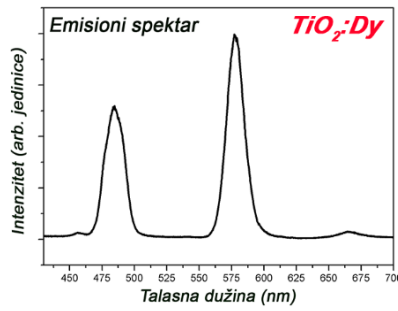
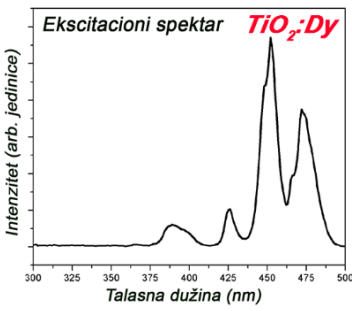
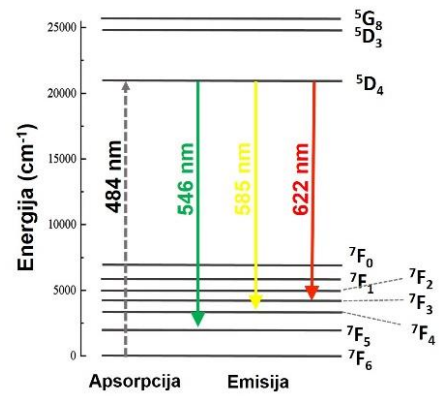
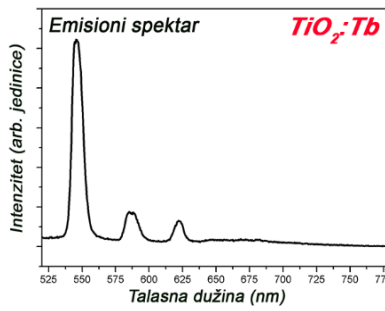
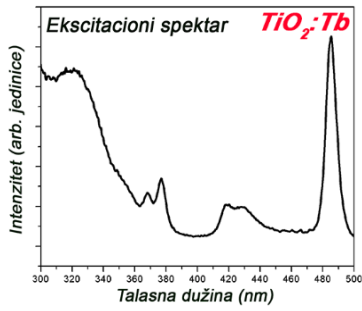
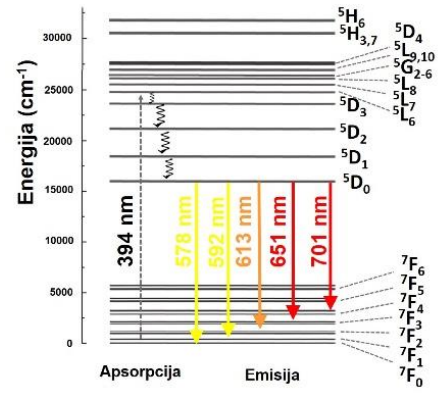
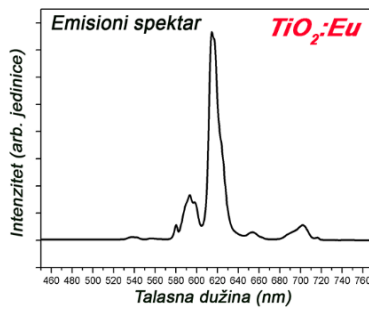
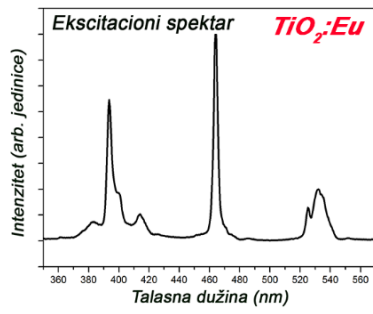
Ekscitacioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Ho}$ je izmeren u spektralnoj oblasti 300–520 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 554 nm. U dobijenom spektru se vide ekscitacione trake na talasnim dužinama 422 nm, 452 nm, 468 nm i 493 nm koje odgovaraju prelazima ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_5$, ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6$, ${}^5I_8 \rightarrow {}^3K_8/{}^5F_2$ i ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$, redom. Emisioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Ho}$ je dobijen na sobnoj temperaturi u spektralnoj oblasti 500–700 nm, pri talasnoj dužini ekscitacije od 452 nm. Emisioni spektar pokazuje intenzivne emisije na 545 nm, 554 nm i 559 nm koje odgovaraju prelazima iz ${}^5F_4/{}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$, kao i jednu široku emisionu traku slabijeg intenziteta na 665 nm koja odgovara prelazu ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$. Dobijeni su karakteristični prelazi za jon holmijuma čime se potvrđuje njegova ugradnja u anatasnu kristalnu strukturu TiO_2 . U literaturi su dobijene iste emisione trake za uzorak $\text{TiO}_2:\text{Ho}$ koji je kodopiran jonima iterbijuma (Yb^{3+}) pri konstantnoj dužini ekscitacije od 980 nm koja odgovara apsorpciji jona Yb^{3+} , čime je potvrđeno dobijanje luminescencije mehanizmom up-konverzije [157].

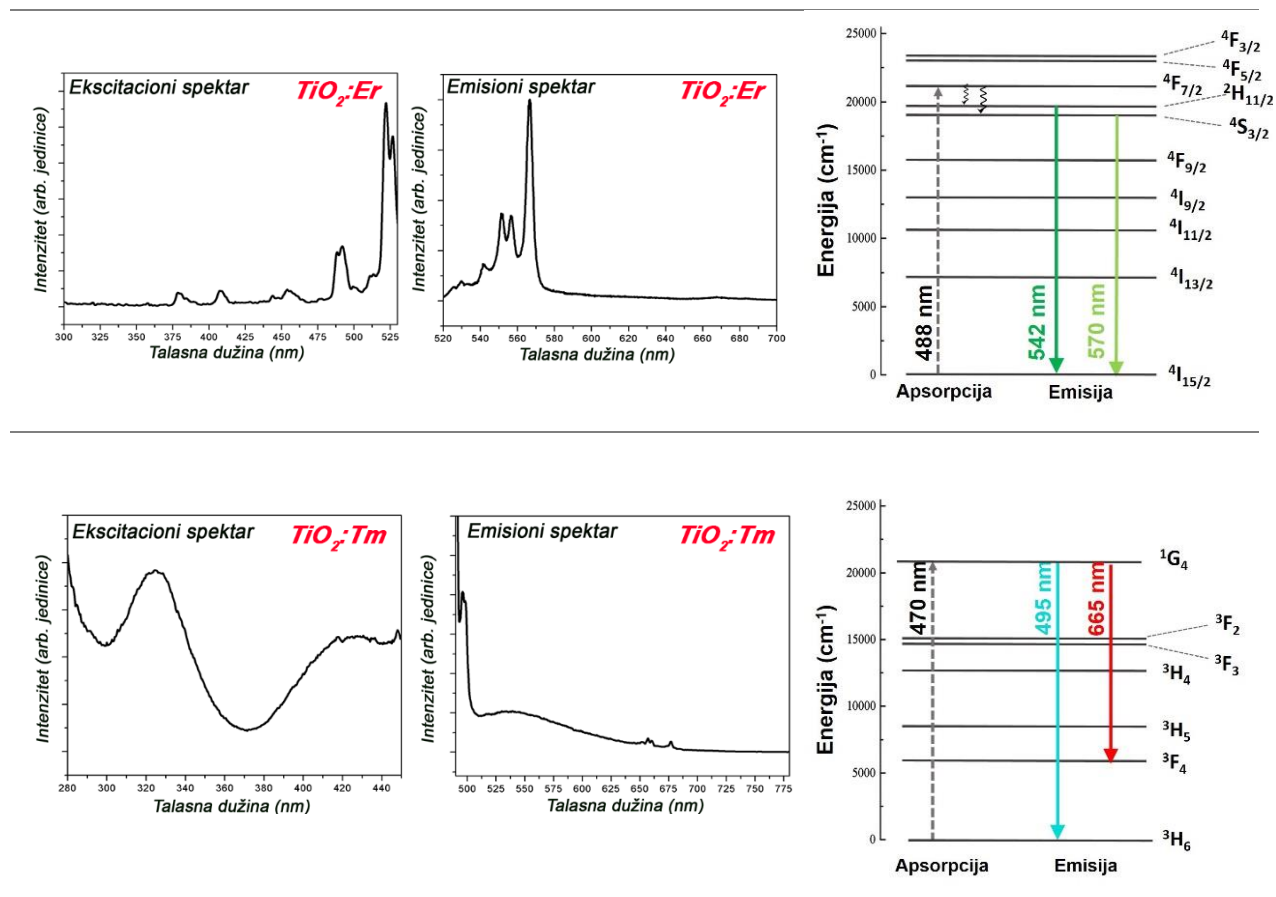
Ekscitacioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Er}$ je izmeren u spektralnoj oblasti 300–530 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 565 nm. U dobijenom spektru se vide ekscitacione trake malog intenziteta na talasnim dužinama 378 nm, 410 nm i 453 nm koje odgovaraju prelazima sa osnovnog nivoa ${}^4I_{15/2}$ na pobuđene energetske nivoe ${}^4G_{11/2}$, ${}^2H_{9/2}$, i ${}^4F_{5/2}$, redom. Intenzivne ekscitacione trake se javljaju na talasnim dužinama 488 nm i 525 nm i odgovaraju prelazima ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ i ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, redom. Za snimanje emisionog spektra uzorka $\text{TiO}_2:\text{Er}$ na sobnoj temperaturi u spektralnoj oblasti 520–700 nm korišćena je konstantna talasna dužina ekscitacije od 488 nm. Široke emisije u oblasti 540–575 nm se javljaju usled prelaza ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ i ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, što je u saglasnosti sa ranije dobijenim literaturnim podacima [146, 215].

Ekscitacioni spektar uzorka $\text{TiO}_2:\text{Tm}$ je izmeren u spektralnoj oblasti 280–460 nm na sobnoj temperaturi i pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 495 nm. Dobijeni ekscitacioni spektar je slabog intenziteta, ali mogu se zapaziti pikovi koji najverovatnije potiču od defekata.

U cilju pobuđivanja direktno jona Tm^{3+} korišćena je talasna dužina ekscitacije od 470 nm. Emisioni spektar uzorka $TiO_2:Tm$ snimljen je na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu 490–780 nm. U dobijenom spektru se može zapaziti rame emisione trake na 495 nm koja potiče od prelaza $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ i emisione trake veoma slabog intenziteta u oblasti talasnih dužina 650–680 nm koje se mogu pripisati prelazu $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$. Ovaj rezultat pokazuje da se jon Tm^{3+} može uspešno ugraditi u anatasnu kristalnu rešetku TiO_2 .





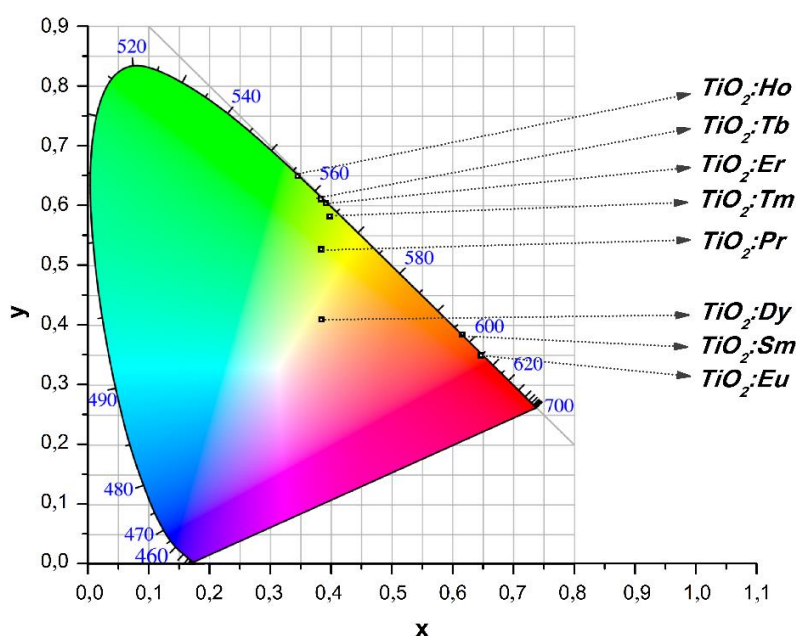


Slika 46. Fotoluminescentni ekscitacioni i emisioni spektri nanoprahova TiO_2 dopiranih jonima RE^{3+} (Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Ho, Er i Tm) i energetski dijagram odgovarajućih prelaza iz pobuđenog u osnovno elektronsko stanje.

U ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je CIE dijagram boja (eng. Commission International de L' Eclairage) za precizno određivanje boja koju emituju ispitivani uzorci $\text{TiO}_2:\text{RE}$ ($\text{RE}=\text{Pr}$, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er i Tm). Dijagrami boja se koriste kako bi se sistematično klasifikovale boje celokupnog spektra, bez uticaja subjektivne percepcije boje. Na taj način konstruiše se tačka u 1931 CIE color space dijagramu definisana sa dve vrednosti x i y [217]. U **Tabeli 15**. dat je uporedni prikaz subjektivne percepcije boje i CIE koordinata x i y , dobijenih pri navedenim talasnim dužinama pobuđivanja za uzorke $\text{TiO}_2:\text{RE}$. Izračunate vrednosti CIE koordinata x i y korišćene su za dobijanje određene tačke na dvodimenzionalnom dijagramu za svaki ispitivani uzorak, što je prikazano na **Slici 48**.

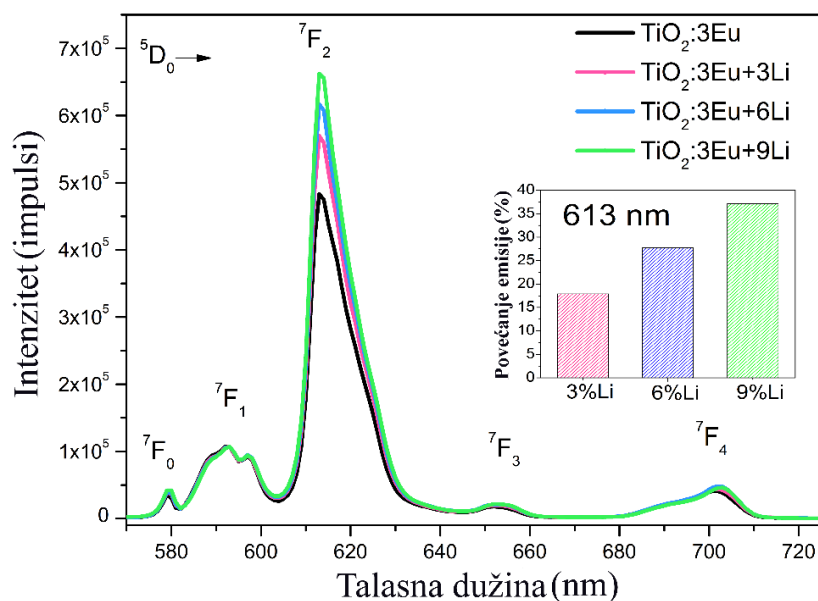
Tabela 15. Uporedni prikaz subjektivne percepcije boje i CIE koordinata dobijenih pri navedenim talasnim dužinama pobuđivanja za TiO₂:RE (RE=Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er i Tm).

<i>Uzorak</i>	<i>λ_{exc} (nm)</i>	<i>x CIE koordinata</i>	<i>y CIE koordinata</i>	<i>Boja emitovane svetlosti</i>
TiO ₂ :Pr	447	0,3835	0,5266	Žuto-zelena
TiO ₂ :Sm	365	0,6157	0,3838	Crvenkasto-narandžasta
TiO ₂ :Eu	394	0,6463	0,3489	Crvena
TiO ₂ :Tb	545	0,3829	0,6106	Žuto-zelena
TiO ₂ :Dy	425	0,3841	0,4091	Žućkasto-bela
TiO ₂ :Ho	452	0,3451	0,6493	Žućkasto-zelena
TiO ₂ :Er	488	0,3916	0,6038	Žuto-zelena
TiO ₂ :Tm	470	0,3975	0,5816	Žuto-zelena



Slika 47. CIE dijagram nanoprahova TiO₂:RE (Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er i Tm).

Snimanjem fotoluminescentnih spektara, ispitan je efekat kodopiranja nanoprahova TiO₂:3at.%Eu različitim koncentracijama jona Li⁺ (3, 6, 9 at.%). Emisioni spektri ispitivanih uzoraka snimani su na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu 575–725 nm pri talasnoj dužini ekscitacije od 393 nm i prikazani su na **Slici 48**. U dobijenim spektrima mogu se detektovati karakteristični emisioni prelazi koji potiču od spinski zabranjenih *f-f* prelaza jona Eu³⁺. Svi spektri pokazuju pet karakterističnih emisionih traka u vidljivoj oblasti na talasnim dužinama 580 nm, 593 nm, 613 nm, 653 nm i 702 nm koje odgovaraju prelazima ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0–4), redom.



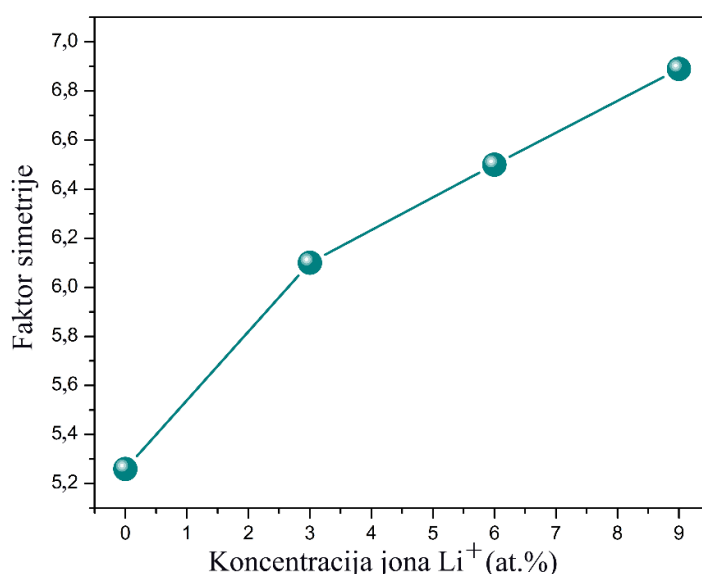
Slika 48. Emisioni spektri uzoraka $\text{TiO}_2:3\text{at.}\% \text{Eu}$ kodopirani jonima Li^+ (0, 3, 6, 9 at.%). Dodatak na slici prikazuje povećanje intenziteta emisione trake na 613 nm sa promenom koncentracije jona Li^+ .

XRD i TEM analize su pokazale da se uvođenjem jona Li^+ u matricu $\text{TiO}_2:3\text{at.}\% \text{Eu}$ poboljšava kristaliničnost uzorka, što utiče i na primećene karakteristične trake u emisionom spektru. Poznato je da na intenzitet emisione trake magnetno-dipolnog prelaza $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ne utiče promena lokalne simetrije u okolini jona Eu^{3+} , stoga su sve emisione trake normalizovane na ovaj prelaz. Najintenzivnija emisija svetlosti se javlja na 613 nm i odgovara električno-dipolnom prelazu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ na koji u velikoj meri utiče kristalno polje okružujućih jona. Kao što je bilo očekivano, položaji glavnih emisionih traka ostaju konstantni i posle dodatka jona Li^+ . Međutim, ugradnjom jona Li^+ u matricu $\text{TiO}_2:3\text{at.}\% \text{Eu}$, dolazi do narušavanja lokalne simetrije oko jona Eu^{3+} što ima za posledicu povećanje intenziteta emisione trake koja odgovara prelazu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ za 37,5% u slučaju uzorka koji sadrži 9 at.% jona litijuma (**Slika 49**). Ovo pojačanje emisije usled uvođenja jona Li^+ u kristalnu rešetku TiO_2 se javlja iz više razloga:

- dolazi do narušavanja simetrije kristalnog polja u okolini jona Eu^{3+} , što dovodi do povećanja verovatnoće električno-dipolnih prelaza. Narušena simetrija kristalnog polja se potvrđuje povećanjem faktora asimetrije (R) sa porastom koncentracije jona Li^+ u uzorku. Odnos intenziteta emisije između prelaza $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, se često posmatra kao stepen narušavanja lokalne simetrije oko jona europijuma ugrađenog u rešetku TiO_2 . Dobijene vrednosti faktora asimetrije (R), $R=I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ karakteristične

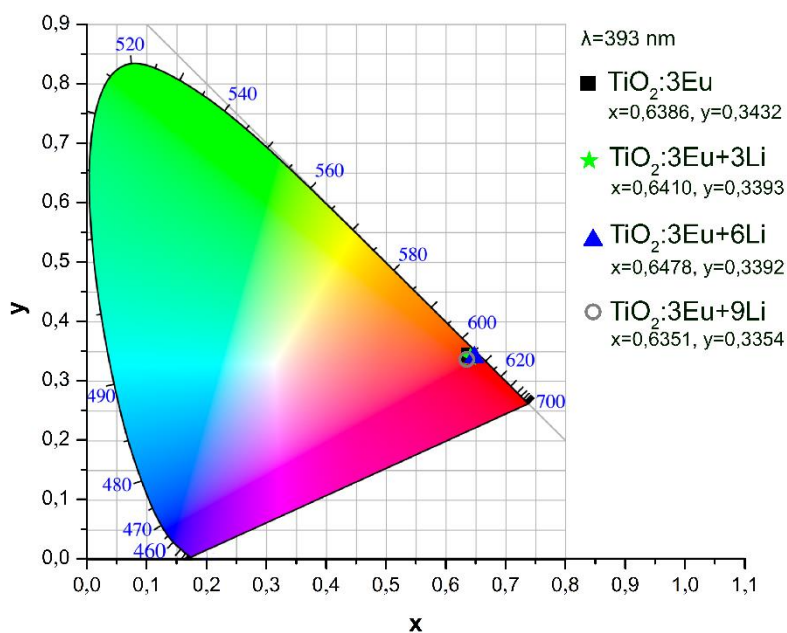
emisije jona Eu^{3+} na 613 nm za uzorke $\text{TiO}_2:3\text{at.}\%\text{Eu}$ kodopiranih sa različitim koncentracijama jona Li^+ (3, 6, 9 at.%) prikazane su na *Slici 49*.

- dolazi do smanjenja zapremine jedinične ćelije anatasnog TiO_2 (*Tabela 14.*), usled čega se javlja povećana interakcija kristalnog polja sa jonima Eu^{3+} što pojačava njegovu emisiju. Ovaj efekat je indirektan dokaz hipoteze da je povećanje energije zabranjene zone TiO_2 prouzrokovano povećanom interakcijom kristalnog polja.
- Dolazi do poboljšanja kristalizacije i formiranja većih nanočestica, kao što je potvrđeno XRD i TEM analizom.



Slika 49. Faktor asimetrije karakteristične emisije jona Eu^{3+} na 613 nm dobijen za uzorke $\text{TiO}_2:3\text{at.}\%\text{Eu}$ sa različitim koncentracijama jona Li^+ (0, 3, 6, 9 at.%).

Na *Slici 50.* prikazan je CIE dijagram dobijen na osnovu emisionih spektra, pri ekscitaciji od 393 nm. Sa CIE dijagrama se uočava da ne dolazi do razdvajanja boja emisije usled kodopiranja uzorka $\text{TiO}_2:3\text{at}\%\text{Eu}$ jonima litijuma. Dobijena emisija svetlosti nalazi se u crvenoj spektralnoj oblasti.



Slika 50. CIE dijagram uzoraka $\text{TiO}_2:3\text{at.}\%\text{Eu}$ sa koncentracijama jona Li^+ od 0, 3, 6 i 9 at.%.

Intenzitet električno-dipolnih prelaza i magnetno-dipolnih prelaza lantanoida se može analizirati korišćenjem Judd-Ofelt-ove teorije [218, 219], koja nam pruža informacije o jačini oscilacija optičkih prelaza i svojstvima kao što su vreme života (τ), verovatnoća prelaza (A) i kvantna efikasnost emisije (η). Iako su $4f$ orbitale retkih zemalja zaštićene od dejstva kristalnog polja spoljašnjim $5s$, $5p$ i $6s$ orbitalama postoje izuzeci $f \leftrightarrow f$ prelaza kada je intenzitet emisije osetljiv na male promene u lokalnoj simetriji u okolini jona RE^{3+} . Tada zabranjeni električno-dipolni prelazi između stanja sa istom multipletnošću, tačnije između podnivoa u okviru $4f$ ljuske kod retkih zemalja postaju delimično dozvoljeni, što se ogleda u pojavi emisionih traka sa velikim intenzitetom čak i u slučaju malog odstupanja od lokalne simetrije.

Veoma je teško eksperimentalno odrediti apsolutni intenzitet emisije. Kako bi izračunali snagu električno-dipolnih prelaza ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_\lambda$ ($\lambda=2, 4, 6$) potrebno je odrediti Judd-Ofelt-ove parametre (Ω_λ) koji određuju prirodu kristalnog polja koje deluje na jon retke zemlje, izračunavanjem površine ispod emisione trake datog prelaza ukoliko je poznata koncentracija jona dopanta i indeks prelamanja TiO_2 . Parametar Ω_2 zavisi od faktora asimetričnosti i stepena kovalentnosti veze između jona retke zemlje i jona titana. Literaturni podaci su pokazali da vrednost parametra Ω_2 raste sa porastom stepena kovalentnosti i asimetrije [220, 221]. Parametar Ω_4 zavisi od viskoznosti i fleksibilnosti materijala u koji se ugrađuje jon retke zemlje.

Uticaj kristalnog polja na jon Eu^{3+} i interpretacija Judd-Ofelt-ove analize u proceni kvantne efikasnosti detaljno je objašnjena u literaturi [222, 223]. Najniži pobuđeni nivo jona Eu^{3+} sa kojeg se javlja emisija zračenja je nedegenerisan singletni nivo ($^5\text{D}_0, J = 0$). Promene u lokalnoj simetriji posmatranog jona i jačini kristalnog polja ne utiču na magnetno-dipolni prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, dok izuzetan uticaj imaju na električno-dipolni prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Stoga magnetno-dipolni prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ može predstavljati referentni prelaz čiji je intenzitet konstantan i nezavisan od matrice u koju se ugrađuje jon Eu^{3+} i iznosi $I_{\text{MD}} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2 = 9,6 \times 10^{-6} \text{ Debye}^2$.

Za određivanje parametara Ω_λ (*jednačina (7)*) potrebno je iz emisionog spektra izračunati površinu ispod pika koji odgovara električno-dipolnom prelazu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ ($\int I_\lambda(\nu) d\nu$), kao i površinu ispod pika koji odgovara magnetno-dipolnom prelazu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, ($\int I_1(\nu_1) d\nu$). Zatim se određuje intenzitet prinudnih električno-dipolnih prelaza (I_{ED}) koristećenjem *jednačine (8)*. Judd-Ofelt-ovi parametri se koriste i za izračunavanje verovatnoće radijativnih prelaza (A_{R}) svih pobuđenih stanja (*jednačina (9)*). Verovatnoća neradijativnih prelaza (A_{NR}) se izračunava korišćenjem *jednačine (10)*, ukoliko su poznate vrednosti verovatnoće radijativnih prelaza i vreme života pobuđenog stanja koje se određuje eksperimentalnim putem. Konačno, kvantna efikasnost emisije koja predstavlja odnos između broja fotona emitovanih od strane jona Eu^{3+} i onih koji su apsorbovani od strane jona Eu^{3+} , izračunava se korišćenjem *jednačine (11)*.

$$\Omega_\lambda = \frac{I_{\text{MD}} \nu_1^3}{e^2 \nu_\lambda^3} \frac{9n^3}{n(n^2+2)^2 |\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle|^2} \frac{\int I_\lambda(\nu) d\nu}{\int I_1(\nu) d\nu} \quad (7)$$

$$I_{\text{ED}} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle|^2 \quad (8)$$

$$A_{\text{R}} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{2} \right)^2 I_{\text{ED}} + n^2 I_{\text{MD}} \right] \quad (9)$$

$$A_{\text{NR}} = \frac{1}{t} - A_{\text{NR}} \quad (10)$$

$$\eta = \frac{A_{\text{R}}}{A_{\text{R}} + A_{\text{NR}}} \quad (11)$$

gde ν_1 predstavlja srednji talasni broj $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ prelaza, ν_λ srednji talasni broj $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_\lambda$ prelaza, $\nu_\lambda = (\int \nu I(\nu) d\nu / \int I(\nu) d\nu)$, ν srednja energija prelaza, n indeks prelamanja,

$\frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$ Lorencov korekcionni faktor emisionog spektra, $(2J'+1)$ degeneracija pobuđenog stanja, a $|\langle \Psi^J || U^{\lambda} || \Psi^{J'} \rangle|^2$ dvostruko redukovani matrični elementi koji opisuju međuelektronsku interakciju. Tabelarni prikaz vrednosti matričnih elemenata za LS spregu koja je karakteristična za retke zemlje zbog malog radijusa $4f$ orbitala je data u knjizi [224]. Ove vrednosti ne zavise od matrice u koju se ugrađuje jon retke zemlje.

U cilju određivanja kvantne efikasnosti emisije primenom Judd-Ofelt-ove analize neophodno je da se osim emisionih merenja eksperimentalno odredi vreme života pobuđenog stanja za uzorke $\text{TiO}_2:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$ kodopirane različitim koncentracijama jona Li^+ (0,3,6 i 9 at.%). Judd-Ofelt-ovi parametri (Ω_2 i Ω_4), verovatnoća radijativnih (A_R) i neradijativnih (A_{NR}) prelaza, vreme života pobuđenog stanja (τ), kvantna efikasnost emisije (η) i faktor asimetrije (R) u uzorcima $\text{TiO}_2:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$ kodopiranih različitim koncentracijama jona Li^+ (3,6 i 9 at.%) su određeni na osnovu **jednačina (7)–(11)** i prikazani u **Tabeli 16**.

Tabela 16. Judd-Ofelt-ovi parametri, verovatnoće radijativnih i neradijativnih prelaza, vreme života pobuđenog stanja, kvantna efikasnost emisije i faktor asimetrije za uzorke $\text{TiO}_2:3\text{at.}\% \text{Eu}$ sa različitim koncentracijama jona Li^+ (0,3,6 i 9 at.%).

$x \text{ (at.}\% \text{ Li)}$	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_R (s^{-1})$	$A_{NR} (s^{-1})$	$\tau \text{ (ms)}$	$\eta \text{ (\%)}$	R
0	6,1	2,8	1794	908	0,37	66,4	5,3
3	7,0	3,0	2012	766	0,36	72,4	6,1
6	7,5	3,2	2128	253	0,41	89,4	6,5
9	7,9	3,0	2193	29	0,47	98,7	6,9

Judd-Ofelt-ov parametar Ω_2 i faktor asimetrije R imaju slično fizičko značenje opisujući prirodu veza između Eu^{3+} jona i anjona [220, 221]. Oba parametra zavise od lokalnog kristalnog polja i pokazuju rastući trend sa porastom koncentracije jona litijuma usled narušavanja simetrije oko jona Eu^{3+} . Postoje male varijacije u Judd-Ofelt-ovom parametru Ω_4 , koji se odnosi na viskoznosti i fleksibilnost matrice u kojoj se nalaze joni dopanta. Parametar Ω_2 ima veće vrednosti od Ω_4 , što potvrđuje postojanje kovalentne veze između jona europijuma i titana. Relativno niska vrednost parametra Ω_2 takođe ukazuje na visoku asimetriju na mestu gde se ugradio jon Eu^{3+} [225]. Vrednosti kvantne efikasnosti emisije su najmanje za uzorke koji nisu kodopirani sa Li^+ (66,4%), dok su najveće (98,7%) za uzorak sa najvećim sadržajem jona Li^+ (9 at.%). Ovako visoka vrednost kvantne efikasnosti za uzorak $\text{TiO}_2:3\text{at.}\% \text{Eu}$ koji je

kodopiran sa 9at.% Li⁺ je očekivana s obzirom da je izračunata verovatnoća neradijacionih prelaza svega 29 s⁻¹.

5. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazana je temeljna studija modifikovanja strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO_2 nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja, pri koncentraciji od 1 at.%. Pomenuti materijali sintetisani su sol-gel tehnikom koja se bazira na hidrolizi titan(IV)-izopropoksida u kiseloj sredini, a nakon žarenja na temperaturi od 420 °C u trajanju od 2 h dobijeni su nanoprahovi $\text{TiO}_2\text{:RE}$ (RE= Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , $\text{Tb}^{3+,4+}$, Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}).

Strukturna svojstva sintetisanih nanoprahova ispitivana su rendgenskom difrakcionom analizom, koja je pokazala da se primenjenom sol-gel sintezom za sve dopirane nanoprahove TiO_2 dobijaju čiste anatasne kristalne strukture, prostorne grupe $I4_1/amd$, sa veličinom kristalita od svega nekoliko nanometara. Prosečna veličina kristalita za nedopiran TiO_2 iznosi 15 nm što je veća vrednost u poređenju sa nanoprahovima TiO_2 dopiranim jonima retkih zemalja. Takođe je ustanovljeno da se ugradnjom jona retke zemlje većeg jonskog radijusa u poređenju sa jonom titana ($r(\text{Ti}_{VI}^{4+})=0,605 \text{ \AA}$) u anatasnu kristalnu strukturu povećavaju parametri jedinične ćelije i vrednosti mikronaprezanja, što za posledicu ima distorziju rešetke i smanjenje strukturnog uredjenja.

Takođe je pokazano da inkorporacija veće koncentracije jona europijuma (3 at.%) pokazuje stepen neuredenosti strukture, koja se ogleda u smanjenju veličine kristalita od 15 nm za nedopiran uzorak do 4 nm. Ovo smanjenje veličine kristalita posledica je formiranja RE-O-Ti veza koje sprečavaju rast kristalita. Međutim, kodopiranje ovih uzoraka jonima litijuma, čija je koncentracija varirala od 0–12 at.% znatno utiče na strukturna i morfološka svojstva TiO_2 čestica, što se manifestuje poboljšanjem kristaliničnosti i formiranjem većih čestica. Pri nižim koncentracijama jona Li^+ dolazi do promene strukturnih, morfoloških i optičkih svojstva TiO_2 , uz zadržavanje čiste anatasne strukture, dok se pri većim koncentracijama jona Li^+ (12 at.%) izdvaja Li_2TiO_3 . Rezultati mikrostrukturne analize su potvrdili da se povećanjem sadržaja jona Li^+ u uzorku TiO_2 koji je dopiran sa 3 at.% jona Eu^{3+} smanjuje zapremina jedinične ćelije TiO_2 . Ovaj rezultat se literaturno objašnjava inkorporacijom jona Li^+ u kristalnu rešetku TiO_2 uglavnom supstitucijom na mesto jona Ti^{4+} .

Uticaj ugradnje jona retkih zemalja na anatasnu kristalnu strukturu titan-dioksida ogleda se u značajnom porastu specifične površine čestica u poređenju sa nedopiranim TiO_2 . Za dobijanje nanoprahova još veće specifične površine primenjena je koloidna tehnika dobijanja nanoprahova TiO_2 . Dobijena vrednost specifične površine od $285\text{m}^2/\text{g}$ posledica je

veoma malih čestica (oko 4 nm) koje su sfernog oblika i odlikuju se velikom zakrivljenošću površine, a samim tim i velikim brojem defektnih stanja na površini. Primenjena Barrett-Joyner-Halend-ova metoda ukazuje na veliki uticaj načina sinteze na morfološka svojstva sintetisanih materijala, tako se TiO₂ dobijen sol-gel tehnikom odlikuje mezoporoznom strukturom sa prosečnim prečnikom pora od 6,4 nm, dok prah TiO₂ dobijen sušenjem koloidnog rastvora nema mezoporoznu strukturu.

Transmissionom elektronskom mikroskopijom zajedno sa tehnikom elementarnih mapa, analizirana je morfologija, sastav i homogenost distribucije elemenata u uzorcima. Pokazano je da se uticaj retke zemlje na morfološka svojstva anatas TiO₂ nanoprahova ogleda u dobijanju aglomerisanih nanočestica nepravilnog oblika. Osim toga što su pomenuti uzorci aglomerisani, procenjeno je da su čestice TiO₂ dopirane jonima retkih zemalja manje veličine u poređenju sa nedopiranim uzorkom. Tehnikom mapiranja na reprezentativnom uzorku TiO₂ dopiranom jonima Nd³⁺ potvrđeno je prisustvo sastavnih elemenata (Ti, O i Nd) koji su homogeno raspoređeni, što ukazuje na uspešnost korišćenja sol-gel sinteze za dopiranje anatas TiO₂ jonima retkih zemalja.

Optička svojstva svih sintetisanih nanoprahova anatas TiO₂ dopiranih jonima retkih zemalja ispitana su difuzno-refleksionom i fotoluminescentnom spektroskopijom. Određene su karakteristične talasne dužine za pobuđivanje svih ispitivanih jona retkih zemalja u TiO₂ matrici. Zatim je pokazano da se direktnim pobuđivanjem jona retke zemlje inkorporiranog u anatas TiO₂ matricu može dobiti efikasna emisija svetlosti u širokom spektralnom regionu. Fotoluminescentni emisioni spektri svih uzoraka jasno pokazuju karakteristične linije koje potiču od spin zabranjenih $f-f$ prelaza jona retke zemlje. Jon Eu³⁺ upotrebljen je kao strukturna proba pomoću koje su određeni parametri kristalnog polja lokalnog okruženja, zbog činjenice da promene lokalne simetrije oko jona Eu³⁺ i jačina kristalnog polja ne utiču na magnetno-dipolni prelaz $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Iz ovog razloga, na uzorku anatas TiO₂ koji je dopiran većom koncentracijom jona europijuma potvrđeno je da kodopiranje jonima litijuma ima značajan uticaj na optička svojstva, kao posledica njihovog uticaja na mikrostrukturu čestica.

Ugradnja jona Li⁺ u matricu TiO₂+3at.%Eu³⁺ uzrokuje strukturne promene (poboljšanje kristaliničnosti i formiranje većih čestica), zatim dolazi do narušavanja lokalne simetrije oko jona Eu³⁺ što za posledicu ima povećanje intenziteta emisije trake koja odgovara prelazu $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ za 37,5% u slučaju uzorka koji je kodopiran sa 9 at.% Li⁺. Ovo pojačanje emisije usled uvođenja jona Li⁺ u kristalnu rešetku TiO₂ se javlja iz više razloga. Prvi razlog se ogleda u narušavanju simetrije kristalnog polja u okolini jona Eu³⁺, što dovodi do povećanja verovatnoće električno-dipolnih prelaza. Drugi razlog se ogleda u smanjenju zapremine jedinične ćelije

anatas TiO_2 , što za posledicu ima povećanu interakciju kristalnog polja u okolini jona Eu^{3+} . Treći razlog pojačanja emisije jona Eu^{3+} usled kodopiranja jonima Li^+ predstavlja poboljšanje kristalizacije i dobijanje većih nanočestica. Izračunati su i analizirani Judd-Ofelt-ovi parametri koji su potvrdili asimetriju oko pozicije na kojoj se nalazi jon Eu^{3+} . Vrednosti kvantne efikasnosti su najmanje za uzorke koji nisu kodopirani sa Li^+ (66,4%), dok su najveće (98,7%) za uzorak sa najvećim sadržajem jona Li^+ (9 at.%). Ovako visoka vrednost kvantne efikasnosti, za uzorak TiO_2 :3 at.% Eu koji je kodopiran sa 9at.% Li^+ je očekivana s obzirom da je izračunata verovatnoća neradijacionih prelaza svega 29 s^{-1} .

U ovoj doktorskoj disertaciji je pokazano da se dopiranjem nanočestica TiO_2 trovalentnim jonima retkih zemalja mogu dobiti fotokatalitički nanomaterijali. Uzorak TiO_2 dopiran sa 1 at.% Ho pokazuje najbolju efikasnost degradacije boje metil-oranž (97,3% nakon 4 h), u poređenju sa ostalim dopiranim uzorcima TiO_2 anatasne kristalne strukture. Razlozi se mogu pripisati sledećim sinergijskim efektima: stabilnost anatasne strukture, smanjenje veličine kristalita, relativno velika specifična površina čestica, značajno poboljšanje razdvajanja fotogenerisanih naelektrisanja e^-/h^+ i efikasna apsorpcija vidljive svetlosti usled formiranja pod-energetskih nivoa trovalentnih jona retke zemlje u zabranjenoj zoni TiO_2 . Osim toga, potvrđeno je da se manja energija potrebna za pobuđivanje TiO_2 kao i pomeranje praga apsorpcije iz ultraljubičaste u vidljivu oblast može obezbediti adsorpcijom organskih liganada na površinu titan-dioksida koji se odlikuje veoma malim česticama ($\sim 4 \text{ nm}$) sa velikom specifičnom površinom i mešovitim anatasnim i brukitnim kristalnim strukturama TiO_2 . Ova svojstva TiO_2 značajno poboljšavaju razdvajanje fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja, što za posledicu ima odličnu fotokatalitičku efikasnost kako nemodifikovanog TiO_2 tako i nanoprahova površinski modifikovanih kateholom i tiosalicilnom kiselinom.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazali su da se sol-gel tehnikom mogu uspešno sintetisati nanoprahovi TiO_2 dopirani jonima retkih zemalja, čiste anatasne kristalne strukture sa veličinom kristalita od svega nekoliko nanometara. Ispitivne retke zemlje u matrici TiO_2 usporavaju kristalizaciju, obezbeđuju dobijanje manjih čestica (svega par nm) i povećavaju njihovu specifičnu površinu, što otvara mogućnost za brojne primene ovih materijala. Osim toga, retke zemlje apsorbuju energiju iz ULJ/VID oblasti sa efikasnom emisijom svetlosti u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti elektromagnetnog spektra, što pruža mogućnost za dobijanje novih luminescentnih nanomaterijala. Takođe, retke zemlje koje u matrici TiO_2 efikasno apsorbuju energiju iz vidljive oblasti dovode do značajnog poboljšanja fotokatalitičkih svojstva TiO_2 :RE.

6. Literatura

- [1] A. Ghis, R. Meyer, P. Rambaud, F. Levy, T. Leroux: „Sealed vacuum devices: fluorescent microtip displays“, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38** (1991) 2320–2322.
- [2] Y.-P. Du, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan: „Efficient energy transfer in monodisperse Eu-doped ZnO nanocrystals synthesized from metal acetylacetonates in high-boiling solvents“, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 12234–12241.
- [3] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, T. Hanada: „Broad-band 1.5 μm emission of Er^{3+} ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier“, *Journal of Luminescence* **87–89** (2000) 670–672.
- [4] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke: „Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications“, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **29** (1993) 1179–1191.
- [5] T. Soukka, K. Kuningas, T. Rantanen, V. Haaslahti, T. Lövgren: „Photochemical characterization of up-converting inorganic lanthanide phosphors as potential labels“, *Journal of Fluorescence* **15** (2005) 513–528.
- [6] G. K. Das, T. T. Yang Tan: „Rare-earth-doped and codoped Y_2O_3 nanomaterials as potential bioimaging probes“, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 11211–11217.
- [7] Q. Xiao, Z. Si, Z. Yu, G. Qiu: „Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation“, *Materials Science and Engineering: B* **137** (2007), 189–194.
- [8] R. D. Peacock: „The intensities of laporte forbidden transitions of the d- and f-block transition metal ions“, *Journal of Molecular Structure* **46** (1978) 203–227.
- [9] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber: „Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses“, *Physical review B* **16** (1977) 10–20.
- [10] P. Mazierski, W. Lisowski, T. Grzyb, M. J. Winiarski, T. Klimczuk, A. Mikołajczyk, J. Flisikowski, A. Hirsch, A. Kołakowska, T. Puzyn: „Enhanced photocatalytic properties of lanthanide- TiO_2 nanotubes: An experimental and theoretical study“, *Applied Catalysis B: Environmental* **205** (2017) 376–385.
- [11] Y. Wang, G. Chen, Q. Shen, H. Yang, L. Li, Y. Song: „A hydrothermal synthesis of Pr^{3+} doped mesoporous TiO_2 for UV light photocatalysis“, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14** (2014) 4988–4994.
- [12] K. S. Kumar, C.-G. Song, G. M. Bak, G. Heo, M.-J. Seong, J.-W. Yoon: „Phase control of yttrium (Y)-doped TiO_2 nanofibers and intensive visible photoluminescence“, *Journal of Alloys and Compounds*, **617** (2014) 683–687.
- [13] X. Q. Cheng, C. Y. Ma, X. Y. Yi, F. Yuan, Y. Xie, J. M. Hu, B. C. Hu, Q. Y. Zhang: „Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Gd-doped TiO_2 films“, *Thin Solid Films*, **615** (2016) 13–18.
- [14] Y. Xie, C. Yuan: „Photocatalysis of neodymium ion modified TiO_2 sol under visible light irradiation“, *Applied Surface Science* **221** (2004) 17–24.
- [15] R. Dagher, P. Drogui, D. Robert: „Modified TiO_2 for environmental photocatalytic applications: A review“, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52** (2013) 3581–3599.
- [16] W. Macyk, K. Szaciłowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kuncewicz, P. Labuz: „Titanium(IV) complexes as direct TiO_2 photosensitizers“, *Coordination Chemistry Reviews* **254** (2010) 2687–2701.
- [17] P. Persson, R. Bergström, S. Lunell: „Quantum chemical study of photoinjection processes in dye-sensitized TiO_2 nanoparticles“, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 10348–10351.
- [18] S. J. Kang, B. M. Kim, Y. J. Lee, H. W. Chung: „Titanium dioxide nanoparticles trigger p53 mediated damage response in peripheral blood lymphocytes“, *Environmental and Molecular Mutagenesis* **49** (2008) 399–405.

- [19] A. E. Jacobsen: „Titanium dioxide pigments: Correlation between photochemical reactivity and chalking“, *Industrial and Engineering Chemistry* **41** (1949) 523–526.
- [20] L. G. Phillips, D. M. Barbano: „The influence of fat substitutes based on protein and titanium dioxide on the sensory properties of lowfat milks“, *Journal of Dairy Science* **80** (1997) 2726–2731.
- [21] C. Gélis, S. Girard, A. Mavon, M. Delverdier, N. Paillous, P. Vicendo: „Assessment of the skin photoprotective capacities of an organo-mineral broad-spectrum sunblock on two ex vivo skin models“, *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine* **19** (2003) 242–253.
- [22] M. C. E. Lomer, R. P. H. Thompson, J. J. Powell: „Fine and ultrafine particles of the diet: influence on the mucosal immune response and association with Crohn’s disease“, *Proceedings of the Nutrition Society* **61** (2002) 123–130.
- [23] K. P. Lee, H. J. Trochimowicz, C. F. Reinhardt: „Pulmonary response of rats exposed to titanium dioxide (TiO₂) by inhalation for two years“, *Toxicology and Applied Pharmacology* **79** (1985) 179–192.
- [24] W.-E. Yang, M.-L. Hsu, M.-C. Lin, Z.-H. Chen, L.-K. Chen, H.-H. Huang: „Nano/submicron-scale TiO₂ network on titanium surface for dental implant application“, *Journal of Alloys and Compounds* **479** (2009) 642–647.
- [25] M. R. Souza¹, K. M. Reyes, N. T. C. Oliveira, N. K. Kuromoto, C. E. B. Marinol: „Bioactivity of self-organized TiO₂ nanotubes used as surface treatment on Ti biomaterials“, *Materials Research Express* **3** (2016) 035401 (7pp).
- [26] C.-J. Ivanoff, C. Hallgren, G. Widmark, L. Sennerby, A. Wennerberg: „Histologic evaluation of the bone integration of TiO₂ blasted and turned titanium microimplants in humans“, *Clinical Oral Implants Research* **12** (2001) 128–134.
- [27] M. Ramaprakash, G. Sreedhar, S. Mohan, S. K. Panda: „Corrosion protection studies of CeO₂-TiO₂ nanocomposite coatings on mild steel“, *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* **94** (2016) 254–258.
- [28] S. Saied, A. Mekkaoui, O. Belahssen, A. Chala: „Effect of TiO₂ nanoparticles in Ni matrix on mechanical and corrosion resistance properties“, *Acta Metallurgica Slovaca* **23** (2017) 37–44.
- [29] E. Boonen, A. Beeldens: „Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium“, *Coatings* **4** (2014) 553–573.
- [30] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima: „Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect“, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **106** (1997) 51–56.
- [31] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk: „Titanium dioxide photocatalysis“, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1** (2000) 1–21.
- [32] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita, S. Hayakawa: „Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface“, *Photomedicine and Photobiology* **8** (1986) 45–46.
- [33] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima: „Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO₂ semiconducting microelectrode under irradiation“, *Chemistry Letters* **24** (1995) 185–186.
- [34] C. McCullagh, J. M. C. Robertson, D. W. Bahnemann, P. K. J. Robertson: „The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review“, *Research on Chemical Intermediates* **33** (2007) 359–375.
- [35] K. Maedaa: Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: „History and recent developments“, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **12** (2011) 237–268.
- [36] A. Fujishima, K. Honda: „Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode“, *Nature* **238** (1972) 37–38.
- [37] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann: „Environmental applications of semiconductor photocatalysis“, *Chemical Reviews* **95** (1995) 69–96.

- [38] Y. M. Xu, C. H. Langford: „UV- or visible-light-induced degradation of X₃B on TiO₂ nanoparticles: The influence of adsorption“, *Langmuir* **17** (2001) 897–902.
- [39] X. Z. Li, F. B. Li: „Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment“, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 2381–2387.
- [40] J. C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K. Wong, J. Zhao: „Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania“, *Environmental Science & Technology* **39** (2005) 1175–1179.
- [41] A. J. Maira, K. L. Yeung, C.Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan: „Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts“, *Journal of Catalysis* **192** (2000) 185–196.
- [42] Z. L. Xu, J. Shang, C. M. Liu, C. Kang, H. C. Guo, Y. G. Du: „The preparation and characterization of TiO₂ ultrafine particles“, *Materials Science and Engineering: B* **63** (1999) 211–214.
- [43] R.S. Mane, W.J. Lee, H.M. Pathan, S.H. Han: „Nanocrystalline TiO₂/ZnO thin films: fabrication and application to dye-sensitized solar cells“, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 24254–24259.
- [44] C.-F. Lin, C.-H. Wu, Z.-N. Onn: „Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems“, *Journal of Hazardous Materials* **154** (2008) 1033–1039.
- [45] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani: „Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions“, *Journal of Physical Chemistry* **95** (1991) 274–282.
- [46] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann: „The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics“, *Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 13669–13679.
- [47] K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, S. T. Aruna: „Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications“, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2008.
- [48] B. Milićević, V. Đorđević, D. Lončarević, S.P. Ahrenkiel, M.D. Dramićanin, J.M. Nedeljković: „Visible light absorption of surface modified TiO₂ powders with bidentate benzene derivatives“, *Microporous and Mesoporous Materials* **207** (2015) 184–189.
- [49] X. Tian-hua, S. Chen-lu, L. Yong, H. Gao-rong: „Band structures of TiO₂ doped with N, C and B“, *Journal of Zhejiang University SCIENCE B* **7** (2006) 299–303.
- [50] K. M. Prabu, P. M. Anbarasan: „Preparation and characterization of silver, magnesium & bismuth doped titanium dioxide nanoparticles for solar cell applications“, *International Journal of Science and Research* **3** (2014) 132–137.
- [51] X. Pan, Y.-J. Xu: „Defect mediated growth of noble metal (Ag, Pt and Pd) nanoparticles on tio2 with oxygen vacancies for photocatalytic redox reactions under visible light“, *Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 17996–18005.
- [52] X. Lü, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Huang, F. Xu, S. Huang: „Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO₂ electrodes: efficient electron injection and transfer“, *Advanced Functional Materials* **20** (2010) 509–515.
- [53] Y. Jiaguo, L. Qi, M. Jaroniec: „Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets“, *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 13118–13125.
- [54] C. Yang, Z. Wang, T. Lin, H. Yin, X. Lü, D. Wan, T. Xu, C. Zheng, J. Lin, F. Huang, X. Xie, M. Jiang: „Core-shell nanostructured “black” rutile titania as excellent catalyst for hydrogen production enhanced by sulfur doping“, *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013) 17831–17838.
- [55] F. Zuo, L. Wang, T. Wu, Z. Zhang, D. Borchardt, P. Feng: „Self-doped Ti³⁺ enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light“, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 11856–11857.
- [56] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard: „Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting“, *Nano Letters* **6** (2006) 24–28.

- [57] P. Sangpour, F. Hashemi, A. Z. Moshfegh: „Photoenhanced degradation of methylene blue on cosputtered M:TiO₂ (M = Au, Ag, Cu) nanocomposite systems: A comparative study“, *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 13955–13961.
- [58] S. I. Shah, W. Li, C.-P. Huang, O. Jung, C. Ni: „Study of Nd³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺ and Fe³⁺ dopant effect on photoreactivity of TiO₂ nanoparticles“, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **99** (2002) 6482–6486.
- [59] S. Kumar, N. K. Verma: „Study on reflectivity and photostability of Al-doped TiO₂ nanoparticles and their reflectors“, *Journal of Materials Research* **28** (2013) 521–528.
- [60] E. Pakdel, W. A. Daoud, T. Afrin, L. Sun, X. Wang: „Self-cleaning wool: effect of noble metals and silica on visible-light-induced functionalities of nano TiO₂ colloid“, *The Journal of The Textile Institute*, **106** (2015) 1348–1361.
- [61] A. Kedziora, W. Strek, L. Kepinski, G. Bugła-Ploskonska, W. Doroszkiewicz: „Synthesis and antibacterial activity of novel titanium dioxide doped with silver“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **62** (2012) 79–86.
- [62] N. Esfandiari, A. Simchi, R. Bagheri: „Size tuning of Ag-decorated TiO₂ nanotube arrays for improved bactericidal capacity of orthopedic implants“, *Journal of Biomedical Materials Research A* **102A** (2014) 2625–2635.
- [63] B. Burnat, J. Robak, D. Batory, A. Leniart, I. Piwoński, S. Skrzypek, M. Brycht: „Surface characterization, corrosion properties and bioactivity of Ca-doped TiO₂ coatings for biomedical applications“, *Surface and Coatings Technology* **280** (2015) 291–300.
- [64] P. Pattanaik: TiO₂ Photocatalysis: „Design and Biomedical Applications“, *Applied Science and Advanced Materials International* **1** (2015) 192–202.
- [65] J. Yang, X. Wang, X. Yang, J. Li, X. Zhang, J. Zhao: „Energy storage ability and anti-corrosion properties of Bi-doped TiO₂ nanotube arrays“, *Electrochimica Acta* **169** (2015) 227–232.
- [66] Y. Liu, C. Xu, Z. D. Feng: „Characteristics and anticorrosion performance of Fe-doped TiO₂ films by liquid phase deposition method“, *Applied Surface Science* **314** (2014) 392–399.
- [67] Y. J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, S. A. Akbar: „Aluminum-doped TiO₂ nanopowders for gas sensors“, *Sensors and Actuators B: Chemical* **124** (2007) 111–117.
- [68] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, N. Yamazoe: „Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring“, *Sensors and Actuators B* **93** (2003) 509–518.
- [69] R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma: „Effect of Nb metal ion in TiO₂ oxygen gas sensor“, *Applied Surface Science* **92** (1996) 647–650.
- [70] S. K. Kim, G.-J. Choi, S. Y. Lee, M. Seo, S. W. Lee, J. H. Han, H.-S. Ahn, S. Han, C. S. Hwang: „Al-doped TiO₂ films with ultralow leakage currents for next generation DRAM capacitors“, *Advanced Materials* **20** (2008) 1429–1435.
- [71] M. Pedroni, F. Piccinelli, S. Polizzi, A. Speghini, M. Bettinelli, P. Haro-González: „Upconverting Ho–Yb doped titanate nanotubes“, *Materials Letters* **80** (2012) 81–83.
- [72] Q. Shang, H. Yu, X. Kong, H. Wang, X. Wang, Y. Sun, Y. Zhang, Q. Zeng: „Green and red up-conversion emissions of Er³⁺-Yb³⁺ co-doped TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel method“, *Journal of Luminescence* **128** (2008) 1211–1216.
- [73] G. Cao: „Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties & Applications“, Imperial College Press, London, 2004.
- [74] D. Koch, S. Manzhos: „On the charge state of titanium in titanium dioxide“, *Journal of Physical Chemistry Letters* **8** (2017) 1593–1598.
- [75] S. N. Sahu, K. K. Nanda: „Nanostructure semiconductors: physics and applications“, *Proceedings of the Indian National Science Academy* **67** (2001) 103–130.
- [76] J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison: „First principles calculations of the phase stability of TiO₂“, *Physical Review B* **65** (2002) 224112(1)–224112(15).

- [77] R. K. B. Gover, J. R. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, J. T. S. Irvine: „Investigation of ramsdellite titanates as possible new negative electrode materials for li batteries“, *Journal of The Electrochemical Society* **146** (1999) 4348–4353.
- [78] U. Diebold: „The surface science of titanium dioxide“, *Surface Science Reports* **48** (2003) 53–229.
- [79] M. G. Brik, Ž. M. Antić, K. Vuković, M. D. Dramićanin: „Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} Emission in TiO_2 anatase nanoparticles“, *Materials Transactions* **56** (2015) 1416–1418.
- [80] L. X. Chen, T. Rajh, W. Jäger, J. Nedeljković, M. C. Thurnauer: „X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles“, *Journal of Synchrotron Radiation* **6** (1999) 445–447.
- [81] T. Rajh, J. M. Nedeljković, L. X. Chen, O. Poluektov, M. C. Thurnauer: „Improving optical and charge separation properties of nanocrystalline TiO_2 by surface modification with vitamin C“, *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 3515–3519.
- [82] https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedral_molecular_geometry preuzeto 18.4.2017.
- [83] https://en.wikipedia.org/wiki/Square_pyramidal_molecular_geometry preuzeto 18.4.2017.
- [84] M. Chichina, M. Tichy: „A Study of the barrier torch discharge applied for the thin film deposition“, *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers Part II* (ed. J. Safrankova), Prague, Matfyzpress (2005) 325–331.
- [85] C. J. Howard, T. M. Sabine, F. Dickson: „Structural and thermal parameters for rutile and anatase“, *Acta Crystallographica. Section B: Structural Science* **47** (1991) 462–468.
- [86] W. Gonschorek: „X-ray charge density study of rutile (TiO_2)“, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **160** (1982) 187–203.
- [87] R. Weyl, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **111** (1959) 401–420.
- [88] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller: „Photoinduced reactivity of titanium dioxide“, *Progress in Solid State Chemistry* **32** (2004) 33–177.
- [89] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez: „Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties“, *Chemical Reviews* **104** (2004) 4063–4104.
- [90] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin: „Size effect on phase transition sequence of TiO_2 nanocrystal“, *Materials Science and Engineering: A* **403** (2005) 87–93.
- [91] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan: „Review of the progress in preparing nano TiO_2 : An important environmental engineering material“, *Journal of Environmental Sciences*, **26** (2014) 2139–2177.
- [92] D. R. Zhang, X. Z. Jin, J. H. Li: „Effects of Sc and V dopants on the anatase-to-rutile phase transition and crystallite size of TiO_2 nanoparticles“, *Materials Chemistry and Physics*, **176** (2016) 68–74.
- [93] K. V. Baiju, P. Periyat, P. Shajesh, W. Wunderlich, K. A. Manjumol, V. S. Smith, K. B. Jaimy, K. G. K. Warrior: „Mesoporous gadolinium doped titania photocatalyst through an aqueous sol-gel method“, *Journal of Alloys and Compounds*, **505** (2010) 194–200.
- [94] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Gratzel: „Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation“, *Journal of Physical Chemistry* **94** (1990) 8720–8726.
- [95] H. Liu, L. Yu, W. Chen, Y. Li: „The progress of TiO_2 nanocrystals doped with rare earth ions“, *Journal of Nanomaterials* **2012** (2012) 235879 (9 pp).
- [96] M. Khan, W. Cao: „Cationic (V, Y)-codoped TiO_2 with enhanced visible light induced photocatalytic activity: A combined experimental and theoretical study“, *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 183514-1(7pp).
- [97] Z. Zhang, G. Li, Z. Cui, K. Zhang, Y. Feng, S. Meng: „Influence of difference quantity La-doped TiO_2 photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells: A strategy for choosing an appropriate doping quantity“, *Journal of Solid State Chemistry* **237** (2016) 242–247.
- [98] W. Zhou, Y. He: „Ho/ TiO_2 nanowires heterogeneous catalyst with enhanced photocatalytic properties by hydrothermal synthesis method“, *Chemical Engineering Journal* **179** (2012) 412–416.

- [99] S. Xu, X. Sun, Y. Gao, M. Yue, Q. Yue, B. Gao: „Solvent effects on microstructures and properties of three-dimensional hierarchical TiO₂ microsphere structures synthesized via solvothermal approach“, *Journal of Solid State Chemistry* **253** (2017) 167–175.
- [100] D. Falcomer, M. Daldosso, C. Cannas, A. Musinu, B. Lasio, S. Enzo, A. Speghini, M. Bettinelli: „A one-step solvothermal route for the synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ doped with lanthanide ions“, *Journal of Solid State Chemistry* **179** (2006) 2452–2457.
- [101] X.B. Chen, S. S. Mao: „Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications“, *Chemical Reviews* **107** (2007) 2891–2959.
- [102] K. D. Kim, S. H. Kim, H. T. Kim: „Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **254** (2005) 99–105.
- [103] D. Zhang, L. Qi, J. Ma, H. Cheng: „Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature“, *Journal of Materials Chemistry* **12** (2002) 3677–3680.
- [104] M. Augustin, Y. Hemar: „Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation of food ingredients“, *Chemical Society Reviews* **38** (2009) 902–912.
- [105] J. M. Wu, T. W. Zhang, Y. W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka: „Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity“, *Langmuir* **21** (2005) 6995–7002.
- [106] X. Peng, A. Chen: „Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone“, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 2542–2548.
- [107] K. Huo, X. Zhang, J. Fu, G. Qian, Y. Xin, B. Zhu, H. Ni, P. K. Chu: „Synthesis and field emission properties of rutile TiO₂ nanowires arrays grown directly on a Ti metal self-source substrate“, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **9** (2009) 3341–3346.
- [108] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, E. C. Dickey: „Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays“, *Journal of Materials Research* **18** (2003) 156–165.
- [109] Y. Lei, L. D. Zhang, J. C. Fan: „Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃“, *Chemical Physics Letters* **338** (2001) 231–236.
- [110] I. Cacciotti, A. Bianco, G. Pezzotti, G. Gusmano: „Synthesis, thermal behaviour and luminescence properties of rare earth-doped titania nanofibers“, *Chemical Engineering Journal*, **166** (2011) 751–764.
- [111] M. S. Hassan, T. Amna, O.-B. Yang, H.-C. Kim, M.-S. Khil: „TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity“, *Ceramics International* **38** (2012) 5925–5930.
- [112] I. Cacciotti, A. Bianco, G. Pezzotti, G. Gusmano: „Terbium and ytterbium-doped titania luminescent nanofibers by means of electrospinning technique“, *Materials Chemistry and Physics* **126** (2011) 532–541.
- [113] Y. Yang, C. Zhang, Y. Xu, H. Wang, X. Li, C. Wang: „Electrospun Er:TiO₂ nanofibrous films as efficient photocatalysts under solar simulated light“, *Materials Letters* **64** (2010) 147–150.
- [114] E. Gressel-Michel, D. Chaumont, D. Stuerge: „From a microwave flash-synthesized TiO₂ colloidal suspension to TiO₂ thin films“, *Journal of Colloid and Interface Science* **285** (2005) 674–679.
- [115] V. Augugliaro, V. Loddo, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisano, „Clean by light irradiation: Practical applications of supported TiO₂“, *The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK*, 2010.
- [116] W. Weng, M. Ma, P. Du, G. Zhao, G. Shen, J. Wang, G. Han: „Superhydrophilic Fe doped titanium dioxide thin films prepared by a spray pyrolysis deposition“, *Surface and Coatings Technology* **198** (2005) 340–344.
- [117] C. Yu, J. Yu, W. Ho, L. Zhang: „Preparation of highly photocatalytic active nano sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation“, *Chemical Communications* **7** (2001) 1942–1943.
- [118] G. H. Dieke, „Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals“, *Interscience Publishers, New York*, 1968.

- [119] P. C. de Sousa Filho, J. F. Lima, O. A. Serra: „From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials“, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **26** (2015) 2471–2495.
- [120] J. A. Dean, „Lange's handbook of chemistry“, Fifteenth, McGraw-Hill Inc., United States, 1976 (4.30–4.34).
- [121] O. Laporte, W. F. Meggers, „Some rules of spectral structure“, *Journal of the Optical Society of America* **11** (1925) 459–463.
- [122] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, P. Hänninen, H. Härmä, „Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects“, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2010.
- [123] G. Blasse, B. C. Grabmaier, „Luminescent Materials“, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [124] M. G. Nikolić, Ž. Antić, S. Čulubrk, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin: „Temperature sensing with Eu³⁺ Doped TiO₂ nanoparticles“, *Sensors and Actuators B: Chemical* **201** (2014) 46–50.
- [125] M. Fox: „Optical Properties of Solids“, Oxford University Press, New York, 2001.
- [126] Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. G. Nikolić, M. Marinović-Cincović, M. Mitrić, S. Polizzi, M. D. Dramićanin: „Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles“, *Materials Chemistry and Physics* **135** (2012) 1064–1069.
- [127] W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, X. Chen: „Evidence of trivalent europium incorporated in anatase TiO₂ nanocrystals with multiple sites“, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 10370–10377.
- [128] Y. Liu, W. Luo, H. Zhu, X. Chen: „Optical spectroscopy of lanthanides doped in wide band-gap semiconductor nanocrystals“, *Journal of Luminescence* **131** (2011) 415–422.
- [129] M. Ikeda, J.-G. Li, N. Kobayashi, Y. Moriyoshi, H. Hamanaka, T. Ishigaki: „Phase formation and luminescence properties in Eu³⁺-doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal plasma pyrolysis of aqueous solutions“, *Thin Solid Films* **516** (2008) 6640–6644.
- [130] J.-W. Shi, J.-T. Zheng, P. Wu: „Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nanoparticles“, *Journal of Hazardous Materials* **161** (2009) 416–422.
- [131] H. A. Yurtsever, M. Çiftçioğlu: „The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders“, *Journal of Alloys and Compounds* **695** (2017) 1336–1353.
- [132] T.-D. Nguyen-Phan, M. B. Song, E. J. Kim, E. W. Shin: „The role of rare earth metals in lanthanide-incorporated mesoporous titania“, *Microporous and Mesoporous Materials* **119** (2009) 290–298.
- [133] C.-H. Liang, M.-F. Hou, S.-G. Zhou, F.-B. Li, C.-S. Liu, T.-X. Liu, Y.-X. Gao, X.-G. Wang, J.-L. Lü: „The effect of Erbium on the adsorption and photodegradation of Orange I in aqueous Er³⁺-TiO₂ suspension“, *Journal of Hazardous Materials* **138** (2006) 471–478.
- [134] J. Reszczynska, T. Grzyb, Z. Wei, M. Klein, E. Kowalska, B. Ohtani, A. Zaleska-Medynska: „Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods“, *Applied Catalysis B: Environmental* **181** (2016) 825–837.
- [135] D. de la Cruz, J. C. Arévalo, G. Torres, R. G. Bautista Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguézabal: „TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light“, *Catalysis Today* **166** (2011) 152–158.
- [136] D. Chen, Q. Zhu, Z. Lv, X. Deng, F. Zhou, Y. Deng: „Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method“, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 3129–3134.
- [137] M. Saif, M. S. A. Abdel-Mottaleb: „Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications“, *Inorganica Chimica Acta*, **360** (2007) 2863–2874.
- [138] D. R. Zhang, H. L. Liu, S. Y. Han, W. X. Piao: „Synthesis of Sc and V-doped TiO₂ nanoparticles and photodegradation of rhodamine-B“, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **19** (2013) 1838–1844.

- [139] R. Wang, F. Wang, S. An, J. Song, Y. Zhang: „Y/Eu co-doped TiO₂: synthesis and photocatalytic activities under UV-light“, *Journal of rare earths* **33** (2015) 154–159.
- [140] X. Niu, S. Li, H. Chu, J. Zhou: „Preparation, characterization of Y³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activities for methyl orange degradation“, *Journal of rare earths* **29** (2011) 225–229.
- [141] X. Quan, Q. Zhao, H. Tan, X. Sang, F. Wang, Y. Dai: „Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol–gel process“, *Materials Chemistry and Physics* **114** (2009) 90–98.
- [142] M. Kralova, I. Levchuk, V. Kaspárek, M. Sillanpää, J. Cihlar: „Influence of synthesis conditions on physical properties of lanthanide-doped titania for photocatalytic decomposition of metazachlor“, *Chinese Journal of Catalysis* **36** (2015) 1679–1685.
- [143] P. Ghigna, A. Speghini, M. Bettinelli: „Unusual Ln³⁺ substitutional defects: The local chemical environment of Pr³⁺ and Nd³⁺ in nanocrystalline TiO₂ by Ln–K edge EXAFS“, *Journal of Solid State Chemistry* **180** (2007) 3296–3301.
- [144] W. Luo, R. Li, X. Chen: „Host-sensitized luminescence of Nd³⁺ and Sm³⁺ ions incorporated in anatase titania nanocrystals“, *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 8772–8777.
- [145] C. Huang, W. You, L. Dang, Z. Lei, Z. Sun, L. Zhang: „Effect of Nd³⁺ doping on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles for water decomposition to hydrogen“, *Chinese Journal of Catalysis* **27** (2006) 203–209.
- [146] M. Bettinelli, A. Speghini, D. Falcomer, M. Daldosso, V. Dallacasa, L. Romanò: „Photocatalytic, spectroscopic and transport properties of lanthanide-doped TiO₂ nanocrystals“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) S2149–S2160.
- [147] L. Hu, H. Song, G. Pan, B. Yan, R. Qin, Q. Dai, L. Fan, S. Li, X. Bai: „Photoluminescence properties of samarium-doped TiO₂ semiconductor nanocrystalline powders“, *Journal of Luminescence* **127** (2007) 371–376.
- [148] J.-W. Shi, J.-T. Zheng, Y. Hu, Y.-C. Zhao: „Influence of Fe³⁺ and Ho³⁺ co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂“, *Materials Chemistry and Physics* **106** (2007) 247–249.
- [149] M. A. Hamza, A. Sh. Khalil, H. M. Yaseen: „Synthesis of Yb³⁺ doped TiO₂ nano particles powder as IR filter via sol-gel“, *Advances in Materials Physics and Chemistry* **3** (2013) 214–216.
- [150] S. Obregón, A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón: „High-performance Er³⁺–TiO₂ system: Dual up-conversion and electronic role of the lanthanide“, *Journal of Catalysis* **299** (2013) 298–306.
- [151] V. C. Bhethanabotla, D. R. Russell, J. N. Kuhn: „Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Part 2. Role of rare earth elements in the titania phase“, *Applied Catalysis B: Environmental* **202** (2017) 156–164.
- [152] X. Yan, J. He, D. G. Evans, X. Duan, Y. Zhu: „Preparation, characterization and photocatalytic activity of Si-doped and rare earth-doped TiO₂ from mesoporous precursors“, *Applied Catalysis B: Environmental* **55** (2005) 243–252.
- [153] L. Diamandescu, F. Vasiliu, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Feder, A. M. Vlaicu, C. M. Teodorescu, D. Macovei, I. Enculescu, V. Parvulescu, E. Vasile: „Structural and photocatalytic properties of iron- and europium-doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions“, *Materials Chemistry and Physics* **112** (2008) 146–153.
- [154] X. Qi, H. Zou, Y. Song, H. Zhang, H. Zhao, Z. Shi, Y. Sheng: „Hydrothermal synthesis and luminescence properties of TiO₂:Eu³⁺ submicrospheres“, *Ceramics International* **40** (2014) 12993–12997.
- [155] H. Li, Y. Sheng, H. Zhao, Y. Song, F. Gao, Q. Huo, H. Zou: „Facile synthesis and luminescent properties of TiO₂:Eu³⁺ nanorods and spindle-shaped nanoparticles from titanate nanotubes precursors“, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 4322–4328.
- [156] H. Li, K. Zheng, Y. Sheng, Y. Song, H. Zhang, J. Huang, Q. Huo, H. Zou: „Facile synthesis and luminescence properties of TiO₂:Eu³⁺ nanobelts“, *Optics and Laser Technology* **49** (2013) 33–37.

- [157] M. Pedroni, F. Piccinelli, S. Polizzi, A. Speghini, M. Bettinelli, P. Haro-González: „Upconverting Ho–Yb doped titanate nanotubes“, *Materials Letters* **80** (2012) 81–83.
- [158] J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li: „UV raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk“, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 927–935.
- [159] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, Y. Wang: „Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: Preparation, phase transformation and photocatalytic properties“, *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003) 2261–2265.
- [160] V. Štengl, S. Bakardjieva: „Molybdenum-doped anatase and its extraordinary photocatalytic activity in the degradation of Orange II in the UV and Vis regions“, *Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 19308–19317.
- [161] F. Li, X. Li, M. Hou: „Photocatalytic degradation of 2-Mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺–TiO₂ suspension for odor control“, *Applied Catalysis B: Environmental* **48** (2004) 185–194.
- [162] K. M. Parida, N. Sahu: „Visible light induced photocatalytic activity of rare earth titania nanocomposites“, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **287** (2008) 151–158.
- [163] U. Hörmann, U. Kaiser, M. Albrecht, J. Geserick, N. Hüsing: „Structure and luminescence of sol-gel synthesized anatase nanoparticles“, *Journal of Physics: Conference Series* **209** (2010) 012039 (7pp).
- [164] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto: „Fundamentals of Phosphors“, CRC Press, New York, 2007.
- [165] M. D. Dramićanin: „Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review“, *Methods and Applications in Fluorescence* **4** (2016) 42001 (23pp).
- [166] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli: „Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences“, *Chemical Society Reviews* **39** (2010) 189–227.
- [167] O. S. Wolfbeis: „An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging“, *Chemical Society Reviews* **44** (2015) 4743–4768.
- [168] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite: „The spectra of the doubly and triply ionized rare earths“, *Applied Optics* **2** (1963) 675–686.
- [169] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque: „An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids“, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2005.
- [170] P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick: „A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions“, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 448–453.
- [171] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto: „Phosphors Handbook 2nd Edition“, CRC Press, New York, 2006.
- [172] M. G. Brik, A. M. Srivastav: „Crystal field studies of the Mn⁴⁺ energy levels in the perovskite, LaAlO₃“, *Optical Materials* **35** (2013) 1544–1548.
- [173] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. C. M. Beenackers: „Photocatalytic degradation for environmental applications - A review“, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **77** (2002) 102–116.
- [174] A. E. H. Machado, K. A. Borges, T. A. Silva, L. M. Santos, M. F. Borges, W. A. Machado, B. P. Caixeta, M. Dias França, S. M. Oliveira, A. G. Trovó, A. O. T. Patrocínio: Applications of mesoporous ordered semiconductor materials–case study of TiO₂ (chapter 5), ed. Segun Raphael Bello „Solar Radiation Applications“, InTechOpen, 2015.
- [175] I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, E. S. Džunuzović, J. M. Nedeljković: „New hybrid properties of TiO₂ nanoparticles surface modified with catecholate type ligands“, *Nanoscale Research Letters* **5** (2010) 81–88.
- [176] I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković: „Surface modification of colloidal TiO₂ nanoparticles with bidentate benzene derivatives“, *Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 12645–12652.

- [177] T. D. Savić, I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, J. M. Nedeljković: „Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring catecholate type ligands: a combined DFT and experimental study of optical properties“, *Nanoscale* **4** (2012) 1612–1619.
- [178] P. Serp, B. Machado: Nanostructured carbon materials for catalysis, Chapter 8: „Photocatalysis on Nanostructured Carbon Supported Catalysts“, *The Royal Society of Chemistry*, 2015 (412–444).
- [179] Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, R. M. Mohamed: „Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)“, *Journal of Hazardous Materials* **166** (2009) 138–143.
- [180] G. Dagan, M. Tomkiewicz: „TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments“, *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 12652–12655.
- [181] W. L. Bragg: „The crystalline state: Volume I“, *The Macmillan Company*, New York, 1934.
- [182] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“, *Journal of American Chemical Society*, **60** (1938) 309–319.
- [183] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. Halenda: „The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms“, *Journal of American Chemical Society* **73** (1951) 373–380.
- [184] A. Antić-Jovanović: „Molekulska spektroskopija: Spektrohemijski aspekt“, *Fakultet za fizičku hemiju*, Beograd, 2006.
- [185] J. H. Nobbs: „Kubelka-Munk theory and the prediction of reflectance“, *Coloration Technology* **15** (1985) 66–75.
- [186] Q. Cheng, J. Siu, W. Cai: „Enhanced upconversion emission in Yb³⁺ and Er³⁺ codoped NaGdF₄ nanocrystals by introducing Li⁺ ions“, *Nanoscale* **4** (2012) 779–784.
- [187] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar: „Effect of Li⁺-ion on enhancement of photoluminescence in Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors prepared by combustion technique“, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) 2368–2374.
- [188] K. Sahu, V. V. S. Murty: „Novel sol-gel method of synthesis of pure and aluminium doped TiO₂ nanoparticles“, *Indian Journal of Pure and Applied physics* **54** (2016) 485–488.
- [189] H. Zhao, L. Liu, J. M. Andino, Y. Li: „Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels“, *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) 8209–8216.
- [190] K. D. Dobson, A. J. McQuillan: „In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aromatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **56** (2000) 557–565.
- [191] S. Tunesi, M. A. Anderson: „Surface effects in photochemistry: An in situ cylindrical internal reflection-fourier transform infrared investigation of the effect of ring substituents on chemisorption onto TiO₂ Ceramic Membranes“, *Langmuir* **8** (1992) 487–495.
- [192] P. Z. Araujo, P. J. Morando, M. A. Blesa: „Interaction of catechol and gallic acid with titanium dioxide in aqueous suspensions. I. Equilibrium studies“, *Langmuir* **21** (2005) 3470–3474.
- [193] T. D. Savić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, V. M. Rakić, I. A. Janković: „The effect of substituents on the surface modification of anatase nanoparticles with catecholate-type ligands: a combined DFT and experimental study“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 20796–20805.
- [194] T. Rajh, L. X. Chen, K. Lukas, T. Liu, M. C. Thurnauer, D. M. Tiede: „Surface restructuring of nanoparticles: An efficient route for ligand–metal oxide crosstalk“, *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 10543–10552.
- [195] P. A. Connor, K. D. Dobson, A. J. McQuillan: „New sol-gel attenuated total-reflection infrared spectroscopic method for analysis of adsorption at metal-oxide surfaces in aqueous-solutions - chelation of TiO₂, ZrO₂, and Al₂O₃ surfaces by catechol, 8-quinolinol, and acetylacetone“, *Langmuir* **11** (1995) 4193–4195.

- [196] H. Gulley-Stahl, P. A. Hogan II, W. L. Schmidt, S. J. Wall, A. Buhrlage, H. A. Bullen: „Surface complexation of catechol to metal oxides: An ATR-FTIR, adsorption, and dissolution study“, *Environmental Science and Technology* **44** (2010) 4116–4121.
- [197] L. J. Bellamy: „The Infrared Spectra of Complex Molecules“, 2nd Edition, Chapman and Hall Ltd., London, 1980.
- [198] Y. Tan, Y. Wang, L. Jiang, D. Zhu: „Thiosalicylic acid-functionalized silver nanoparticles synthesized in one-phase system“, *Journal of Colloid and Interface Science* **249** (2002) 336–345.
- [199] R.-T. Wu, S. L.-C. Hsu: „Preparation of highly concentrated and stable suspensions of silver nanoparticles by an organic base catalyzed reduction reaction“, *Materials Research Bulletin* **43** (2008) 1276–1281.
- [200] J. Yang, J. Dai, J. Li: „Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity“, *Applied Surface Science* **257** (2011) 8965–8973.
- [201] W. Su, J. Chen, L. Wu, X. Wang, X. Wang, X. Fu: „Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO₂ prepared by an ultrasound method“, *Applied Catalysis B: Environmental* **77** (2008) 264–271.
- [202] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano: „Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst“, *Catalysts* **3** (2013) 36–73.
- [203] A. J. Kenyon: „Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics“, *Progress in Quantum Electronics* **26** (2002) 225–284.
- [204] Y.-C. Li, Y.-H. Chang, Y.-F. Lin, Y.-S. Chang, Y.-J. Lin: „Luminescent properties of trivalent praseodymium-doped lanthanum aluminum germanate LaAlGe₂O₇“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 1940–1945.
- [205] S. Yildirim, M. Yurddaskal, T. Dikici, I. Aritman, K. Ertekin, E. Celik: „Structural and luminescence properties of undoped, Nd³⁺ and Er³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis method“, *Ceramics International* **42** (2016) 10579–10586.
- [206] L. Dolgov, V. Kiisk, V. Reedo, S. Pikker, I. Sildos, J. Kikas: „Sensitizing of Sm³⁺ fluorescence by silver dopant in the TiO₂ films“, *Central European Journal of Physics* **9** (2011) 542–546.
- [207] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, F. Silva, C. D. Donega, S. Alves, A. V. M. de Andrade, S. Yanagida, J. A. G. Williams: „The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 1542–1548.
- [208] O. S. Wolfbeis, A. Dürkop, M. Wu, Z. Lin: „A europium-ion-based luminescent sensing probe for hydrogen peroxide“, *Angewandte Chemie International Edition* **41** (2002) 4495–4498.
- [209] R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft: „Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals“, *Molecular Physics* **102** (2004) 1319–1330.
- [210] P. A. Tanner: „Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium“, *Chemical Society Reviews* **42** (2013) 5090–5101.
- [211] K. Binnemans: „Interpretation of europium(III) spectra“, *Coordination Chemistry Reviews* **295** (2015) 1–45.
- [212] A. Conde-Gallardo, M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón, R. Palomino-Merino: „Photoluminescence properties of the Eu³⁺ activator ion in the TiO₂ host matrix“, *Applied Physics Letters* **78** (2001) 3436–3438.
- [213] Q. Meng, H. Zhang, S. Wang, L. Fu, Y. Zheng, K. Yang: „Preparation and characterization of luminescent thin films doped with rare earth (Tb³⁺, Eu³⁺) complexes derived from a sol–gel process“, *Materials Letters* **45** (2000) 213–216.
- [214] C. Xueyuan, L. Wenqin, L. Yongsheng, L. Guokui: „Recent progress on spectroscopy of lanthanide ions incorporated in semiconductor nanocrystals“, *Journal of Rare Earths* **25** (2007) 515–525.
- [215] A. Chakraborty, G. H. Debnath, N. R. Saha, D. Chattopadhyay, D. H. Waldeck, P. Mukherjee: „Identifying the correct host–guest combination to sensitize trivalent lanthanide (guest) luminescence: Titanium dioxide nanoparticles as a model host system“, *Journal of Physical Chemistry C* **120** (2016) 23870–23882.

- [216] M. Vijayakumar, K. Marimuthu: „Structural and luminescence properties of Dy³⁺ doped oxyfluoroborophosphate glasses for lasing materials and white LEDs“, *Journal of Alloys and Compounds* **629** (2015) 230–241.
- [217] T. Smith, J. Guild: „The C.I.E. colorimetric standards and their use“, *Transactions of the Optical Society* **33** (1931) 73–134.
- [218] B. R. Judd: „Optical absorption intensities of rare-earth ions“, *Physical Review* **127** (1962) 750–761.
- [219] G. S. Ofelt: „Intensities of crystal spectra of rare-earth ions“, *Journal of Chemical Physics* **37** (1962) 511–520.
- [220] P. Babu, C. K. Jayasankar: „Optical spectroscopy of Eu³⁺ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses“, *Physica B: Condensed Matter* **279** (2000) 262–281.
- [221] H. Wen, G. Jia, C.-K. Duan, P. A. Tanner, B. J. Sun, H. W. Song, J. W. Wang, H. S. Peng, X. B. Zhang, S. Z. Lu, et al.: „Understanding Eu³⁺ emission spectra in glass“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 9933–9937.
- [222] D. J. Jovanović, K. Vuković, K. Smits, V. Đorđević, M. Dramićanin: „Europium(III)-doped A₂Hf₂O₇ (A = Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties“, *Optical Materials* **61** (2016) 68–76.
- [223] L. Đaćanin, S. R. Lukić, D. M. Petrović, M. Nikolić, M. D. Dramićanin: „Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from Zn₂SiO₄:Eu³⁺ nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method“, *Physica B: Condensed Matter* **406** (2011) 2319–2322.
- [224] C. W. Nielson, G. F. Koster: „Spectroscopic coefficients of the pⁿ, dⁿ, and fⁿ configurations“, The MIT Press, Massachusetts, 1963.
- [225] M. Kumar, T. K. Seshagiri, S. V. Godbole: „Fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of Eu³⁺ doped SrBPO₅“, *Physica B: Condensed Matter* **410** (2013) 141–146.

7. Prilog

Biografski podaci

Bojana Milićević rođena je 02. marta 1985. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju „Sveti Sava“ na prirodno-matematičkom smeru. Osnovne akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, upisala je školske 2004/05 i završila sa prosečnom ocenom 8,97. Diplomski rad „Termička stabilnost amorfnе legure $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{3,0}\text{C}_{0,5}$ “ pod rukovodstvom Prof. dr Dragice Minić odbranila je sa ocenom deset u aprilu 2011. godine. Master akademske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, završila je sa prosečnom ocenom 9,80 i master rad „Mehanizam kristalizacije amorfnе legure $\text{Fe}_{89,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Si}_{5,2}\text{B}_{3,0}\text{C}_{0,5}$ “ pod rukovodstvom Prof. dr Dragice Minić odbranila je sa ocenom deset u novembru 2011. godine. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, upisala je u februaru 2012. godine.

U laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, zaposlena je od decembra 2011. godine kao istraživač pripravnik u grupi Prof. dr Miroslava Dramićanina. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 22.05.2014. godine na naučnom veću INN Vinča. Angažovana je na naučno-istraživačkom projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (III45020) pod nazivom „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije“, čiji je rukovodilac dr Jovan Nedeljković.

Bojana Milićević je do sada objavila šest radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), tri rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23), petnaest radova saopšteno je na skupovima međunarodnog značaja i štampano u izvodu (M34) i jedan rad saopšten je na skupu nacionalnog značaja i štampan je u izvodu (M64).

Bibliografski podaci

M21a – Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti

1. L. Lenhardt, I. Zeković, T. Dramićanin, **B. Milićević**, J. Burojević, M. D. Dramićanin: „Characterization of cereal flours by fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC“, *Food Chemistry* **229** (2017) 165–171. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.02.070
2. D. Manojlović, L. Lenhardt, **B. Milićević**, M. Antonov, V. Miletić, M. D. Dramićanin: „Evaluation of Staining-Dependent Colour Changes in Resin Composites Using Principal Component Analysis“, *Scientific Reports* **5** (2015): 14638 (8pp), DOI:10.1038/srep14638.
3. **B. Milićević**, V. Đorđević, D. Lončarević, S. P. Ahrenkiel, M. D. Dramićanin and J. M. Nedeljković: „Visible light absorption of surface modified TiO₂ powders with bidentate benzene derivatives“, *Microporous and Mesoporous Materials* **207** (2015): 184–189, DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.06.028.

M21 – Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. **B. Milićević**, V. Đorđević, K. Vuković, G. Dražić, M. D. Dramićanin: „Effects of Li⁺ co-doping on Eu³⁺ activated TiO₂ anatase nanoparticles“, *Optical Materials* **72** (2017) 316–322. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.06.029.
2. **B. Milićević**, M. Marinović-Cincović, M. D. Dramićanin: „Non-isothermal crystallization kinetics of Y₂Ti₂O₇“, *Powder Technology* **310** (2017) 67–73, DOI: 10.1016/j.powtec.2017.01.001.
3. **B. Milićević**, S. Kuzman, S. J. Porobić, M. Marinović-Cincović, M. D. Dramićanin: „Non-isothermal crystallization kinetics of the heavy-group lanthanide dititanates“, *Optical Materials* (2017) In Press. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.03.058.
4. R. Krsmanović Whiffen, Ž. Antić, **B. Milićević**, M. Pošarac-Marković, Dj. Janačković, M. D. Dramićanin, M.G. Brik, I. Steins, Dj. Veljović: „Polycrystalline (Y_{0.7}Gd_{0.3})₂O₃:Eu³⁺ ceramics fabricated by spark plasma sintering: Densification and microstructure development“, *Ceramics International* **40** (2014): 8853–8862, DOI:10.1016/j.ceramint.2014.01.108.
5. M. Marinović-Cincović, B. Janković, **B. Milićević**, Ž. Antić, R. Krsmanović Whiffen, M. D. Dramićanin: „The comparative kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process of Eu³⁺ doped Zn₂SiO₄ powders prepared via polymer induced sol–gel method“, *Powder Technology* **249** (2013): 497–512, DOI: 10.1016/j.powtec.2013.09.020.

M22 – Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima

1. M. Antonov, L. Lenhardt, D. Manojlović, **B. Milićević**, I. Zeković, M. Dramićanin: „Changes of color and fluorescence of resin composites immersed in beer“, Journal of Esthetic and Restorative Dentistry **28** (2016) 330–338. DOI: 10.1111/jerd.12232.

M23 – Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. M. Antonov, L. Lenhardt, D. Manojlović, **B. Milićević**, M. D. Dramićanin: „Discoloration of resin based composites in natural juices and energy drinks“, Vojnosanitetski Pregled (2016) In Press. DOI: 10.2298/VSP161018394A.

M34 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. L. L. Acković, I. Zeković, T. Dramićanin, B. Milićević, J. Burojević, M. D. Dramićanin: „Authentication of Serbian fruit brandies using optical and synchronous fluorescence spectroscopy coupled with chemometric tools“, -1st Food Chemistry conference, 30. october - 1. november 2016, Amsterdam, Netherlands, pp. 55
2. I. Zeković, L. L. Acković, T. Dramićanin, B. Milićević, J. Burojević, M. D. Dramićanin: „Fluorescence spectroscopy coupled with multivariate analysis for authentication of beer“, -1st Food Chemistry conference, 30. october - 1. november 2016, Amsterdam, Netherlands, pp. 55
3. M. Marinović-Cincović, **B. Milićević**, S. Kuzman, M. Dramićanin: „Study of crystallization of $Tm_2Ti_2O_7$ powder under non-isothermal conditions“, -5th International Conference „Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems“ CIMTEC, 5-9 June 2016, Perugia, Italy, pp.142
4. I. Zeković, L. Lenhardt, **B. Milićević**, T. Dramićanin, M. D. Dramićanin: „Analysis of intact cereal flours by fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC“, -4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 152
5. M. Antonov, **B. Milićević**, L. Lenhardt, I. Zeković, D. Manojlović, M. D. Dramićanin: „Discoloration effects of dental composite materials stained in beer“, -4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 176
6. M. Marinović-Cincović, B. Janković, **B. Milićević**, M. D. Dramićanin: „Non-isothermal crystallization process of Eu^{3+} doped Zn_2SiO_4 powders“, -4th International Conference on

- the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 222
7. **B. Milićević**, S. Čulubrk, Ž. Antić, M. Dramićanin, M. Marinović-Cincović: „Non-isothermal kinetic behavior of crystallization process of $Y_2Ti_2O_7$ “, -4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 233
 8. V. Đorđević, **B. Milićević**, G. Dražić, M. D. Dramićanin: „The effect of Li^+ co-doping on structural, morphological and optical properties of $TiO_2:Eu^{3+}$ nanopowders“, -4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 267
 9. D. Manojlović, M. Antonov, **B. Milićević**, L. Lenhardt, M. D. Dramićanin: „Staining kinetics of dental resin composites“, -4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 300
 10. M. Marinović-Cincović, **B. Milićević**, S. Čulubrk, M. D. Dramićanin: „Non-isothermal kinetic behavior for crystallization process of $Lu_2Ti_2O_7$ precursor powder prepared by Pechini method“, -3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 25-28 avgust 2015, Ljubljana, Slovenia, pp. 193
 11. R. Krsmanović Whiffen, **B. Milićević**, Ž. Antić, M. D. Dramićanin, B. Viana, J. Merlet, D. Bregiroux: „Densification of Nanocrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ by Combining Slip Casting and Spark Plasma Sintering: Fabrication and Characterization“, -4th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 14-19 jul 2013, Gdansk, Poljska, pp. 100
 12. **B. Milićević**, M. G. Nikolić, R. M. Krsmanović, A. Suganuma, M. D. Dramićanin: „Temperature dependences of photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped $GdAlO_3$ and $YAlO_3$ ceramics“, -3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 03-06 septembar 2012, Beograd, Srbija, pp.58
 13. **B. Milićević**, M. Marinović-Cincović, Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. D. Dramićanin: „Crystallization kinetics of Zn_2SiO_4 powders prepared via polymer induced sol-gel method“, -3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 03-06 septembar 2012, Beograd, Srbija, pp. 214
 14. R. M. Krsmanović, D. Bregiroux, Ž. Antić, **B. Milićević**, B. Viana, M. D. Dramićanin: „Optimization of plasma sintering conditions to produce polycrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ceramics of sub-micron grain size“, -3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 03-06 septembar 2012, Beograd, Srbija, pp. 73
 15. V. Đorđević, M. G. Nikolić, **B. Milićević**, M. D. Dramićanin: „Judd-Ofelt and Crystal Field Analysis of Luminescence of Eu^{3+} -doped Cubic $(Y_{0.5}La_{0.5})_2O_3$ Nanoparticles“, -2nd International Conference on Optical Electronic and Electrical Materials, 05-07 avgust 2012, Šangaj, Kina, pp. 56

1. M. Medić, I. Vujičić, S. Mašić, **B. Milićević**, M. D. Dramićanin: „Effect of gamma-irradiation on functional properties of paper of cultural heritage document“, Inter.Regio.Sci. 2016, Novi Sad, decembar 2015, pp 73.

Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

1. Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):

B. Milićević, V. Đorđević, D. Lončarević, S. P. Ahrenkiel, M. D. Dramićanin, J. M. Nedeljković: „Visible light absorption of surface modified TiO₂ powders with bidentate benzene derivatives“, Microporous and Mesoporous Materials **207** (2015) 184–189. IF(2015)=3,349. doi:10.1016/j.micromeso.2015.06.028.

2. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

B. Milićević, V. Đorđević, K. Vuković, G. Dražić, M. D. Dramićanin: „Effects of Li⁺ co-doping on Eu³⁺ activated TiO₂ anatase nanoparticles“, Optical Materials **72** (2017) 316–322. IF(2016)=2,238. doi: 10.1016/j.optmat.2017.06.029.

3. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

V. Đorđević, **B. Milićević**, G. Dražić, M.D. Dramićanin: „The effect of Li⁺ co-doping on structural, morphological and optical propertie of TiO₂:Eu³⁺ nanopowders“, -4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31. avgust - 04. septembar 2015, Budva, Montenegro, pp. 267.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Бојана Милићевић

Број индекса 2011/0327

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Модификација структурних, морфолошких и оптичких својстава анатас TiO_2

наночестица допирањем тровалентним јонима ретких земаља

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Бојана Милићевић _____

Број индекса _____ 2011/0327 _____

Студијски програм _____ Физичка хемија материјала _____

Наслов рада _____ Модификација структурних, морфолошких и оптичких својстава _____

анатас TiO_2 наночестица допирањем тровалентним јонима ретких земаља _____

Ментор _____ др Ивана Стојковић Симатовић и Проф. др Мирослав Драмићанин _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Модификација структурних, морфолошких и оптичких својстава анатас TiO_2
наночестица допирањем тровалентним јонима ретких земаља

која је моје ауторско дело.

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

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис докторанда

У Београду, _____

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.