

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Бојана М. Симовић

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА
НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРИЈАЛА НА
БАЗИ ЦИНК-ОКСИДА, ТИТАН-ДИОКСИДА
И ЦЕРИЈУМ-ДИОКСИДА ЗА ПРИМЕНУ У
ФОТОКАТАЛИЗИ**

докторска дисертација

Београд, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Бојана М. Симовић

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
NANOSTRUCTURAL MATERIALS BASED ON
ZINC OXIDE, TITANIUM DIOXIDE AND
CERIUM DIOXIDE FOR APPLICATION IN
PHOTOCATALYSIS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

Ментор

Др Александра Дапчевић, ванредни професор
Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

Чланови комисије

Др Јелена Роган, ванредни професор
Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

Др Милан Жунџић, виши научни сарадник
Универзитета у Београду,
Институт за мултидисциплинарна истраживања

Датум одбране _____

*„Добре ствари долазе у малим паковањима.“
(народна изрека)*

Предговор

1912. Циамициан (од енгл. *Ciamician*) је представио своју изванредну визију „Фотохемија будућности“. Том приликом је изнео своје уверење да ће фотохемија постати основа индустрије у будућности: „На сувим земљиштима никнуће индустријске колоније без дима и без димњака; пространства стаклених цеви ће се простирати равницама, а зграде од стакла ће се уздизати свуда; унутар њих ће се одвијати фотохемијски процеси који су до тада били чувана тајна биљака, али које ће савладати људски род који ће открити како да направе још многобројније воће од природе, јер се природи не жури, а човечанству да“. Сан Циамициана још увек није остварен, али полако постаје реалност.

2000 године проф. Фуџишима (од енгл. *Fujishima*) је изјавио да открића науке треба свима да буду доступна: „Примарни циљ науке и технологије је да створи друштво у коме људи могу имати здрав, комфоран и дуг живот. Пресудна ствар у науци и технологији је развој нових идеја које се могу применити на реалне производе и услуге, а ти нови производи и услуге ће на крају усрећити људе“. Својим открићем фотокатализатора 1972., он је дао свој допринос да створи такво друштво.

Иако је соларна фотокатализа изазвала велико интересовање у истраживању последњих деценија, она је још увек млада за комерцијализацију. Постоји само неколико примера великих соларних фотокаталитичких хемијских процеса у индустрији јер ови процеси углавном захтевају посебно дизајниране фотореакторе. Међутим, ти примери показују да фотокатализа, посебно у сунчаним регионима, може бити еколошки прихватљива алтернатива постојећим конвенционалним процесима прераде отпадних вода. Постигнути добри резултати у соларним технологијама које су нашле примену на тржишту, подстичу даља истраживања и унапређивања базирана на употреби сунца на пољу комерцијалних и индустријских процеса. У сваком случају, многе препреке и даље треба превазићи. Ако фотохемијски приступ може да превазиђе одређене недостатке конвенционалних третмана, комерцијализација фотокатализе ће се знатно повећати.

Са жељом да фотокатализа убудуће постане конвенционална метода у пречишћавању воде и ваздуха, али и широко примењена и за друге сврхе...

Бојана Симовић

Београд, фебруар 2022.

*Хвала свим мојим драгим људима, учитељима и професорима који су
обликовали мене и ову дисертацију.*

Свом садашњем ментору проф. др **Александри Данчевић**, која је утицала на финални облик овог рада и без које ова дисертација не би дочекала крај, неизмерно хвала на инспирацији, мотивацији, животним и стручним саветима, неуморној подршци, помоћи и разумевању.

Професору др **Дејану Полетију** захваљујем се на менторству, усмеравању, конструктивним и вредним саветима.

Професорки др **Јелени Роган**, која ми је заједно са проф. Полетијем омогућила да спроведем експерименте у дело, искрено се захваљујем за стручне и корисне сугестије и велику подршку током израде рада и ван њега.

Др **Ивани Вељковић**, од које је све ово почело, бескрајно се пријатељски захваљујем што ме је увела не само у област истраживања, већ и у свет наноматеријала и фотокатализе.

Посебно се захваљујем др **Јелени Здравковић** и др **Лидији Радовановић** на стручној и пријатељској подршци, успешној сарадњи и мотивацији све ове године.

Огромну захвалност дугујем драгим сарадницима др **Александру Голубовићу** и др **Наташи Томић** за несебичну, стручну, пријатну и успешну сарадњу уз коју је добрим делом произашла ова дисертација кроз незаборавно дружење.

Др **Горану Бранковићу** и др **Зорици Бранковић**, поред указане стручне помоћи, велико хвала што су ми отворили врата Института за мултидисциплинарна истраживања и обезбедили опрему и мерења која су била неопходна за израду ове дисертације.

Др **Милану Жунићу** хвала на правовременој стручној и пријатељској подршци.

Изражавам велику захвалност др **Маји Шћепановић**, др **Александру Матковићу**, др **Вељку Бокићу**, др **Николи Тасићу**, др **Југославу Крстићу**, др **Жељку Радовановићу**, др **Анђелики Бјелајац**, проф. др **Ради Петровић**, проф. др **Предрагу Вулићу**, др **Катарини Михаиловски**, др **Биљани Бабић** и проф. др **Душану Мијину** првенствено за додатна експериментална мерења, као и за сарадњу и (не)стручне савете.

Захваљујем се мојим драгим колегама из лабораторије др Горана Бранковића и свим запосленима на **Катедри за општу и неорганску хемију Технолошко-металуришког факултета** који су ми на било који начин помогли.

Наталији Милојковић и својој деци, хвала за младалачку позитивну енергију и покретачку снагу која ми је на крају била највише потребна.

Хвала свим мојим драгим људима, а посебно **пријатељима** који су били све време уз мене.

Бескрајно сам захвална мојим **Симовићима** за неизмерну подршку, мотивацију и инспирацију.

Београд, 2021.

Бојана Симовић

Извод

У овој дисертацији представљено је добијање фотокаталитички активних материјала на бази цинк-оксида, титан-диоксида и церијум-диоксида у циљу уклањања штетних текстилних боја из отпадних вода. Главне методе синтезе биле су солво- и хидротермална, а у појединим случајевима је коришћена и преципитациона. Испитана су структурна, морфолошка, термичка, текстурална, оптичка и фотокаталитичка својства добијених наноматеријала: ZnO, ZnO модификованог сребром, TiO₂, различитих титаната натријума, CeO₂, као и нанокмпозита CeO₂/ZnO и TiO₂/ZnTiO₃.

Између наночестица ZnO добијених солвотермалном синтезом и микроштапића ZnO добијених хидротермалним процесом нема значајне разлике у фотокаталитичкој активности. Нанопрахови Ag/ZnO синтетисани преципитационом методом су мање ефикасни у разградњи боје RO16 у односу на солвотермално добијене нанопрахове Ag/ZnO.

Девет производа на бази TiO₂ је добијено при различитим условима хидротермалног третмана полазног наноанатаса у раствору NaOH. Једнофазни титанат Na_{0,4}H_{1,6}Ti₂O₅·H₂O, који је неактиван за разградњу RO16, добијен је након најинтезивнијег третмана.

Испитан је утицај различитих прекурсора, коришћених при хидротермалној синтези, на добијање CeO₂ и његова својства. Иако ниједан добијени нанопрах CeO₂ није показао значајну фотокаталитичку активност за разградњу RO16, онај добијен из CeCl₃·7H₂O показао се као одличан адсорбент.

Код ZnO прахова са различитим садржајем CeO₂ одређен је оптималан удео CeO₂ у циљу побољшања фотокаталитичке ефикасности ZnO. Композит који садржи 5 mol.% CeO₂ има бољу фотокаталитичку ефикасност приликом разградње RO16 у односу на немодификовани ZnO.

Приликом синтезе композита на бази TiO₂ и ZnO добијен је нанокмпозит са 42 mas.% TiO₂ и 58 mas.% ZnTiO₃ који има већу ефикасност него TiO₂ приликом уклањања боје AG25.

Кључне речи: наноматеријали, цинк-оксид, титан-диоксид, титанати, церијум-диоксид, нанокмпозити, хидротермална/солвотермална синтеза, фотокатализа, антимиљробна активност.

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Инжењерство материјала

Abstract

The synthesis of photocatalytic materials based on ZnO, TiO₂ and CeO₂ for textile wastewater treatment is presented in this dissertation. The main synthetic procedures were solvo- and hydrothermal but, the precipitation method was used as well. The structural, morphological, thermal, textural, optical and photocatalytic properties of the obtained nanomaterials: ZnO, Ag modified ZnO, TiO₂, various Na titanates, CeO₂, CeO₂/ZnO and TiO₂/ZnTiO₃ nanocomposites, were examined.

There was no significant difference in photocatalytic activity between the solvothermally obtained ZnO nanoparticles and hydrothermally prepared ZnO microrods. Based on degradation of RO16, all the Ag/ZnO nanopowders obtained by the precipitation method were less efficient than ones synthesized by the solvothermal method.

TiO₂-based products were obtained by the hydrothermal treatment of starting nanoanatase using NaOH solution under different conditions. The single Na_{0.4}H_{1.6}Ti₂O₅·H₂O, which was inactive for degradation RO16, was obtained after the most intensive treatment.

The influence of different precursors used in the hydrothermal synthesis, on the properties of obtained CeO₂ nanopowders was investigated. Although none of obtained CeO₂ did not show any significant photocatalytic activity to RO16, one synthesized from the CeCl₃·7H₂O exhibited adsorption property.

In order to improve the photocatalytic efficiency of ZnO, the optimal CeO₂ content in ZnO powders was determined. The composite containing 5 mol% of CeO₂ showed better photocatalytic efficiency in the degradation of RO16 compared to the unmodified ZnO.

The nanocrystalline composite containing 42 wt% of TiO₂ and 58 wt% of ZnTiO₃, was obtained within the try to synthesize TiO₂/ZnO composites, was more efficient than the TiO₂ in removal of AG25.

Keywords: Nanomaterials, zinc oxide, titanium dioxide, titanates, cerium dioxide, nanocomposites, hydrothermal/solvothermal synthesis, photocatalysis, antimicrobial activity.

Area of science: Technological Engineering

Sub-area of science: Materials Engineering

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1. Наноструктурни материјали	3
2.1.1. Цинк-оксид.....	5
2.1.2. Титан-диоксид и титанати.....	6
2.1.3. Церијум-диоксид.....	9
2.2. Методе припреме оксида	10
2.2.1. Наноструктуре ZnO добијене хидротермалном и преципитационом методом.....	13
2.2.2. Наноструктуре TiO ₂ и титаната добијене хидротермалном методом.....	15
2.2.3. Наноструктуре CeO ₂ добијене хидротермалном синтезом.....	18
2.3. Хетерогена фотокатализа	19
2.3.1. Кинетика фотокатализе	23
2.3.2. Хетерогена фотокатализа помоћу ZnO	23
2.3.3. Хетерогена фотокатализа помоћу TiO ₂	25
2.3.4. Хетерогена фотокатализа помоћу CeO ₂	28
2.3.5. Модификација фотокатализатора.....	29
2.3.5.1. Површинска модификација фотокатализатора племенитим металом	29
2.3.5.2. Композитни полупроводнички фотокатализатори	30
2.3.6. Параметри који утичу на кинетику хетерогене фотокатализе	30
2.3.6.1. Утицај почетне концентрације загађујуће супстанце	30
2.3.6.2. Утицај количине катализатора	31
2.3.6.3. Утицај вредности рН.....	31
2.3.6.4. Утицај интензитета и таласне дужине зрачења.....	32
2.3.6.5. Утицај температуре	33
2.3.6.6. Утицај неорганских јона.....	33
2.3.7. Боје као загађујуће супстанце.....	34
2.3.7.1. Реактивно наранџаста 16	35
2.3.7.2. Мочилско плава 9	36
2.3.7.3. Кисело зелена 25	37

2.3.7.4. Етил љубичаста.....	37
2.4. Антимикробно дејство	38
2.5. Сензори влаге.....	39
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	42
3.1. Поступци припреме узорака.....	42
3.1.1. Добијање ZnO.....	42
3.1.2. Добијање Ag/ZnO.....	43
3.1.3. Добијање материјала на бази TiO ₂	44
3.1.4. Добијање CeO ₂	45
3.1.5. Добијање нанокмпозита CeO ₂ /ZnO	46
3.1.6. Добијање нанокмпозита TiO ₂ /ZnO.....	46
3.2. Методе карактеризације узорака	47
3.2.1. Рендгенска дифракција праха	48
3.2.2. Термијска анализа.....	49
3.2.3. Електронска микроскопија	49
3.2.4. Инфрацрвена спектроскопија	50
3.2.5. Раманска спектроскопија	50
3.2.6. Одређивање специфичне површине и порозности материјала	51
3.2.7. Одређивање ширине забрањене зоне (UV-Vis Дифузионо-рефлексиона спектроскопија)	51
3.2.8. Адсорпциона и фотокаталитичка мерења (UV-Vis спектроскопија).....	52
3.2.9. Антимикробна активност	53
3.2.10. Израда и тестирање сензора влаге.....	54
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	56
4.1. Нанопрахови на бази ZnO	56
4.1.1. Немодификовани прахови ZnO	56
4.1.1.1. Структурне и микроструктурне карактеристике	56
4.1.1.2. Фотокаталитичка својства	60
4.1.2. Сребром модификовани нанопрахови ZnO добијени солвотермалном методом	62
4.1.2.1. Структурна, морфолошка, оптичка и текстуална својства	62
4.1.2.2. Фотокаталитичка својства	69

4.1.2.3. Антимикробно дејство	73
4.1.3. Сребром модификовани нанопрахови ZnO добијени преципитационом методом .	75
4.1.3.1. Структурна, морфолошка и оптичка својства	74
4.1.3.2. Фотокаталитичка својства	80
4.1.4. Поређење сребром модификованих наноправова ZnO добијених солвотермалном и преципитационом методом	81
4.2. Прахови на бази TiO₂	83
4.2.1. Хидротермални третман TiO ₂	83
4.2.1.1. Структурна, морфолошка, оптичка и текстуална својства.....	83
4.2.1.2. Фотокаталитичка својства	94
4.2.1.3. Добијени титанат као сензор влаге	95
4.2.2. Хидротермална синтеза TiO ₂ из титан(IV)-бутоксида	99
4.3. Нанопрахови CeO₂ добијени хидротермалном методом	101
4.3.1. Структурна, морфолошка и спектрална својства	102
4.3.2. Фотокаталитичка ефикасност	109
4.4. Нанокompозити	111
4.4.1. CeO ₂ /ZnO нанокompозити добијени хидротермалном синтезом	111
4.4.1.1. Структурна, морфолошка и оптичка својства.....	111
4.4.1.2. Фотокаталитичка својства	116
4.4.2. TiO ₂ /ZnO нанокompозит добијен хидротермалном синтезом	118
4.4.2.1. Структурне и микроструктурне карактеристике	118
4.4.2.2. Фотокаталитичка својства	120
5. ЗАКЉУЧАК	122
ЛИТЕРАТУРА	126

1. УВОД

Током последњих година доста се тежи смањењу загађености околине и очувању животне средине. Многе органске супстанце које се испуштају као отпад из савремених индустријских постројења чине главне загађујуће материје у води и земљишту што даље доводи до нарушавања равнотеже у природи, а уједно утичу и на здравље живог света. За уклањање штетних супстанци, које све интензивније представљају опасност по околину, примењују се многе конвенционалне методе и све више проналазе и истражују нове које су економичније и ефикасније, да би биле доступне у свим деловима света у циљу очувања животне средине на глобалном нивоу. Једна од тих метода је хетерогена фотокаталитичка деградација загађујућих супстанци.

Главни циљ истраживања у овој докторској дисертацији јесте добијање наноструктурних материјала на бази цинк-оксида, титан-диоксида и церијум-диоксида са побољшаним фотокаталитичким својствима. Процес хетерогене фотокатализе се последњих деценија интензивно испитује у циљу проналажења одговарајућих материјала који би имали улогу катализатора са што већом ефикасношћу. Већина штетних органских материја успешно се и у потпуности разграђује у процесу фотокатализе до CO_2 и H_2O . Хетерогена фотокаталитичка разградња је заснована на осветљавању фотокатализатора [1–5] при чему се он побуђује, и као последица се стварају електрондонорска (редукциона) и електронакцепторска (оксидациона) места. Процес је хетероген услед присуства две фазе, чврсте (катализатора) и течне (раствор загађујуће супстанце). При испитивању фотокаталитичких процеса највише се користе UV (енгл. ultraviolet) зрачење, сунчева светлост и симулирана сунчева светлост, док су као катализатори најчешће у употреби наноструктурни оксидни полупроводници [4, 5]. Осим што мора бити хемијски и биолошки стабилан, нетоксичан и економски исплатив, овај наноматеријал мора испуњавати и одређене критеријуме по питању кристалне структуре једињења, величине кристалита, морфологије, ширине енергетског процепа (ширине забрањене зоне), специфичне површине, порозности и доступности активних центара [1], да би показао фотокаталитичку активност. Поред наведеног, важно је познавати и како се материјал понаша при процесима адсорпције и десорпције.

Последњих деценија, нанотехнологија је постала предмет интензивних истраживања јер омогућава добијање нових, јачих, лакших и економичнијих материјала [5, 6, 7]. Са развојем наноматеријала, јавила се велика потреба за добијањем финих оксидних нанопрахова. Познато је да наноструктурни материјали базирани на титан-диоксиду, цинк-оксиду и церијум-диоксиду поседују разноврсна механичка, термичка, оптичка, магнетна и електрична својства [6, 7] и као такви представљају једне од интересантнијих материјала последњих година. Ови материјали налазе примену у фармацији, медицини, екологији, а једна од њихових значајнијих примена јесте и у својству фотокатализатора [1, 4–6].

Досадашња фотокаталитичка истраживања највише су била заснована на TiO_2 , јер показује добру ефикасност у UV области, еколошки је прихватљив и комерцијално је доступан [1–4, 7–9]. Међутим, и ZnO све више постаје алтернативни фотокатализатор [10–13] јер је погодан за разградњу загађујућих материја делом и у видљивој области соларног спектра што представља његову велику предност, а такође је и економичнији од TiO_2 . У погледу CeO_2 , за сада оскудна литература углавном говори о његовим добрим адсорпционим својствима [14], док су фотокаталитичка својства недовољно истражена, али се могу наћи подаци да он може бити бољи фотокатализатор чак и од TiO_2 [15]. Модификовањем оксидних полупроводника, као и синтезом нанокompозита на бази ових оксида, могла би се побољшати како адсорпциона тако и фотокаталитичка својства.

Док је главни циљ истраживања ове докторске дисертације побољшање фотокаталитичких својстава материјала који имају примену у уклањању текстилних боја, додатни циљ је усмерен на развој и оптимизацију различитих метода синтезе (хидротермална, солвотермална и преципитациона) за добијање појединачних ZnO, TiO₂ и CeO₂, али и нанокмпозита базираних на наведеним оксидима, са што бољим фотокаталитичким својствима. У случају ZnO, додатно је испитана и могућност модификације сребром у циљу сужавања забрањене зоне и померања апсорпције у видљиви део спектра, али и побољшања антимикуробне активности. Кроз делимичну или потпуну фазну трансформацију комерцијалног наноанатаса до слојевитих титаната, испитана је фотокаталитичка активност различитих структурних модификација. Добијени титанат је употребљен и као сензор за детекцију влаге. Синтеза нанокмпозита имала је за циљ добијање материјала бољих функционалних својстава од својстава основних оксида ZnO, TiO₂ и CeO₂, услед синергичког ефекта појединачних оксида [16–19].

Фотокаталитичка и адсорпциона моћ добијених наноматеријала испитана је кроз утицај структурних, микроструктурних, морфолошких и оптичких својстава на разградњу и уклањање токсичних и канцерогених боја (реактивно наранџаста 16, мочилско плава 9, кисело зелена 25, етил љубичаста), чије присуство у отпадним водама представља велику опасност за живи свет. С обзиром на растућу резистентност бактерија и гљивица на постојеће антибиотике, посебан осврт је дат испитивању антимикуробних својстава ZnO, који се показао као обећавајући материјал у инхибицији раста микроорганизама [5, 11]. У ту сврху, испитано је дејство ZnO, као и дејство овог оксида модификованог сребром на бактерије *Staphylococcus aureus* и *Echerichia coli*, као и гљивицу *Candida Albicans*.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

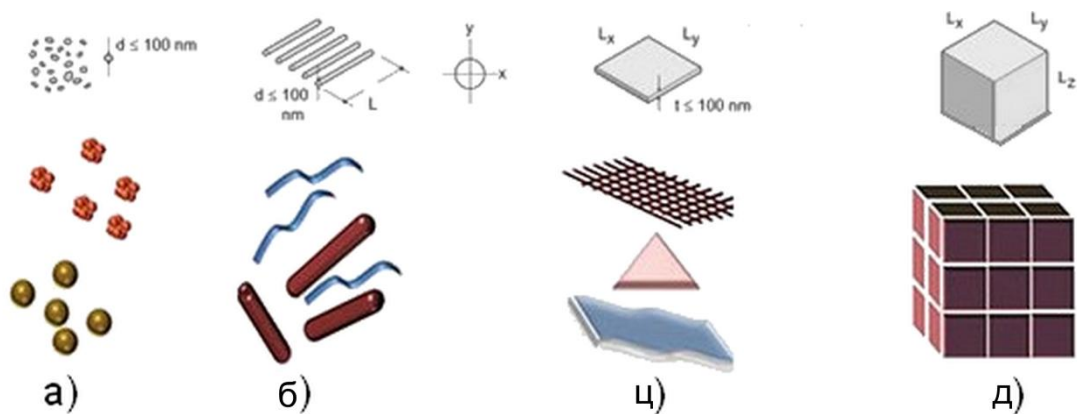
2.1. Наноструктурни материјали

Иако наноструктурни материјали спадају у новију област науке о материјалима они имају своју дугу историју. Вековима су се користили премда људи нису били ни свесни њихових димензија јер нису биле развијене технике карактеризације. Керамичко посуђе се још од давнина прекривало нанобакром и наносребром да би храна остајала свежа, а дрво се штитило посебном бакарном емулзијом [20]. Наночестице SiO_2 , које се користе за ојачавање гума, производе се као наноматеријали већ више од пола века [21]. Тек 1959. године је амерички нобеловац и физичар, Ричард Фејнман (од енгл. Richard Feynman), одржао предавање у којем је предвидео развој наноматеријала и велике могућности које нуди наносвет [20]. Он је претпоставио да материјали на наноскали добијају нова својства, а самим тим се отварају нове могућности и изазови. Термин „нанотехнологија” је 1974. први пут увео професор Норио Танигучи (од енгл. Norio Taniguchi), док је Ерик Дрекслер (од енгл. Eric Drexler) 1986. године званично употребио овај израз у својој књизи „Долази доба нанотехнологије” [22]. Последњих деценија нанотренд поприма велике размере како у научним часописима, патентима, техничким решењима тако и у разним технологијама. Произведени наноматеријали су чвршћи, проводнији, трајнији и лакши, и као такви могу се користити као ојачавајући материјали за конструкције или сензорске компоненте итд. [21]. Поред низа наведених предности, често поседују и антимикуробна и самочистећа својства.

Префикс „нано” потиче од грчке речи нанос („ $\nu\alpha\nu\sigma$ ”) што значи *сићушан* [20]. Наноматеријали представљају материјале чији су градивни елементи нанодимензија тј. имају бар једну димензију испод 100 nm. Својства материјала нанодимензија значајно су другачија од својстава истог материјала чије су градивне јединице већих димензија. Наноматеријали су хемијски реактивнији [20] јер имају драстично већу специфичну површину у поређењу са специфичном површином материјала састављених од већих честица. Код наноматеријала долазе до изражаја квантни ефекти који мењају својства материјала (механичка, електрична, оптичка, итд.). Смањење димензија градивних јединица доводи до повећања укупног удела међуповршина у материјалу и укупног удела атома који се налази на површини у односу на унутрашњост што утиче на својства материјала [23]. Наноматеријали због своје велике површинске енергије поседују тенденцију нагомилавања (агломерације) наночестица. Да би се спречила агломерација често се за стабилизацију наночестица користе површински активне супстанце које се заједничким именом називају сурфактанти (енгл. SURFace ACTive AgeNT). Сурфактанти су материје које имају својство да се адсорбују на површинама између различитих фаза у систему и да у одређеној мери модификују површинску енергију ових површина [24].

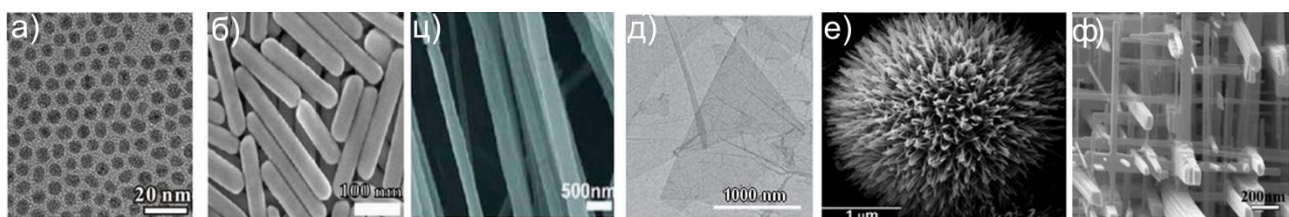
Наноструктурни материјали се могу поделити према димензионалности на нултодимензионалне (0-D), једнодимензионалне (1-D), дводимензионалне (2-D) и тродимензионалне (3-D) [23, 25]. Подела је донета на основу броја димензија које су изнад 100 nm (слика 2.1). Код 0-D наноматеријала све три димензије су на наноскали [25] односно немају ни једну димензију изнад 100 nm и у ту групу се убрајају наночестице. 1-D наноматеријали имају једну димензију већу од 100 nm и обично су облика игле, наноцеви, наножица, наноштапића и нановлакна. Интересовање за нискодимензионалне наноструктуре расте од 1991. када су откривене угљеничне наноцеви. 2-D наноматеријали имају две димензије преко 100 nm стога имају плочаст облик и обухватају нанолистиће, наноплоче, нанофилмове и нанопревлаке. Нанолистићи и наноплочице су материјали са дебљином која припада наноскали и ова два термина често се користе као синоними. Ипак постоји разлика у односу димензија дужина/ширина тј. листићи се разликују од плочица што су више издужени. 3-D наноматеријали, познати као тзв. комадни наноматеријали

(обликовани комади, таблете...), немају ни једну димензију на наноскали, тј. њихове димензије су веће од 100 nm. Међутим, 3-D наноматеријали се састоје често од различито оријентисаних нанокристалних скупина и због своје нанокристалне структуре и својстава ова класа материјала ипак припада наноматеријалима. Обично се јављају у облику скупина (групација) наночестица, нанопластица, наноцеви, наножица, наноштапића, итд.



Слика 2.1. Класификација наноматеријала према димензијама: а) 0-D наночестице и кластери б) 1-D нано-влакна, жице и штапићи ц) 2-D танки филмови и превлаке д) 3-D комадни наноматеријали [25].

Све чешће коришћење наноматеријала доприноси побољшању квалитета живота, које се огледа у нпр. ефикаснијем лечењу и пречишћавању животне средине. Могућност контролисања облика и величине наночестица (слика 2.2) утиче на крајње особине што је отворило ново поље истраживања у дизајнирању нових материјала који ће имати жељена својства за циљану примену. Да би то било изводљиво, потребно је најпре препознати који је механизам раста заступљен приликом формирања одређених морфологија. Добра илустрација тога је нпр. стварање нанокристала из раствора који обухвата брзу нуклеацију примарних честица која је праћена растом помоћу механизма укрупњавања или груписања (*агрегација*) [26]. Први механизам подразумева раст већих честица на рачун мањих, док је груписање (уређивање оријентисаним спајањем) процес код кога се наночестице исте



Слика 2.2. Наноматеријали различитих морфологија: а) Pd наночестице (0-D) б) наноштапићи Ag (1-D) ц) нановлакна полиетилен оксида (1-D) д) нанолистићи графена (2-D) е) наножице ZnO граде морфологију морског јежса (3-D) ф) мрежа наножица WO₃ (3-D) [21].

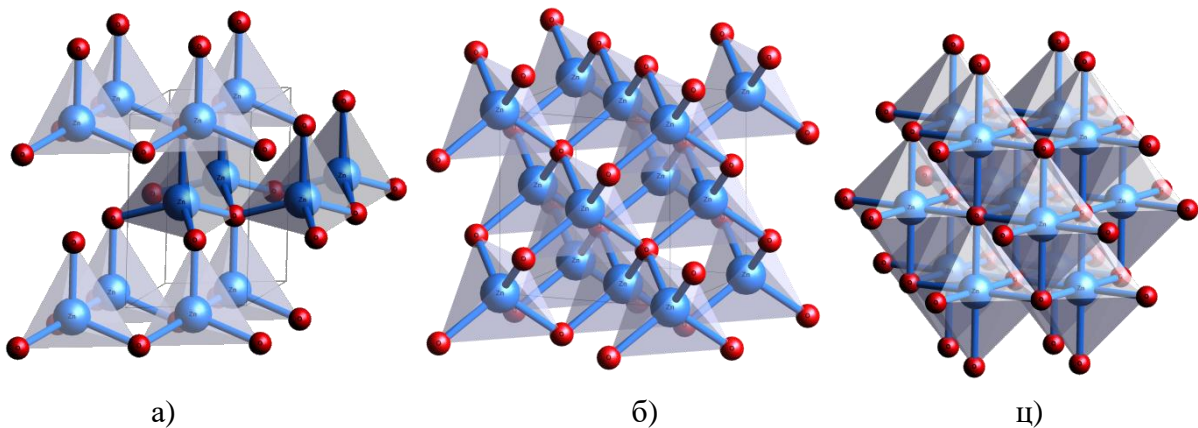
оријентације спајају у веће оријентисане агрегате градећи монокристалну структуру. Механизам груписања се често јавља код формирања анизотропних облика (наножица, наноштапића и других издужених морфологија). Током овог процеса наночестице представљају основне градивне јединице, а са интензивирањем третмана подстиче се раст честица дуж *c*-осе, што доводи до промене облика наночестица од сферних ка штапићастим и истовремено се повећавају и димензије насталих наноштапића, што је потврђено хидротермалним третманом за добијање ZnO [26].

Међу разним функционалним наноматеријалима битно место заузимају оксидни полупроводници у наноструктурном облику. Полупроводници базирани на ZnO, TiO₂ и CeO₂ као наноструктурни материјали добијају се, пре свега, у виду прахова и филмова. Јединствене особине и ефикасност ових материјала директно зависе, између осталог, од структуре и микроструктуре самог материјала. Сматра се да су наноматеријали ZnO, TiO₂ и CeO₂, али и нанокомпозити базирани на наведеним оксидима материјали будућности [2, 7–12, 14, 15, 17–19] који већ сад имају бројне примене, и у циљу њиховог максималног искоришћења, научници широм света посвећују доста пажње у изучавању њихове структуре, припреме и примене.

Важно је истаћи да оксидне наноматеријале карактерише и велика укупна порозност (удео запремине пора у укупној запремини порозног материјала > 0,4 [27]) која се дефинише величином пора, расподелом пора по величини (PSD, од енгл. Pore Size Distribution) и морфологијом пора. Према величини пора, порозни материјали могу се поделити на: *микropорозне* (величина пора < 2 nm), *мезопорозне* (величина пора од 2–50 nm) и *макропорозне* (величина пора > 50 nm) [28]. Интеракцијом јона, атома и молекула настају микропоре. Макропоре су последица одбијања честица, дефеката и пукотина које могу настати приликом напрезања и процесирања материјала. Мезопоре су резултат агломерације примарних честица приликом термичког третмана или заосталог простора између честица. У овој дисертацији претежно су добијени мезопорозни материјали. Последњих година многи истраживачи су окренути јединственим хемијским и физичким особинама мезопорозних материјала, као што су висока проводљивост, велика специфична површина, контролисана структура пора, одлична отпорност на корозију, стабилност на високим температурама, релативно ниска цена, итд. [28]. За добијање мезопорозних оксида могу се користити многе органске компоненте [28] које подстичу формирање пора као нпр. поливинилпиролидон, полиетилен-гликол, уреа, итд. [23]. Ова органска једињења у комбинацији са осталим прекурсорима учествују у синтези мезопорозних оксидних материјала. Калцинацијом (жарењем) или испирањем се уклањају органске супстанце тако да у материјалу остаје траг коришћене органске супстанце у виду пора [28].

2.1.1. Цинк-оксид

У природи се цинк-оксид јавља као минерал цинкит и кристалише у три форме: хексагонална вирцитна, кубна цинк-бленда и ретко као кубна са структуром камене соли (слика 2.3). На собној температури термодинамички најстабилнији је вирцит и због тога је најчешћи. Вирцитни ZnO има хексагоналну кристалну структуру и припада просторној групи $R\bar{6}3m$ (број 186) са параметрима јединичне ћелије датим у табели 2.1 [29]. Сваки Zn²⁺-јон је тетраедарски окружен са четири оксид-јона (слика 2.3.а) и обрнуто. Структура цинк-бленде (сфалеритска структура) (слика 2.3.б) има површински центрирану кубну решетку са анјонима који праве кубно густо паковање и катјонима смештеним у тетраедарским шупљинама [30]. Тетраедри су повезани преко рогљева. Сфалерит припада просторној групи $F\bar{4}3m$ (број 216) са параметром јединичне ћелије $a = 5,4115(2) \text{ \AA}$ [31]. Сфалеритска структура се може стабилизovati кристализацијом ZnO на супстрату са кубном кристалном решетком [32], док се структура камене соли (слика 2.3.ц) појављује само при високом притиску, око 10 GPa [32, 33]. Структура камене соли има површински центрирану кубну јединичну ћелију односно кубно густо паковање анјона са октаедарским местима попуњеним катјонима и празним тетраедарским местима. Сваки катјон је окружен са шест анјона и, обрнуто, сваки анјон је октаедарски координиран катјонима [30]. Ова структура припада просторној групи $Fm\bar{3}m$ (број 225) са параметром јединичне ћелије приказаним у табели 2.1 [34].



Слика 2.3. а) Вирцитна структура ZnO, б) структура цинк-бленде (сфалеритска структура), ц) структура камене соли (Zn^{2+} – плаве сфере, O^{2-} – црвене сфере).

Табела 2.1. Структурне карактеристике различитих модификација ZnO [29–33].

	ВИРЦИТ [29]	ЦИНК-БЛЕНДА [30, 31]	КАМЕНА СО [30, 33]
Кристални систем	Хексагонални	Кубни	Кубни
Просторна група	$R\bar{6}3m$ (број 186)	$F\bar{4}3m$ (број 216)	$Fm\bar{3}m$ (број 225)
Параметри јединичне ћелије (Å)	$a = 3,2489(1)$ $c = 5,2053(4)$	$a = 5,4115(2)$	$a = 5,64154(6)$
Запремина јединичне ћелије (Å ³)	47,58(4)	158,47(1)	179,553(6)

Независно од структуре, цинк-оксид је бела прашкаста чврста супстанца готово нерастворна у води, али растворна у киселинама и базама са којима гради соли. ZnO је термохромичан тј. када се загреје мења боју из беле у жуту, а када се охлади поново постаје бео. Ова промена боје је последица малог губитка кисеоника на високим температурама и формирања нестехиометријског $Zn_{1+x}O$ ($x = 0,00007$ на 800 °C) [35].

ZnO је нашао широку примену у технологији материјала због своје нетоксичности, хемијске и биолошке стабилности, биокompatibilности, фотокаталитичке активности, економичности, великог индекса рефракције, велике топлотне проводности, антибактеријског својства и могућности заштите од UV зрака. Као такав, користи се у производњи лекова, гуме, керамике, крема са антибактеријским и заштитним дејством од UV зрачења, као фотокатализатор, гасни сензор, варистор, соларна ћелија, пигмент, додатак храни итд. [36].

2.1.2. Титан-диоксид и титанати

Еколошки прихватљиви наноматеријали засновани на титану, као што су титан-диоксид и титанати, све више се користе у индустрији због својих добрих особина као што су биолошка и фотохемијска стабилност, каталитичка активност, нетоксичност и економичност.

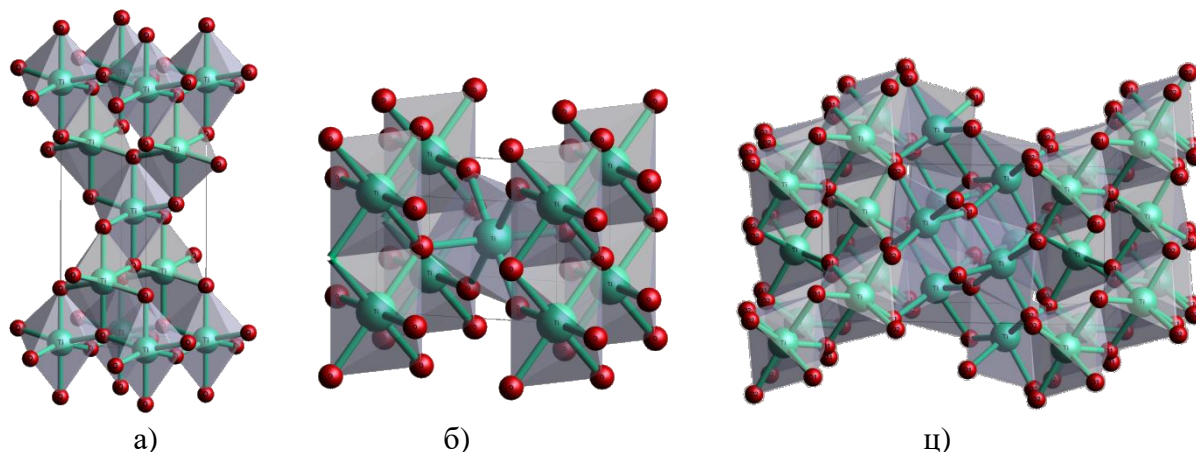
Титан-диоксид је откривен почетком XIX века, али је у масовној употреби тек од XX века [37] са развојем савремене технологије. У свету је актуелна велика производња и потрошња TiO_2 и као такав игра важну улогу у инжењерству материјала.

TiO₂ се јавља у природи у три полиморфне модификације: анатас, рутил и брукит (табела 2.2, слика 2.4). Поред њих, TiO₂(В) је синтетисан 1980. године и најмање је изучаван синтетички полиморфни облик [38]. На високим притисцима могу се јавити TiO₂(R) (рамделит), TiO₂(H) (холандит), TiO₂(II) (колумбит) и TiO₂(MI) (баделит) [39]. Кристални облици анатаса, рутила и брукита имају исту основну структурну јединицу – деформисани октаедар у коме је око централног Ti⁴⁺-јона распоређено шест O²⁻-јона, формирајући TiO₆-октаедре. Ове три форме TiO₂ разликују се по начину паковања октаедара. Анатас и рутил кристалишу у тетрагоналним просторним групама *I4₁/amd* и *P4₂/mnm*, редом, а брукит у ромбичној просторној групи *Pbca*. Разлика у структурама анатаса и рутила је та што су код

Табела 2.2. Структурне карактеристике различитих модификација TiO₂ [38].

	АНАТАС [40]	РУТИЛ [41]	БРУКИТ [42]
Кристални систем	Тетрагонални	Тетрагонални	Ромбични
Просторна група	<i>I4₁/amd</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>Pbca</i>
Параметри јединичне ћелије (Å)	$a = 3,779(2)$ $c = 9,503(6)$	$a = 4,5955(1)$ $c = 2,9598(1)$	$a = 9,1741(3)$ $b = 5,4495(2)$ $c = 5,1376(1)$
Запремина јединичне ћелије (Å ³)	135,71(2)	62,510(3)	256,85(1)

анатаса TiO₆-октаедри окружени са још осам истих октаедара делећи притом са њима по четири ивице и четири роња (слика 2.4.а), а у рутилу поменути октаедар дели ивице са два таква октаедра и роње са њих осам (слика 2.4.б). У брукиту је TiO₆ окружен са девет октаедара делећи са њима три ивице и шест роњева (2.4.ц) [43]. Брукит има знатно већу



Слика 2.4. Структура а) анатаса б) рутила ц) брукита (Ti - бео; O - црвен).

јединичну ћелију него анатас и рутил. Брукит је најређи природни облик TiO₂ и тешко се производи у чистом облику. Рутил представља термодинамички најстабилнију фазу која је најзаступљенија у природи. Анатас и брукит су метастабилне структуре које загревањем иреверзибилно прелазе у рутил. Фазни прелаз анатаса у рутил одиграва се обично на температурама између 600 и 800 °C [44, 45]. Међутим, у киселој средини овај прелаз започиње и на температурама испод 600 °C [46]. Према новијим литературним подацима фазна трансформација анатаса у рутил одвија се чак у опсегу од 400–1200 °C [39, 47]. Подаци у литератури о овим фазним трансформацијама се разликују јер зависе од доста параметара, као на пример: врсте прекурсора, методе и услова синтезе, облика добијеног узорка (прах, комад или филм), величине и облика честица, специфичне површине, брзине загревања и

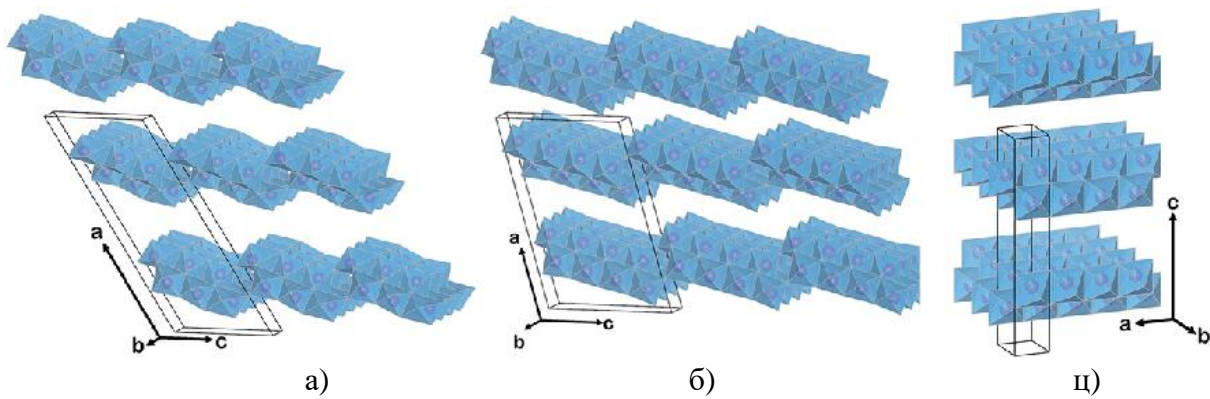
атмосфере, запремине узорка, нечистоће итд [47]. Фазни прелаз брукита у рутил одиграва се на температурама 500–600 °C [48].

У литератури и даље постоји дебата о томе које су полиморфне модификације термодинамички најстабилније на наноскали. У случају величине честица мање од 11 nm, показало се да је анатас најстабилнија фаза због мање површинске енергије [49]. Брукит је најстабилнији ако је величина наночестица између 11 и 35 nm, док је рутил најстабилнија фаза ако је величина честица већа од 35 nm [49, 50].

Независно од структуре, TiO_2 је бела, чврста супстанца, нерастворна у води. Има широку примену [38], пре свега као састојак цемента, боја, папира, лекова, крема за сунчање или као додаток за бојење хране. Употребљава се као бели пигмент, због изразито великог индекса преламања светлости ($n = 2,5$ за анатас, $n = 2,6$ за брукит и рутил) [51]. Овај пигмент се доста користи при производњи пластике и козметике јер апсорбује UV зрачење ефикасно га претварајући у топлоту. TiO_2 се употребљава и као фотокатализатор [2], сензор за гас, за фотонапонске соларне ћелије [7], итд. Захваљујући фотокаталитичким особинама, TiO_2 је нашао примену за пречишћавање воде и ваздуха, а поред тога користи се као антибактеријско средство и у тзв. самочистећим материјалима [38]. Научници интензивно раде на комерцијалним производима који ће донети напредак у домаћинствима и на јавним местима. Премаз са наночестицама TiO_2 се наноси на подлогу и тиме се добија фотокатализатор за разградњу нечистоћа. Светлост активира честице TiO_2 из премаза што омогућава деградацију многих органских једињења. Овај нови производ ће олакшати чишћење тако што ће нечистоће претварати у CO_2 и H_2O и уклањати их са запрљаних површина. Недостатак овог премаза је што не реагује на обично светло јер се TiO_2 активира помоћу UV светла. Међутим, научници су пронашли решење да разним модификовањем титан-диоксида омогуће његово активирање помоћу природног сунчевог светла.

Фини комерцијални прах TiO_2 (Degussa P-25, смеша 75 mas.% анатаса и 25 mas.% рутила) је постао „златни стандард” у области хетерогене фотокатализе [3, 4, 5] с којим се други фотокатализатори упоређују. Током досадашњих истраживања показало се да је овај прах TiO_2 P-25 ефикаснији од чистог анатаса или рутила у многим системима и поседује значајно већу фотокаталитичку активност од већине осталих комерцијално доступних облика TiO_2 .

Слојевити титанати су структурно слични са TiO_2 , јер се такође састоје од повезаних градивних јединица октаедара TiO_6 делећи рогљеве и ивице. Заправо, разлика између титаната и TiO_2 није у потпуности јасна, посебно у ранијој литератури. Због недостатка потпуне карактеризације, титанатни материјали су претходно дефинисани као тетрагонални анатас [52], али каснија истраживања показала су да су заправо класа слојевитих титаната, опште формуле $\text{M}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x/2+2y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{итд.}$), иако се назив титан-диоксид и даље понекад користи за те материјале. Титанатне структуре имају 2-D слојеве формиране од TiO_6 -октаедара, са катјонима и молекулима смештеним у простору између тих слојева [49]. Питања која се тичу кристалне структуре титаната, морфологије и других својстава још увек су предмет дискусије. Најчешћи структурни модели за ове материјале засновани су на моноклиничном ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [53, 54] и $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ [55]) и ромбичном ($\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825}\Delta_{0,175}\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Δ : ваканција [56, 57] и $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [58, 59]) систему. Разликовање између ова два структурна типа титаната је углавном тешка због широких пикова на дијаграмима праха због слабе кристаличности титаната, а такође и због блиских положаја карактеристичних рефлексија. Моноклинични титанати (слика 2.5.а и б) су изграђени од 2-D слојева који су степенасти и граде цик-цак структуру, док су код ромбичних титаната слојеви равни (ламеларни) и континуирани у a -правцу (слика 2.5.ц).



Слика 2.5. Кристалне структуре: а) моноклиничног титаната $H_2Ti_3O_7$, б) моноклиничног титаната $H_2Ti_4O_9$ и ц) ромбичног титаната $H_{0,7}Ti_{1,825}O_4$ (Ti - љубичасте сфере, TiO_6 - плави октаедри, атоми кисеоника су на угловима октаедара док су други катјони и молекули у међуслојевима изостављени због јасноће представљања) [49].

Титанатни материјали имају широку примену због своје јоноизмењивачке способности, фотоактивности, велике адсорпционе моћи према органским молекулима и радиоактивним токсичним јонима метала [49]. Такође, користе се у биомедицини, соларним ћелијама, за складиштење H_2 и Li, у гасним сензорима и сензорима за влагу [60] и због тога су све више у употреби.

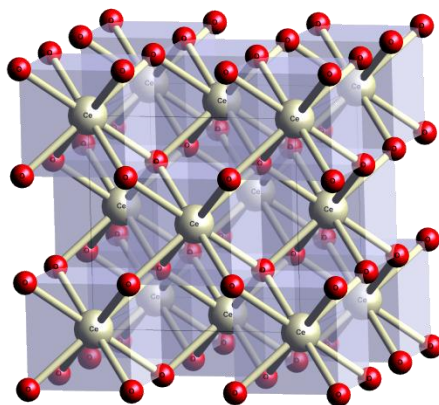
2.1.3. Церијум-диоксид

Церијум-диоксид је бледо жути прах нерастворан у води. Кристалише са флуоритском кристалном структуром и припада просторној групи $Fm\bar{3}m$ (број 225) [61] (табела 2.3). Јони церијума се густо пакују у структури SeO_2 и граде површински центрирану кубну кристалну подрешетку (слика 2.6). Како јони кисеоника граде примитивну кубну подрешетку у структури SeO_2 , кристална решетка самог SeO_2 може се посматрати и као комбинација две подрешетке јона Se^{4+} и O^{2-} [62]. Сваки јон церијума је у координацији са 8 јона кисеоника, односно координациони полиедар је коцка, док су јони кисеоника у тетраедарском окружењу са 4 јона церијума [63]. На овај начин, октаедарске шупљине остају непопуњене.

Последњих година, материјали засновани на церијум-диоксиду привукли су велику пажњу због широке примене у многим областима попут катализе, адсорпције, производње водоника, гасних сензора и горивних ћелија [6, 14, 62, 63–65]. SeO_2 поседује јединствена својства као што су одлична фотохемијска стабилност и висок индекс преламања ($n = 2,2\text{--}2,8$) те је нашао примену у оптичкој индустрији и заштити од UV зрачења.

Табела 2.3. Структурне карактеристике SeO_2 [61].

ФЛУОРИТ	
Кристални систем	Кубни
Просторна група	$Fm\bar{3}m$ (број 225)
Параметар јединичне ћелије (Å)	$a = 5,41110(4)$
Запремина јединичне ћелије (Å ³)	158,437(3)



Слика 2.6. Кристална структура CeO_2 (Ce-жуте сфере; O-црвене сфере).

На повишеним температурама, или у редукционој средини (H_2 и CO) [66], као и код наночестица димензија мањих од 15 nm [67], ослобађа се кисеоник при чему настаје нестехиометријски, анјон дефицитарни $\text{CeO}_{(2-x)}$, $0 < x < 0,28$ [64]. Вредност x зависи од температуре и парцијалног притиска кисеоника [64]. Тачније, када атоми кисеоника из површинског слоја напусте решетку CeO_2 настају тзв. својствени површински дефекти као што су кисеоничне ваканције, V_o , услед чега долази до промене валенце церијума из IV у III тј. до повећања концентрације Ce^{3+} јона у решетки и стварања $\text{CeO}_{(2-x)}$. Током новијих истраживања, показало се да овај феномен може бити одговоран за добра електрична, фотокаталитичка, адсорпциона и друга својства овог материјала.

2.2. Методе припреме оксида

Добијање различитих морфологија финих нанопрахова оксида омогућено је разним методама синтезе као што су: хидротермални процес, сол-гел, преципитациона метода, механохемијски поступак, депоновање напаровањем, електроспининг, пиролиза, итд. [7, 11, 16, 37]. Са унапређењем метода синтезе, уз олакшану контролу величине, облика и агрегације честица, тежи се дизајнирању нових наноматеријала са побољшаним својствима. С обзиром на то да су у овој дисертацији коришћене хидротермална, солвотермална и преципитациона метода, у овом поглављу биће о њима речи.

Хидротермални и солвотермални поступак често се користе уколико је потребно добити наноматеријале оптималних својстава за фотокатализу. Док се хидротермални третман односи на реакције у присуству воде као растварача у затвореним системима под притиском и температуром ($T > 100$ °C, $p > 1$ bar) [68], солвотермална синтеза се одвија у присуству органског растварача на температури већој од тачке кључања растварача и повишеном притиску. Последњих година све више се тежи минималној потрошњи енергије и развоју еколошко прихватљивих технологија и материјала те је хидротермална метода заузела важно место у производњи материјала.

Приликом примене хидротермалне методе може доћи до формирања нових фаза, добијања материјала са добро дефинисаном величином честица и морфологијом погодном за разне примене [68], као и до трансформације једне морфологије у другу [68, 69]. Хидротермални поступак обухвата низ фаза: припремање прекурсора, реакција при хидротермалним условима, одвајање чврсте од течне фазе, испирање, сушење и сакупљање праха.

Током хидротермалне синтезе контролишу се параметри који утичу на крајње особине материјала: рН-вредност, концентрација реактанта, врста минерализатора и прекурсора,

температура и дужина трајања синтезе [70]. Важан је и степен пуњења суда течном фазом [69]. Веома је битан одабир прекурсора који могу бити у виду раствора нитрата, ацетата и хлорида, као и суспензија оксида, хидроксида, карбоната, прахова метала и гелова. Хидротермални услови омогућавају синтезу материјала који при амбијенталним условима не би могли настати. Температура и притисак имају утицај на кинетику фазних прелаза и током растварања и поновног формирања чврсте фазе (очвршћавања) (слика 2.7) могу настати нпр. честице оксида метала [70]. Током процеса растварања почетних честица повећава се концентрација и покретљивост јона у течној фази што доводи до нуклеације нове фазе чијим се даљим растом формирају финалне честице [70]. Улога воде у хидротермалним процесима је да снизи тачку топљења материјала [68] који се користе приликом процесирања. Да би обезбедили задовољавајућу растворљивост, потребан је висок притисак при коме ће вода имати одговарајућу густину [68]. Такозвани аутогени притисак код хидротермалног третмана настаје углавном тако што се одређена запремина воде загрева у херметички затвореном суду. Густина воде и притисак зависе од степена пуњења суда. Ако је степен пуњења испод критичног, приликом загревања може доћи до испаравања течне фазе. На основу литературних података оптималан степен попуњености је између 50 и 80 % запремине посуде [68, 69]. У случају слабе растворљивости полазних супстанци у води, додају се минерализатори као што су киселине и базе, који образују растворна комплексна једињења [68].

Хидротермалне посуде под притиском, познатије као аутоклави, хидротермалне бомбе или хидротермални реактори, морају бити отпорни на корозионе супстанце у хидротермалним условима. Основни захтеви које аутоклав треба да испуни приликом процесирања материјала на високим температурама и притисцима су: велика издржљивост, херметичко затварање да не би дошло до цурења и испаравања, једноставно склапање и расклапање, инертност према оксидационим агенсима, киселинама и базама [69].

Доступни су разни модели, облици и величине аутоклава, а приказ најчешће коришћеног типа аутоклава дат је на слици 2.7. Аутоклави се праве од материјала који су отпорни на корозију [70]. Да би се тело аутоклава додатно заштитило у високо корозионим условима додају се обично улошци од тефлона [69]. Ове кивете потпуно заузимају аутоклав или само један део, али се у том случају заптивање постиже опругом. Поред једноставних аутоклава, постоје и хидротермални реактори који имају делове за контролисање загревања, манометре, мешалице за хомогенизацију и додатке за узорковање у току третмана, што доприноси бољој контроли производње материјала.



Слика 2.7. Шематски приказ хидротермалне/солвотермалне синтезе [71] са најчешће коришћеним аутоклавом.

Нека достигнућа у синтези ZnO, TiO₂, титаната и CeO₂ хидротермалном технологијом дата су у табели 2.4.

Табела 2.4. Примери хидротермално и солвотермално добијених наноструктурних оксида метала.

Материјал	Услови синтезе	Коментар
ZnO	120 °C 6 h	Наночестице добијене из воденог раствора Zn(NO ₃) ₂ и NH ₃ [72].
	90 °C 30 min	Наноцветићи настали од наноштапића који су добијени из воденог раствора Zn(CH ₃ COO) ₂ и NaOH [73].
	150 °C 48 h	Титанатне наноцевчице добијене из TiO ₂ (Degussa P-25) и 10 mol dm ⁻³ NaOH [74].
	200 °C 24 h	Титанатне нанотраке добијене из TiO ₂ (Degussa P-25) и 10 mol dm ⁻³ NaOH [75].
Материјали на бази TiO ₂	130 °C 12 h	Наночестице мезопорозног анатаса ≈ 11 nm добијене из титан(IV)-бутоксида, ацетил-ацетона и воде [76].
	130 °C 12 h	Наночестице мезопорозног анатаса ≈ 14 nm добијене из титан(IV)-бутоксида, ацетил-ацетона, етанола и воде. Калцинација 400–600 °C [77].
CeO ₂	100 °C 10 h	Наноштапићи добијени из воденог раствора Ce(NO ₃) ₂ и NaOH. Калцинација 350 °C 4 h [78].
	180° C 12 и 24 h	Наночестице сферног облика добијене из воденог раствора Ce(NO ₃) ₂ и NaOH. Калцинација 500 °C 2 h [79]. Нанокристали 13 и 9 nm у зависности од трајања третмана.

Хидротермални поступак спада међу водеће методе за синтезу наноструктурних материјала различитих морфологија пре свега због своје једноставности. Главна погодност хидротермалне синтезе је добијање оксида једноставним поступком, без накнадне калцинације или млевења, чиме се елиминише непожељно укрупњавање честица и висок степен агломерације. Додатна предност ове методе је употреба релативно јефтине прекурсора. Солвотермалном методом такође се могу добити различите морфологије, међутим овим третманом се може много боље контролисати величина, облик и кисталиничност наночестица. У солвотермалној синтези органски растварачи играју важну улогу у дефинисању морфологије. Растварачи са различитим физичким и хемијским својствима утичу на растворљивост, реактивност и дифузију реактанта. Поларност и координациона способност растварача посебно утичу на морфологију финалних производа. Тако на пример, присуство високе концентрације етанола може довести до повећања вискозности раствора што проузрокује добијање структуре TiO₂ у облику наножица уместо пахуља [80].

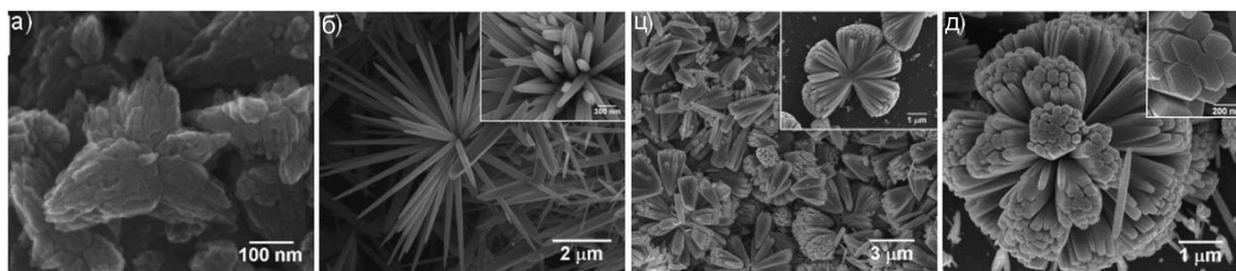
Метода преципитације (метода хемијског таложења) је једноставна техника за синтезу оксида која подразумева таложење хидроксида, хлорида, сулфата, карбоната и оксалата додавањем одговарајућих реагенаса (соли, раствори база као што су натријум-хидроксид, амонијак, уреа) у почетни прекурсор (једињења метала као што су нитрати, хлориди, сулфати) што је на крају праћено калцинацијом ради превођења насталог талога у оксид. Предности ове методе су мали трошкови, чистоћа материјала након калцинације и прецизна контрола стехиометрије. Недостатак ове методе је отежана контрола величине честица и њихове расподеле, јер брзо (неконтролисано) таложење и калцинисање често воде ка стварању већих честица уместо наночестица [81] и доводе до изражене агломерације тако да је тешко разбити агломерате који се формирају.

2.2.1. Наноструктуре ZnO добијене хидротермалном и преципитационом методом

Међу свим познатим материјалима, ZnO обезбеђује највећу разноликост наноструктура са разним потенцијалним применама у нанотехнологији. ZnO има способност формирања читавог низа различитих наноструктура као што су: наночестице (0-D), наножице (1-D), наноштапићи (1-D), наноцеви (1-D), нанолистићи (2-D), наноцветићи (3-D), итд. [11], од којих једнодимензионалне структуре чине највећу групу.

Поред конвенционалних метода за добијање као што су директни и индиректни процес [11], ZnO се може синтетисати новијим поступцима као што су сол-гел, хидротермална или преципитациона метода. Хидротермалном синтезом се углавном добија чист ZnO, док у случају других метода, калцинација се често користи за превођење добијеног талога у оксид и за уклањање нечистоћа. Постоји широк спектар различитих морфологија наноструктура ZnO добијених хидротермалном и солвотермалном синтезом. Овим методама могуће је контролисати микроструктуру и својства добијених прахова. Синтезе се врше обично у воденом раствору цинк-ацетата, цинк-нитрата или цинк-хлорида, често и на нижим температурама (≥ 90 °C) (табела 2.4) што је свакако његова предност у односу на друге оксиде. Контрола облика и величине честица ZnO је од изузетне важности јер одређује његова својства и примену. Током синтезе, величина и морфологија честица може се контролисати подешавањем разних параметара као што су: вредност pH, температура и дужина трајања третмана, одабир полазне супстанце (извор Zn^{2+} -јона), растварача и адитива.

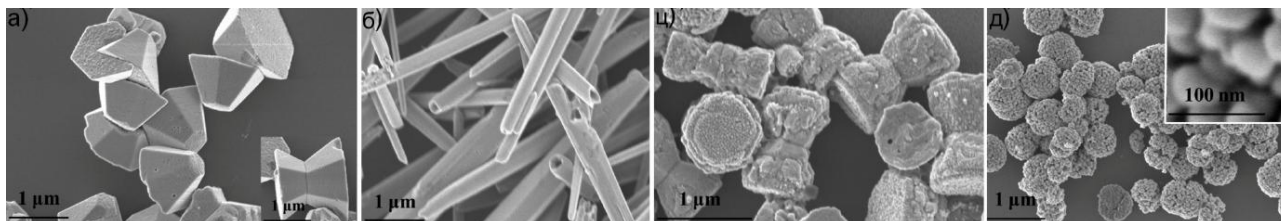
Типични наноштапићи ZnO (слика 2.8) се могу добити хидротермалном синтезом ZnO из воденог раствора цинк-ацетата као извора Zn^{2+} -јона и амонијака на 95 °C [82]. „Field emission” скенирајућом електронском микроскопијом (FESEM) уочено је да се величина честица ZnO повећава с порастом вредности pH, а облик честица се мења од издужених честица до штапићастих формирајући разне 3-D наноструктуре [82]. Са порастом температуре третмана и без додатка органских супстанци као сурфаканата [83], може доћи до значајне промене морфологије честица од штапићасте ($T = 100\text{--}160$ °C), преко лиснате ($T = 180$ °C) до полиедарске ($T = 200$ °C).



Слика 2.8. FESEM микрографије 3-D наноструктура ZnO синтетисаних на различитим pH-вредностима: а) pH = 9,5, б) pH = 10,5, ц) pH = 11,5, д) pH = 11,8 [82].

Солвотермална синтеза представља ефикасну методу за добијање наноструктурног ZnO разних морфологија. Проучаван је утицај адитива, температуре и времена трајања третмана. Одређени органски адитиви, као што је нпр. етилен-гликол (EG), полиетилен-гликол (PEG), поливинилпиролидон (PVP), хексаметилентетрамин, хитозан и др. такође могу утицати на облик и величину честица ZnO [83, 84]. На пример, солвотермалном синтезом из цинк-ацетата и NaOH у присуству етанола обично настају штапићи [84], а у присуству EG [84] или хексаметилентетрамина [85] као сурфактанта на температурама између 80 и 200 °C могу настати наночестице ZnO. Уочена је промена облика и величине честица у зависности од концентрације адитива, температуре и времена трајања третмана. Показано је да величина честица расте са порастом концентрације сурфактанта, температуре и дужине трајања третмана [85].

ZnO различитих морфологија синтетисан је једноставном хидротермалном и солвотермалном методом ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{ h}$) са различитим растварачима (слика 2.9) [86]. Ксу (од енгл. Xu) и сарадници [86] показали су како растварачи са нижим напоном паре (декан, вода, толуен) дају уређене кристале ZnO, док растварачи са већим напоном паре (ацетон, тетрахидрофуран, етанол) доводе до груписања (агломерисања) наночестица јер је раст наночестица ZnO ограничен при високом напону паре растварача [86].



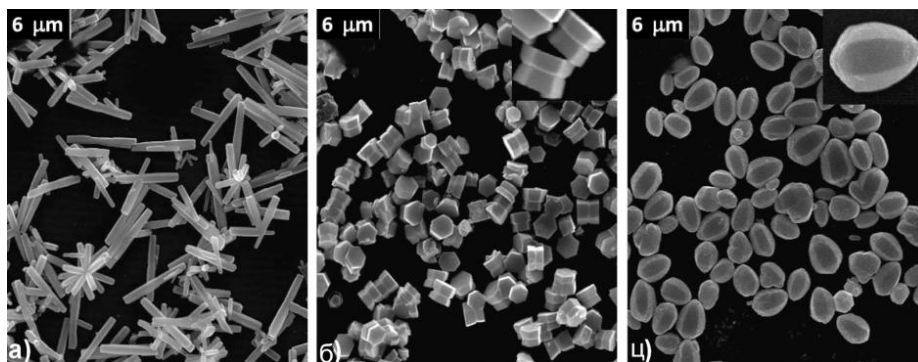
Слика 2.9. FESEM микрографије прахова ZnO синтетисани из цинк-ацетилацетоната и различитих растварача: а) декан (облик зарубљене купе), б) вода (цевасте структуре), ц) толуен (облик пешчаног сата), д) ацетон (наносфере) [86].

Метода преципитације је широко распрострањена метода за добијање ZnO. Нека достигнућа у синтези ZnO овом методом дата су у табели 2.5. Процес таложења се контролише параметрима као што су вредност рН, температура и време таложења [11]. Из табеле 2.5. се види да се овом методом не добијају искључиво наноструктуре.

Табела 2.5. Примери добијања ZnO таложном методом.

Метода	Прекурсори	Услови синтезе	Коментар
Таложна метода	Zn(NO ₃) ₂ , NaOH	Мешање 2 h на собној температури; Сушење: 100 °C	Сферне честице око 40 nm [87].
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NaOH	Мешање 30 min на 75 °C; Сушење: на собној температури током ноћи	Морфологија у облику цветића ($L > 800\text{ nm}$) [88].
	Zn(CH ₃ COO) ₂ , NH ₃ (aq)	Мешање 5 min на 85 °C; Старење 65 min на 85 °C; Сушење: 60 °C 10 h	Хексагонални микроштапићи граде микроцветиће [89].
Таложна метода у присуству сурфактаната	ZnCl ₂ , NH ₃ (aq), СТАВ (цетримонијум- - бромид)	Мешање 4 h на собној температури; Старење 96 h на собној температури; Сушење на собној температури; Калцинација: 500 °C 2 h	Сферне честице око 50 nm [90].
	Zn(NO ₃) ₂ , NaOH, SDS, TEA	Мешање 50–55 min на 101 °C; Старење 4 h на 101 °C; Сушење на собној температури	Штапићи ($L: 3,6\text{ }\mu\text{m}$, $D: 400\text{--}500\text{ nm}$), Орашаст облик и облик пиринча ($1,2\text{--}1,5\text{ }\mu\text{m}$) [91].

Код ове методе, све се чешће користе сурфактанти за контролу агломерације, морфологије и раст честица иако то раније није био случај. Тако на пример, ZnO различитих морфологија синтетисан је методом преципитације из $Zn(NO_3)_2$ и NaOH користећи сурфактанте SDS (натријум-додецил-сулфат) и TEA (триетаноламин) [91]. Уочена је значајна промена морфологије честица од штапићасте (слика 2.10.а) до морфологије орашастог облика са близаначком структуром (слика 2.10.б) и облика пиринча (слика 2.10.ц) у зависности од врсте адитива. Ови сурфактанти се до неке мере адсорбују на површини ZnO и на тај начин инхибирају раст честица дуж *c*-осе.

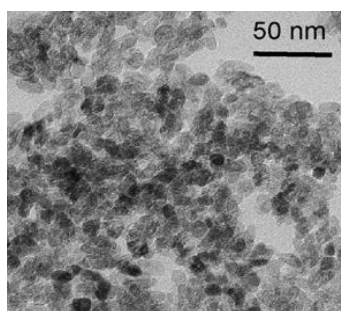


Слика 2.10. SEM микрографије микрочестица ZnO припремљених: а) без адитива б) са $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS и ц) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEA [91].

2.2.2. Наноструктуре TiO_2 и титаната добијене хидротермалном методом

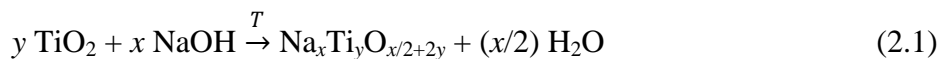
Добијање наноматеријала заснованих на TiO_2 предмет је интензивног истраживања нарочито од кад је откривен алкални хидротермални третман полазећи од анатаса као прекурсора [92]. Поред многих других метода (нпр. сол-гел, механохемијске, сонохемијске, методе анодне оксидације, итд.), ова процедура је постала веома погодна за добијање титан-диоксидних и титанатних наноструктура, с обзиром на могућност одсуства сурфактанта, коришћење релативно јефтених прекурсора (TiO_2 , NaOH, воде) и способности контроле морфологије производа [93].

TiO_2 се обично добија у форми изотропних наночестица хидролизом соли титана. Наночестице TiO_2 могу да се формирају хидротермалним третманом из титан-бутоксида или титан-изопропоксида у релативно слабо базном раствору ($pH = 8-11$) на ниским температурама ($120-180 \text{ }^\circ\text{C}$) [76, 77, 94, 95]. Пример наночестица TiO_2 добијених хидротермалном синтезом из титан-изопропоксида на $120 \text{ }^\circ\text{C}$ током 24 h приказан је на слици 2.11 [95] добијене трансмисионом електронском микроскопијом (ТЕМ). Наночестице TiO_2 се могу добити и на вишим температурама ($200-240 \text{ }^\circ\text{C}$) хидротермалном реакцијом из титан-бутоксида или титан-изопропоксида у киселом раствору [80, 96].

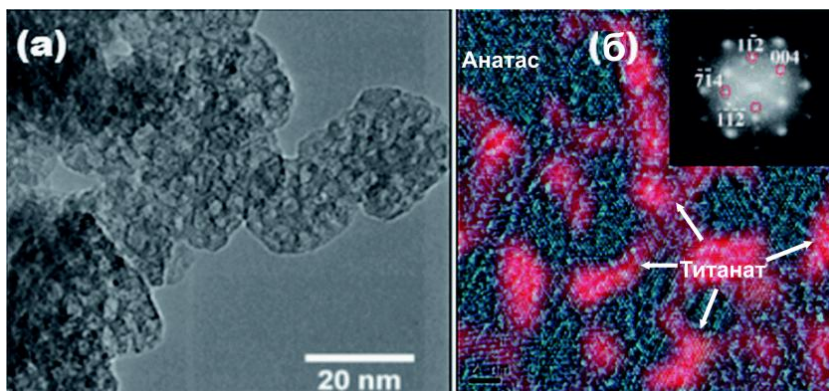


Слика 2.11. TEM микрографија TiO_2 наночестица добијених хидротермалном синтезом из Ti -изопропоксида на $120 \text{ }^\circ\text{C}$ током 24 h [95].

Уколико се прекурсори који садрже Ti помешају са концентрованим базним раствором на повишеним температурама могу настати титанати [49] што се може представити следећом једначином:



Протеклих деценија, титанатне сферне наночестице су ретко добијане вероватно због отежаног контролисања услова током експеримента. Пример хибридних наночестица TiO_2 /титанат [49] добијених комбинацијом сол-гел и солвотермалне методе приказан је на слици 2.12.б која је добијена трансмисионом електронском микроскопијом високе резолуције (HRTEM).

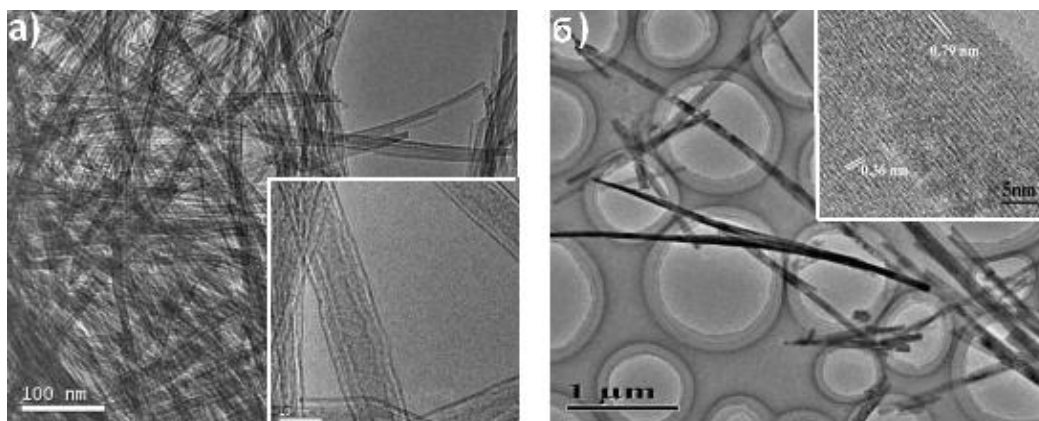


Слика 2.12. а) TEM и б) HRTEM микрографија хибридних наночестица TiO_2 /титанат. Уметнута слика: слабе рефлексије представљају титанатну, а јаке рефлексије анатасну фазу [49].

Подешавањем параметара хидротермалног третмана (температуре, времена, концентрације базе, итд.) могу се добити титанатне наноструктуре разних издужених морфологија као што су: нанолистићи, наноцеви, наножице, нановлакна, наноштапићи, итд. У првим радовима везаним за титан-оксидне наноцеви, Касуга и сарадници (од енгл. Kasuga) [52, 92] су тврдили да су оне по структури TiO_2 . Овај закључак су касније подржали многи други аутори, највероватније услед непотпуне карактеризације добијених материјала. У новијој литератури са детаљнијом карактеризацијом, модел TiO_2 наноцеви се није поклапао са уоченом ламеларном структуром јер ни једна полиморфна модификација титан-диоксида нема слојевиту структуру. Касније је установљено да су 1-D наноцеви у ствари слојевите титанатне наноструктуре [49]. Механизам стварања наноцеви је и даље под дискусијом. Још 1999. год., Касуга и сарадници [52] предложили су следећи механизам формирања наноцеви. Уколико се прах TiO_2 хидротермално третира у концентрованом воденом раствору NaOH, неке Ti–O–Ti везе се раскидају док се Ti–O–Na и Ti–OH везе формирају. Када се материјал након хидротермалног третмана испира воденим раствором HCl и дестилованом водом, Ti–O–Na везе се даље трансформишу у Ti–OH везе, а дехидратацијом Ti–OH веза стварају се нове Ti–O–Ti везе или Ti–O···H–O–Ti водоничне везе што доводи до формирања нанолистова. Промена међуатомског растојања проузрокује савијање листова што доводи до формирања цевасте структуре. Према овом механизму наноцеви TiO_2 се формирају након алкалног хидротермалног третмана у фази испирања киселином. Поједине групе се и даље залажу за овај механизам, али како је већина истраживача доказала да испирањем ацетоном или етанолом такође настају Na-наноцеви установљено је да оне заправо настају током алкалног третмана TiO_2 у воденом раствору NaOH [97]. Према њима, испирањем хлороводоничном киселином само долази до делимичне или потпуне измене $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -јона. Неке групе тврде да до савијања нанолистова долази вероватно због неједнаке концентрације H^+ и Na^+ јона на супротним странама нанолиста што доводи до различитих површинских

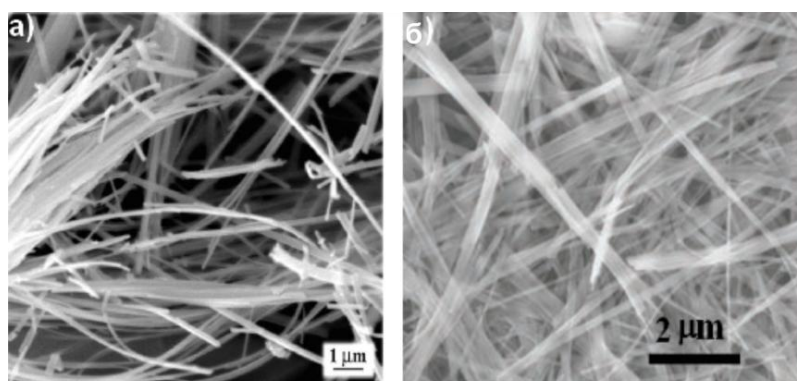
напона, али и због различите дебљине слојева настале услед брзог раста слојева [7, 49, 97]. Даље, то савијање и ролање нанолистова доводи до формирања наноцеви [49].

Последњих деценија, највећи број радова односи се на резултате постигнуте хидротермалним третманима у јако алкалним срединама. Титанати у облику наноцеви могу се синтетисати у алкалним срединама високих концентрација, око 10 mol dm^{-3} [9, 98], док се наножице, нановлакна и тракасте морфологије обично добијају на интензивнијим хидротермалним условима ($T > 170 \text{ }^\circ\text{C}$ и $c_{\text{NaOH}} > 10 \text{ mol dm}^{-3}$) [7, 49, 97]. Тако на пример, Лан (од енгл. Lan) и сарадници [99] добили су титанатне наноцеви третирањем рутила у присуству 10 mol dm^{-3} NaOH на $150 \text{ }^\circ\text{C}$ током 48 h (слика 2.13.а), док су титанатне наноштапиће уочили на $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (слика 2.13.б).



Слика 2.13. TEM микрографије типичних титанатних а) наноцеви и б) наноштапића; Уметнуте слике: HRTEM микрографије наноцеви и наноштапића, редом [99].

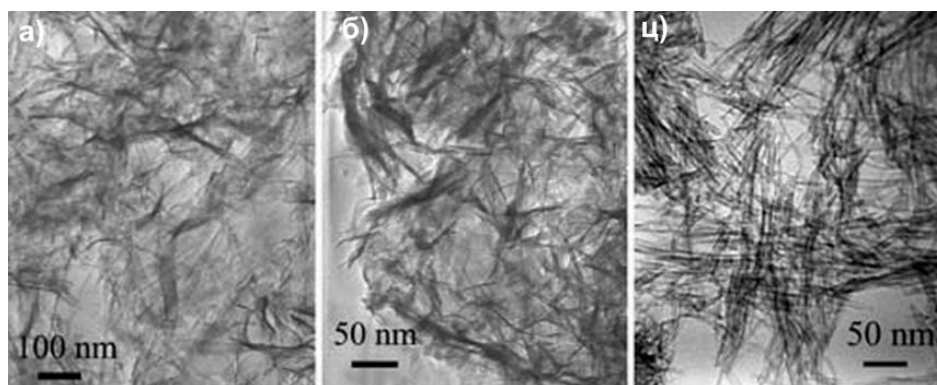
Типичне наножице се могу добити хидротермалним третманом праха TiO_2 у воденом раствору $10\text{--}15 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH на $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ током 24–72 h [80]. Тако на пример, слика 2.14. показује SEM микрографије наножица које су добили Женг (од енгл. Zhang) (слика 2.14.а) [100] и Кси (од енгл. Xie) (слика 2.14.б) [101] и сарадници у 10 mol dm^{-3} раствору NaOH на $200 \text{ }^\circ\text{C}$ током 24 h.



Слика 2.14. SEM микрографије типичних титанатних наножица [100, 101].

Наноцеви, наножице, нановлакна и тракасте морфологије су термодинамички стабилни продукти хидротермалног третмана тако да концентрованији базни раствор, повишена температура и дуге време реакције погодује формирању ових 1-D структура, док 2-D нанолистићи представљају метастабилан интермедијар током хидротермалног формирања титанатних наноцеви и наножица. С обзиром на то да време игра битну улогу у хидротермалној синтези уочено је да нанолистићи настају током краћих синтеза [97] које се

одвијају у јако базним срединама или хидротермалним третманом при блажим условима тј. на нижим концентрацијама NaOH ($5\text{--}8\text{ mol dm}^{-3}$) на $140\text{ }^\circ\text{C}$ током 48 h (слика 2.15.а и б) [102].



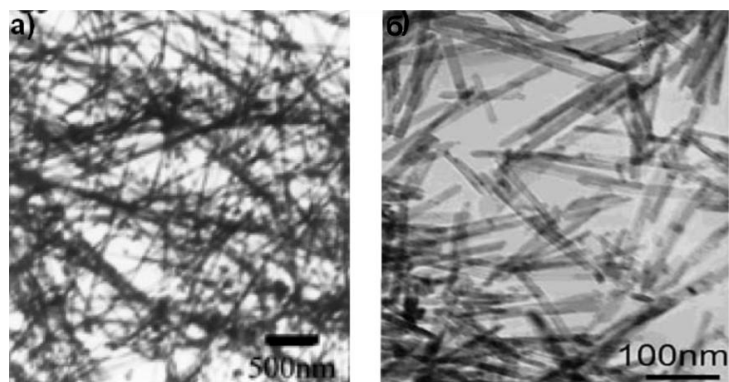
Слика 2.15. TEM микрографије титанатних наноструктура припремљених у различитим концентрацијама NaOH а) 5 mol dm^{-3} (нанолистићи), б) 8 mol dm^{-3} (нанолистићи), ц) 10 mol dm^{-3} (наноцеве) [102].

2.2.3. Наноструктуре CeO_2 добијене хидротермалном синтезом

Главни недостаци материјала на бази CeO_2 је да се они углавном синтетишу на високим притисцима и температурама. Последица таквих услова синтезе су релативно велике честице. Оптималне особине CeO_2 обично се појављују код зрна мањих од 10 nm. Из тог разлога, велику пажњу привукао је хидротермални метод за синтезу униформних наночестица CeO_2 веома малих димензија [79], са ниским степеном агломерације [6].

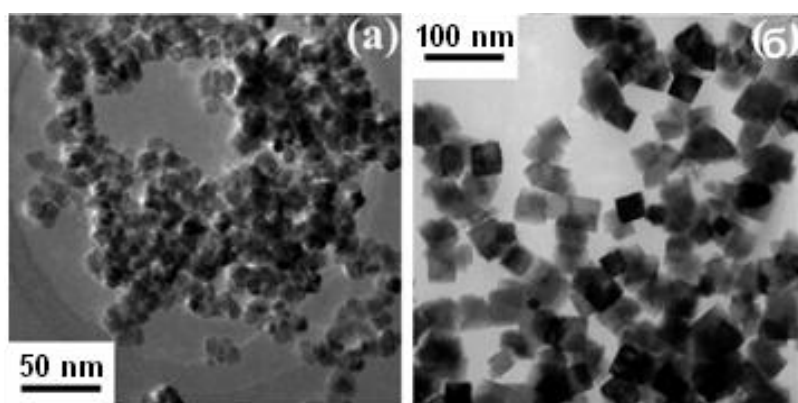
Подешавањем параметара хидротермалног третмана може се утицати на морфолошка и многа друга својства CeO_2 . Показано је да врста и концентрација раствора, температура и време трајања реакције, али и молски однос Ce^{3+} /сурфактант у почетном раствору значајно утичу на величину и облик наноструктура [103, 104]. Поредџи синтезе у присуству LiOH, NaOH и KOH показано је да наночестице у присуству базе NaOH расту много брже него у другим базним срединама [103]. Како температура третмана и концентрација базе расту, уочено је да величина кристалита и честице такође расту и да долази до промене морфологије. Што се тиче дужине трајања третмана, показало се да краће време даје агломерисане наночестице док дуже трајање третмана доводи до њиховог раста (механизмом укрупњавања) и промене морфологије [103].

Последњих година, успешно су добијене 1-D наноструктуре CeO_2 са различитим морфологијама као што су наноцеве, наножице, наноштапићи, итд. Типичне наноцеве се могу добити хидротермалном методом на $100\text{ }^\circ\text{C}$ током 8 h уз додатак веће концентрације СТАВ (цетримонијум-бромид) сурфактанта [104], док се наножице CeO_2 могу формирати на вишим температурама. Тако су Тенг (од енгл. Tang) и сарадници [105] хидротермалном синтезом добили наножице CeO_2 (слика 2.16.а) на $250\text{ }^\circ\text{C}$ током 3 h без присуства сурфактаната. Наноштапићи (слика 2.16.б) се могу добити хидротермалном методом у јако базним срединама на $100\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ током $10\text{--}45\text{ h}$ [78, 103, 106, 107] без употребе сурфактанта. Хуанг (од енгл. Huang) и сарадници [106] су установили да је температура хидротермалног третмана најбитнији параметар који утиче на нуклеацију и кристални раст CeO_2 наноштапића. У њиховом случају морфолошка трансформација наночестица у наноштапиће није завршена на температурама испод $150\text{ }^\circ\text{C}$ у 5 или 10 mol dm^{-3} воденом раствору KOH већ на $180\text{ }^\circ\text{C}$. Показано је и да већа концентрација базе утиче на пораст димензија наноштапића.



Слика 2.16. ТЕМ микрографија а) наножица [105] и б) наноштапића CeO_2 [78].

Потврђено је формирање и других наноструктура употребом хидротермалног третмана. На $100\text{ }^\circ\text{C}$ при ниским концентрацијама NaOH формирају се полиедри CeO_2 (слика 2.17.а) [107]. Наноплочнице се могу добити у слабо алкалним срединама на $100\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ [104] током $24\text{--}48\text{ h}$ уз додатак СТАВ као сурфактанта. Конверзија наноплочница у термодинамички стабилније наноцеви и наноштапиће може се вршити мењањем времена реакције, температуре и молског односа СТАВ/ Ce^{3+} [104]. При вишим температурама ($180\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$) и на већим концентрацијама воденог раствора базе ($c > 5\text{ mol dm}^{-3}$) формира се CeO_2 коцкастог облика (слика 2.17.б), док дуже трајање хидротермалног третмана доводи до раста CeO_2 нанокоцки [103, 107].



Слика. 2.17. ТЕМ микрографије а) CeO_2 нанополлиедара, б) CeO_2 нанокоцки [107].

2.3. Хетерогена фотокатализа

Хетерогена фотокатализа је процес који се претежно користи за разградњу органских једињења у води и спада у новију методу за пречишћавање воде и ваздуха која је и даље у развоју. Процес је хетероген услед присуства чврсте (катализатора) и течне/гасовите фазе (реактант-загађујућа супстанца). Фотокатализа је заснована на озрачивању катализатора, при чему се он активира стварајући електрондонорска и електронакцепторска места потребна за одигравање фотокаталитичких реакција. Хетерогена фотокатализа зависи од радних услова (интензитет зрачења, почетна концентрација реактанта, количина катализатора, рН-вредност раствора, температура реакције, итд.) и од својстава катализатора као што су кристална структура, величина, облик и расподела кристалита, нечистоћа, површинско наелектрисање, ширина енергетског процепа, специфична површина праха, порозност (величина и расподела пора), расположивост активних места тј. број блокираних места, дефекти, способност адсорпције/десорпције и др. [1, 81]. Зато је избор полупроводника, који

ће играти улогу фотокатализатора, важан. Такође је потребно да фотокатализатор буде једноставан за припрему и коришћење. Већина штетних органских загађујућих супстанци може да се разгради фотокатализом, а финални производи ове деградације су CO₂, H₂O и минералне соли.

Особине полупроводника зависе од грађе електронских трака, концентрације наелектрисања и допирања. Према теорији електронских трака, у валентној траци полупроводника налазе се енергетски нивои који су попуњени електронима, а изнад ње се налази проводна трака која садржи непопуњене енергетске нивое. Између валентне и проводне траке налази се забрањена зона (енергетски поцеп, енергетска баријера). Ширина забрањене зоне код полупроводника обично је у опсегу од 0,5 до 3,0 eV [30]. Унутар забрањене зоне лежи Фермијев ниво који представља највиши ниво који је попуњен електронима на апсолутној нули [30]. Код недопираних полупроводника, када електрони (e⁻) из валентне траке приме довољно енергије како би савладали енергетску баријеру, они прелазе у проводну зону тако да у валентној зони остају шупљине (h⁺) које такође учествују у провођењу, али као носиоци позитивног наелектрисања. Код допираних полупроводника, настали нови енергетски нивои повећавају концентрацију електрона који могу да пређу у проводну зону и на тај начин расте проводност.

Енергија забрањене зоне или енергија енергетског процепа је минимална енергија неопходна да електрон пређе из валентне у проводну траку полупроводника, а таласна дужина енергетског процепа је она таласна дужина која је потребна за ексцитовање електрона из валентне области да би настао пар електрон/шупљина (e⁻/h⁺). Од ширине забрањене зоне полупроводника зависи његова проводност и осетљивост на разне таласне дужине зрачења. Таласна дужина зрачења и енергија забрањене зоне могу да се израчунају из Планкове (од енгл. Planck) једначине:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad \text{или} \quad E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.2)$$

где је:

λ – таласна дужина, nm,

c – брзина светлости у вакууму, $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,

h – Планкова константа, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,

E_g – енергија забрањене зоне, eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

У фотокаталитичким реакцијама за фотогенерисање носилаца наелектрисања потребних за разградњу загађујуће материје највише се користе UV зрачење, природна или симулирана сунчева светлост. Вештачки извори светлости су најчешће живине лампе (за UV област) и ксенонске лампе (за UV и видљиву област) као добри симулатори сунчевог зрачења. Катализатори се могу користити сами или у комбинацији. Као фотокатализатори најчешће се употребљавају полупроводници: TiO₂, ZnO, CeO₂, SnO₂, Fe₂O₃, ZrO₂, ZnS, CdS, ZnO/TiO₂, TiO₂/SiO₂, TiO₂/Fe₂O₃, итд. Литературни подаци [9, 37, 49, 65, 108, 109] за енергије забрањене зоне неких полупроводника, и њима одговарајуће таласне дужине дате су у табели 2.6. Иако полупроводници попут WO₃, CdS, CdSe, GaAs апсорбују много већи део сунчевог зрачења тј. имају мању забрањену зону од TiO₂, ZnO и CeO₂, они се обично разлажу током узастопних фотокаталитичких циклуса стварајући токсичне крајње производе [109, 110]. Сулфиди метала и оксиди гвожђа су токсични и подлежу фотоиндукованој корозији тако да су мање у употреби. Због тога су TiO₂ и ZnO највише у употреби, а CeO₂ постаје предмет новијих истраживања.

Табела 2.6. Карактеристике полупроводника који се користе у фотокатализи.

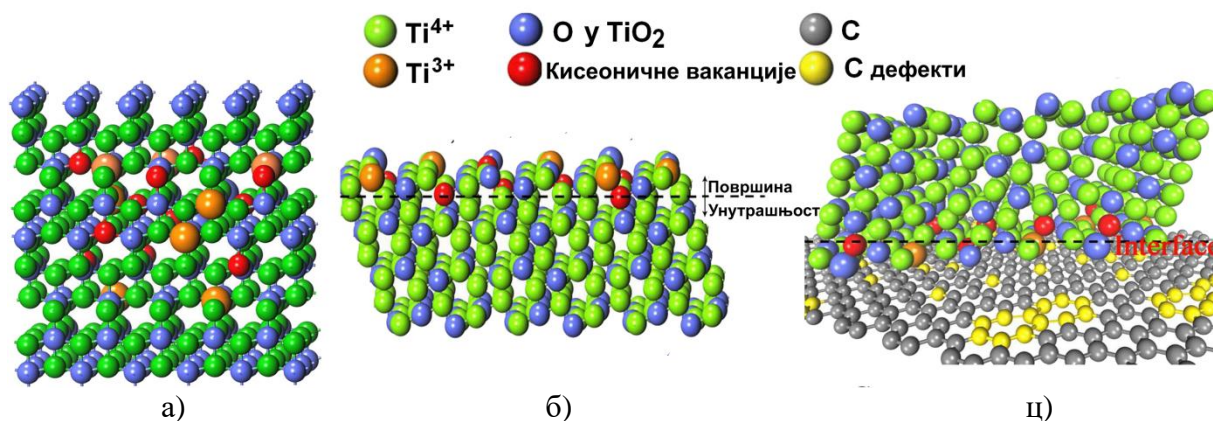
Полупроводник	Енергија забрањене зоне, eV	Таласна дужина зрачења при којој се активира катализатор, nm
анатас	3,2	388
TiO ₂	рутил	3,0
	брукит	3,2
Титанати	3,3–3,9	376–318
ZnO	3,1–3,4	400–365
CeO ₂	2,7–3,4	460–365
ZnS	3,7	336
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887

Катализатори се могу користити у виду суспензија (честице фотокатализатора су дисперговане у раствору) или фиксирани (честице везане за носач) [3]. Производе се у облику праха, комада или танког филма. За фиксирање се углавном користе кварц, стакло, разни полимерни и текстилни материјали, активни угаљ, зеолити и глине [110]. Уколико се користе у облику суспензије, проблем је што се честице фотокатализатора морају одстранити мембранском филтрацијом. То је скуп третман јер се користе посебни микро- и нанофилтери [111]. Таложeње честица фотокатализатора након употребе се показало као спорија, али економичнија метода. Коришћењем фотокатализатора у виду филмова заобилазе се те потешкоће, али у том случају може доћи до блокирања активних места фотокатализатора услед везивања за носач, промене кристалне структуре фотокатализатора услед термичког третмана током фиксирања, продирања честица катализатора у поре носача где зрачење не допире [2], итд. Из свих тих разлога, због боље фотокаталитичке активности и ефикасности, истраживања на суспензијама су чешћа од истраживања на танким филмовима [3].

Предност хетерогене фотокатализе је што се одиграва на амбијенталним условима, а кисеоник потребан за фотокаталитичку реакцију добија се из ваздуха и воденог раствора. Загађујућа супстанца се адсорбује на активна места на површини фотокатализатора па се уз помоћ зрачења разграђује до интермедијара и/или крајњих производа који се десорбују са његове површине тако да се фотокатализатор може поново користити [3].

Од многобројних фактора који утичу на фотокаталитичку активност, рекомбинација представља главну препреку која смањује фотокаталитичку ефикасност јер се побуђен електрон враћа у валентну зону без реаговања са адсорбованим једињењима. Допирање, модификовање другим полупроводницима и нанодимензије кристалита углавном смањују рекомбинацију, односно повећавају фотокаталитичку активност полупроводника [1]. С друге стране, рекомбинацију могу да поспеше превелика количина допанта [114], нечистоће и

поједини дефекти катализатора [115]. Наиме, дефекти имају важну улогу у фотокаталитичким процесима. Они могу негативно или позитивно утицати на фотокаталитичку активност у зависности од врсте и локације дефеката [112, 113] (слика 2.18), тј. могу бити рекомбинациони центри који смањују концентрацију парова e^-/h^+ , али ако су локализовани на површини честица фотокатализатора онда они представљају површински активне центре у фотокаталитичким процесима који раздвајају фотогенерисане e^- и h^+ . Зато је генерално прихваћено да се површински или међуповршински дефекти (површинске примесе присутне у материјалу, површинске ваканције) понашају као фотокаталитички активни центри који побољшавају фотокаталитичку активност, док унутрашњи дефекти (унутрашње ваканције, интерстиције) представљају рекомбинационе центре који успоравају фотокатализу [112, 113].



Слика 2.18. Шематска илустрација а) унутрашњих, б) површинских дефеката у TiO_2 и ц) међуфазних дефеката у TiO_2 /графену [113].

Што се тиче величине кристалита, наноструктурни материјали са величином кристалита испод 20 nm [116] су привукли пажњу углавном због побољшаних физичких и каталитичких особина што је отворило њихову примену у фотокатализи. Мала величина кристалита олакшава кретање наелектрисања ка површини. Последица тога је већи број парова e^-/h^+ на површини наночестице што знатно побољшава полупроводничке особине. Такође, мања величина кристалита доводи до веће специфичне површине, а самим тим и до повећања активних места одговорних за фотокатализу [116], али може довести и до повећања забрањене зоне уколико су кристалити мањи од 10 nm због тзв. ефеката квантног ограничења [115]. Исто тако, претерано смањење величине доводи до повећања површинске енергије фотокатализатора што проузрокује агрегацију честица која смањује фотокаталитичку активност катализатора. Зато треба одредити оптималну величину честица да би фотокатализатор био што ефикаснији, а применом површински активних средстава као електростатичких стабилизатора или подешавањем рН, могуће је контролисати раст и спречити агрегацију наночестица [114]. Кристаличност фотокатализатора такође има велики утицај на његову фотокаталитичку активност. Кристални материјали показују већу фотокаталитичку ефикасност од аморфних, што се углавном приписује уклањању слабих веза и дефектне, неуређене структуре, која делује као место где се одиграва рекомбинација [115]. Ризици који се јављају при већој кристаличности наноматеријала јесу смањење специфичне површине и непожељан фазни прелаз [117] услед калцинације која се често користи за уклањање нечистоћа. Пример тога је прелазак анатаса у рутил на повишеним температурама који важи за мање фотокаталитички активну фазу. Зато је при синтези материјала неопходно одредити и одговарајућу температуру калцинације како би се произвео фотокатализатор са оптималном кристаличношћу и специфичном површином. Узимајући

све то у обзир, мора се постићи добар баланс између величине честица, кристалиничности, специфичне површине и рекомбинације да би се произвео ефикасан фотокатализатор [81].

Велики број фотокатализатора се побуђује само UV зрачењем па и то додатно представља ограничавајући фактор. У циљу замене скувих метода коришћењем сунчеве енергије, истраживања су све више окренута ка производњи фотокатализатора који могу бити активирани и видљивим делом спектра. TiO_2 је обећавајући фотокатализатор, јер се може унапредити допирањем јонима метала или неметала, модификовањем металима или комбиновањем са другим полупроводницима и на тај начин могуће је померити његову област апсорпције ка видљивом делу спектра [117, 118], док је ZnO његова добра замена јер може да разграђује материју и под сунчевим зрачењем.

2.3.1. Кинетика фотокатализе

Брзина фотодеградације разних органских супстанци обично се представља Ленгмир-Хиншелвуд (L-H, од енгл. Langmuir-Hinshelwood) кинетичким моделом [10, 119]. Брзи ступањ представља успостављање адсорпционо-десорпционе равнотеже, док се спори (одлучујући) ступањ одвија на површини и у њеној непосредној близини и представља реакцију између загађујуће супстанце и насталих радикала. Према овом моделу, код разблажених раствора када је почетна концентрација загађујуће материје (c_0) врло мала, кинетика фотокаталитичке разградње загађујуће супстанце се поједностављује следећом једначином која представља реакцију псеудо-првог реда [10, 119]:

$$\ln(c_0/c) = k \cdot K_{ads} \cdot t = k_1 \cdot t \quad (2.3)$$

где је: c – концентрација загађујуће материје у времену t (mg l^{-1}), k – константа брзине реакције (min^{-1}), K_{ads} – адсорпциони коефицијент загађујуће материје на површини катализатора (l mg^{-1}), t – време озрачивања (min), $k_1 = k K_{ads}$ – привидна константа брзине реакције псеудо-првог реда.

Графичким представљањем линеарне зависности $\ln(c_0/c)$ у функцији од времена t (min) и одређивањем њеног нагиба, може се добити вредност за константу брзине реакције псеудо-првог реда, k_1 . Овај кинетички модел псеудо-првог реда показао се као погодан за представљање кинетике фотодеградације многих боја [10], пестицида [119] као и многих других загађујућих супстанци [4].

Корелациони фактор (R^2) представља мерило тачности одабраног модела. У случају да је R^2 незадовољавајућ, треба узети и друге моделе у разматрање, као нпр. модел нултог (2.4) и другог реда (2.5):

$$c_0 - c = k_0 \cdot t \quad (2.4)$$

$$1/c = k_2 \cdot t + 1/c_0 \quad (2.5)$$

где су k_0 и k_2 константе брзине реакције нултог и другог реда, редом.

2.3.2. Хетерогена фотокатализа помоћу ZnO

ZnO спада у важне полупроводнике са широким енергетским процепом (табела 2.6) који на собној температури обично износи око 3,37 eV [32, 121, 122, 123]. Може се рећи да је фотокаталитички капацитет ZnO сличан оном који поседује Degussa P-25. Главна предност ZnO је што он у поређењу са TiO_2 може апсорбовати већи опсег соларног спектра [124, 125].

Ширину енергетског процепа ZnO могуће је смањити, а самим тим и омогућити апсорпцију видљивог дела спектра допирањем неметалима као што су N, F, S, P итд. [126]. Велики недостатак ZnO је што долази до његове фотокорозије (када се озрачује UV светлошћу) те може доћи до смањења фотокаталитичке активности ZnO у воденим растворима [127]. Међутим, упркос овом феномену нека истраживања потврђују да ZnO показује бољу ефикасност од TiO₂ у разградњи загађујућих супстанци [128, 129] или у разградњи боја ремазол црвене [130] и кисело смеђе 14 [124].

Током хетерогене фотокатализе могу се одвијати следеће хемијске реакције ZnO [131, 132] које утичу на смањење фотокаталитичке активности овог материјала:

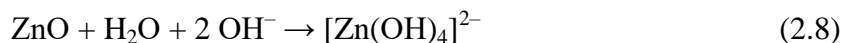
➤ Фотокорозија ZnO услед самооксидације:



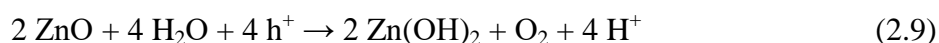
➤ Растварање ZnO у киселој средини:



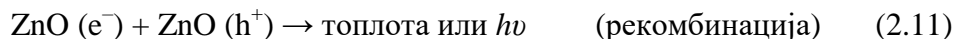
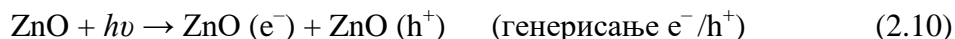
➤ Растварање ZnO у јако алкалним срединама:



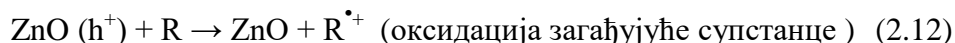
➤ Формирање слоја Zn(OH)₂ на површини фотокатализатора у воденој средини под утицајем UV светла:



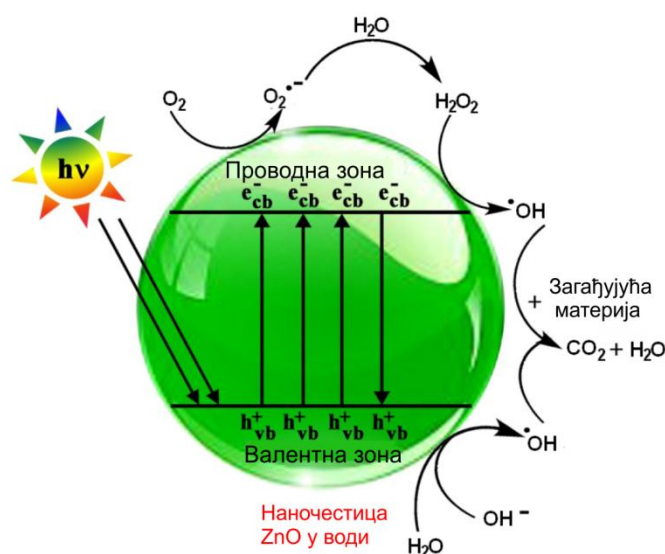
Један од предложених механизма хетерогене фотокатализе у присуству ZnO [131, 132] графички је илустрован на слици 2.19 и у складу је са једначинама 2.10–2.18. Након генерисања носиоца наелектрисања (једн. 2.10) електрони и шупљине могу или међусобно реаговати, што није пожељно јер долази до рекомбинације (једн. 2.11), или учествовати у оксидо-редукционим реакцијама са загађујућом супстанцом и са адсорбованом водом и кисеоником на површини материјала.



Настале шупљине могу да оксидишу загађујућу материју (боју, пестицид, итд.) дајући R^{•+} (једн. 2.12) или да реагују са адсорбованом H₂O (једн. 2.13) или OH⁻ (једн. 2.14) стварајући HO[•]-радикале као изузетно јаке оксидансе и најважније формиране радикале у фотокатализи.



С друге стране, фотогенерисани e^- могу да редукују органске молекуле или да реагују са акцепторима електрона као што је молекул кисеоника адсорбован на површини катализатора или растворен у води (једн. 2.15) при чему настаје супероксидни радикал $O_2^{\bullet-}$ (једн.2.15), који је нестабилан и реактиван те даље реагује са H^+ (једн. 2.16) генеришући пероксидне радикале (HO_2^{\bullet}). На крају, настали радикали разграђују органска једињења (једн. 2.17 и 2.18).

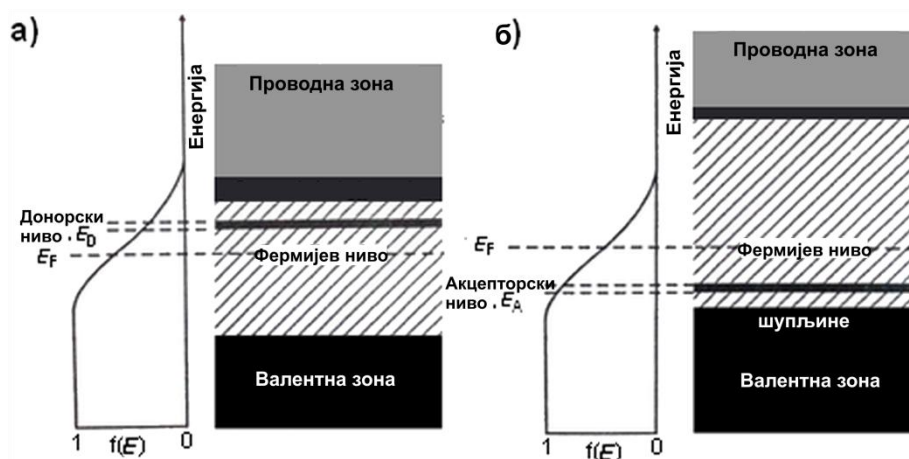


Слика 2.19. Општи механизам фотокатализе [131].

2.3.3. Хетерогена фотокатализа помоћу TiO_2

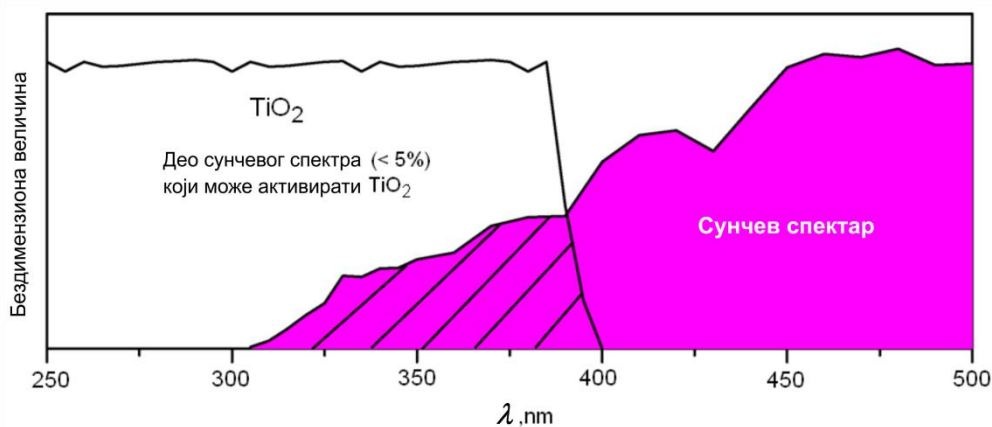
Од када су 1972. године Фуџишима (од енгл. Fujishima) и Хонда (од енгл. Honda) успели да разложе воду UV зрачењем на електроди од титан-диоксида [133], овај материјал је доспео у сам врх интересовања као фотокатализатор. Такође, добри фотокатализатори су и катализатори на бази других оксида комбинованих са TiO_2 тзв. композити као што су TiO_2/ZnO [134], TiO_2/CdS , TiO_2/WO_3 , TiO_2/SiC [109], модификовани и допирани TiO_2 металима (Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Rh, Pd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, La, Ce, Er, Pr, Gd, Nd, Sm) и неметалима (N, F, C, S). Допирањем се повећава концентрација носилаца наелектрисања и расте проводност [135]. Ако се TiO_2 допира петовалентним елементима (донори: P, As, Sb), појавиће се вишак слободних електрона који знатно повећавају проводност полупроводника. Енергетски ниво ових примеса (донорски ниво, E_D) налази се у близини проводне зоне, па електрони могу прећи у проводну зону још на собној температури. Полупроводници код којих су електрони доминантни носиоци наелектрисања називају се полупроводници n -типа (слика 2.20.а) [135]. Уношењем тровалентног јона (акцептори: Fe, La) у структуру TiO_2 појавиће се вишак позитивног наелектрисања (шупљина), који такође повећавају проводност [135]. Енергетски ниво оваквих примеса (акцепторски ниво, E_A) налази се у близини врха валентне

зоне. Ове примесе се зову акцепторске пошто примају (везују) електроне суседног атома полупроводника, а тако допирани TiO_2 се назива полупроводник p -типа (слика 2.20.б).



Слика 2.20. Допирани полупроводник а) n -типа и б) p -типа [135].

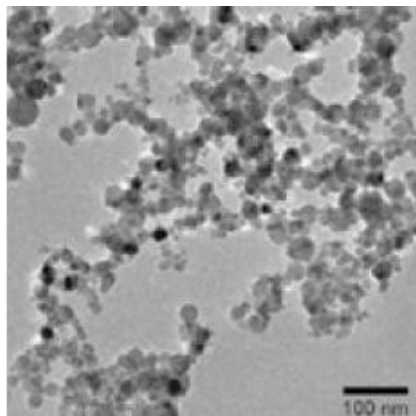
TiO_2 се може активирати помоћу природног UV зрачења [109, 136] јер се апсорпциони спектар TiO_2 поклапа са једним делом сунчевог спектра (слика 2.21) што омогућава употребу сунчеве енергије. Ипак, вештачко UV зрачење доводи до ефикасније разградње текстилних боја јер сунчева светлост садржи само 5 % UV зрачења потребног за побуђивање електрона [109].



Слика 2.21. Апсорпциони спектар TiO_2 упоређен са сунчевим спектром [109].

Анатас и рутил су највише употребљиване полиморфне модификације TiO_2 јер показују највећу фотокаталитичку активност, али разлози за ово нису још увек прецизно разјашњени. У литератури се углавном показало да TiO_2 у форми анатаса, има већу фотоактивност од рутила и брукита [115, 137–139], поседује велику специфичну површину и показује већу адсорпциону моћ и мању рекомбинацију [139–141]. Рутил је погоднији за рад у видљивој области ($\lambda = 415 \text{ nm}$) јер има мању забрањену зону од анатаса (табела 2.6). Нека истраживања су показала да наночестице рутила приближних димензија као анатас, имају чак већу фотокаталитичку активност него анатас [115]. Ово је утврђено тек када су синтетисане наночестице рутила мање од 10 nm. Катализатори који се састоје од мешане анатаса и рутила или анатаса, рутила и брукита могу показати боља фотокаталитичка својства у односу на чист анатас због синергијског ефекта полиморфа TiO_2 којим се спречава рекомбинација фотостворених носиоца наелектрисања [108, 115, 142]. Ово се посебно

односи на Degussa P-25 чија већа активност потиче од међуповршинских појава између анатаса и рутила [115]. Присуство обе фазе побољшава раздвајање наелектрисања, а самим тим се смањује могућност рекомбинације. Фотокаталитичка активност се повећава захваљујући спорој рекомбинацији електрона и шупљина [143] која потиче од погодног односа анатаса и рутила. Такође, мања забрањена зона рутила помера фотоактивност у видљиви део спектра. Трансмисиона електронска микроскопија показала је да се TiO₂ P-25 састоји од непорозних честица (слика 2.22) просечне величине 21 ± 5 nm и специфичне површине 50 ± 10 m² g⁻¹ [144]. Величина честица рутила је нешто већа од честица анатаса, али ове честице су много мање од типичних честица чистог рутила [141]. Од кључног значаја је ова нетипично мала величина кристалита рутила која проузрокује лакши пренос е⁻ што убрзава настанак пара е⁻/h⁺ и побољшава активност катализатора.



Слика 2.22. Наночестице комерцијалног праха Degussa P-25 [144].

Последњих година порасло је интересовање и за брукитом јер је доказано да и чист брукит такође показује фотокаталитичке особине [108]. Допирани брукит се све више проучава ради могућности фотокатализе у видљивом делу спектра [108]. Иако се у неким истраживањима показало да брукит има већу фотокаталитичку активност од анатаса и рутила, његова употреба у фотокатализи је ретка због отежаног добијања једнофазног узорка [145–148]. Литературни подаци о енергији забрањене зоне брукита показују различите вредности (3,1–3,4 eV), веће и мање од вредности анатаса [108], али та вредност најчешће износи ~3,2 eV [37]. Варијације у вредности енергетског процепа брукита могу да се појаве услед различите дужине трајања хидротермалног третмана као и услед различитих наноструктура или присуства нечистоћа и других фаза [108].

Механизам фотокатализе у присуству TiO₂ је сличан као у присуству ZnO. Дакле, када се TiO₂ озрачи UV светлом апсорбују се фотони и у случају да је њихова енергија довољна да се ексцитује е⁻ из валентне зоне долази до раздвајања наелектрисања на површини TiO₂ где се формира пар е⁻/h⁺ према једначини:

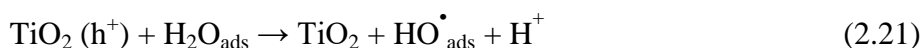


Механизам реакција оксидације представљен је једначинама [3, 149]:

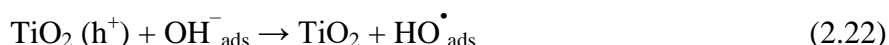
- прелаз електрона из органске загађујуће супстанце адсорбоване на површини фотокатализатора:



- прелаз е⁻ из H₂O адсорбоване на површини титан-диоксида:



- прелаз e^- из OH^- -јона адсорбованих на површини TiO_2 :



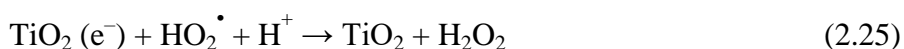
Кисеоник представља акцептор електрона који редукују O_2 до $\text{O}_2^{\bullet-}$ према једначини:



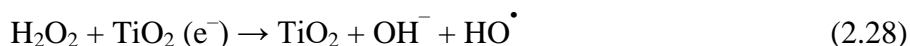
Могу се одигравати и друге реакције на озраченој површини фотокатализатора. $\text{O}_2^{\bullet-}$ може да реагује са H^+ -јоном који се формира у разградњи воде дајући при томе HO_2^{\bullet} :



Даље, када HO_2^{\bullet} реагује са H^+ -јонима формира се водоник-пероксид:



Разлагањем H_2O_2 може се добити HO^{\bullet} -радикал који је најјаче оксидационо средство [3]:



Настали HO^{\bullet} -радикали деградирају штетне материје у непосредној близини титан-диоксида, док генерисани $\text{HO}^{\bullet}_{\text{ads}}$ деградирају материје на површини фотокатализатора TiO_2 .

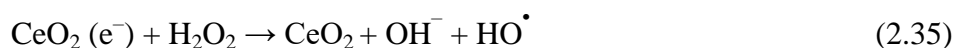
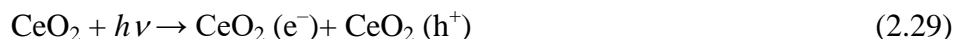
Уопштено, током адсорпције неке органске супстанце, већ у тренутку када на активној површини катализатора генерисане шупљине почну одузимати електроне загађујућој материји почиње њена оксидација тј. фотокаталитичка разградња. Други начин деградације је оксидација помоћу HO^{\bullet} -радикала који се налазе на површини TiO_2 или у непосредној близини. Оба процеса се могу одвијати истовремено, а који ће да доминира зависи од врсте загађујуће материје.

2.3.4. Хетерогена фотокатализа помоћу CeO_2

Полупроводник CeO_2 такође има широк енергетски процеп чија вредност варира од 2,7–3,4 eV у зависности од методе синтезе [65] и величине честица. За сада, оскудна литература везана за фотокатализу помоћу CeO_2 више говори о његовим добрим адсорпционим својствима за уклањање метала и токсичних материја из отпадних вода [14], док су његова фотокаталитичка својства и адсорпциона моћ за уклањање боја недовољно истражена. Међутим, у протеклој деценији, фотокатализа заснована на материјалима на бази CeO_2 појављује се као новија тема истраживања [150]. CeO_2 као адсорбент и фотокатализатор све више привлачи пажњу као алтернатива уобичајеним TiO_2 и ZnO због своје фотостабилности и добре апсорпције како UV тако и видљиве светлости. Могу се наћи подаци да он може бити добар адсорбент и бољи фотокатализатор чак и од Degussa P-25, нпр. за уклањање боје кисело наранцасте 7 под видљивом светлошћу [15, 151]. У зависности од методе припреме [152], зрачења и врсте загађујуће супстанце, нанокристалинични CeO_2 може показати различита адсорпциона и фотокаталитичка својства па се показао као мање

активан од TiO_2 под UV зрачењем, али више под видљивим светлом [153]. Због способности CeO_2 да се лако редукује, његова фотокаталитичка својства су заправо последица формирања Ce^{3+} -јона те присуство $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ пара који смањују брзину рекомбинације и површинских дефеката као што су кисеоничне ваканције [150, 151].

Механизам хетерогене фотокатализе у присуству CeO_2 [151, 154] је сличан механизму у присуству ZnO и TiO_2 , а једина разлика је поменута редуција Ce^{4+} до Ce^{3+} (једн. 2.30). Када се полупроводник CeO_2 изложи светлу, e^- у валентној зони апсорбује фотон ($> E_g$) при чему настаје пар e^-/h^+ (једн. 2.29). Фотоиндуковани e^- и h^+ одлазе на површину катализатора учествујући даље у реакцијама које дају јаке оксидансе (једн. 2.31–2.36) који даље могу разградити органску материју до нетоксичне H_2O и CO_2 (једн. 2.37).



2.3.5. Модификација фотокатализатора

Последњих деценија доста се ради на побољшању фотокаталитичке ефикасности катализатора. До сада се показало да се одговарајућим морфолошким модификацијама (повећање специфичне површине и порозности), површинским модификацијама, допирањем металима или неметалима и комбиновањем са другим полупроводницима малог енергеског процепа [155], могу добити материјали са побољшаним фотокаталитичким особинама у поређењу са чистим полупроводницима. До побољшања долази услед померања апсорпције фотокатализатора из UV области у регион видљиве светлости и смањења брзине рекомбинације.

2.3.5.1. Површинска модификација фотокатализатора племенитим металом

Племенити метали (Au, Ag, Pt, Cu, Rh, Pd) могу побољшати фотокаталитичку активност полупроводника. Пошто су Фермијеви нивои ових племенитих метала нижи од TiO_2 , ZnO и CeO_2 , фотоекситовани e^- прелазе из проводне зоне полупроводника на честицу метала расуту (дисперговану) по површини полупроводника [38, 109, 154]. На тај начин ови метали се понашају као „хватачи“ електрона, омогућавају ефикасно раздвајање наелектрисања [109] и помажу у преносу e^- смањујући рекомбинацију носилаца наелектрисања [109, 154]. Осим тога, наночестице племенитих метала показују ефекат површинске плазмонске резонанце (SPR, од енгл. Surface Plasmon Resonance) [49, 154] која представља групне осцилације

електрона у видљивом делу спектра. Заправо, на тај начин се смањује енергетски процес полупроводника тако да фотокатализатор постаје активан и у видљивом делу спектра.

Неке студије су показале да својства овако модификованих фотокатализатора зависе од величине и расподеле честица метала као и од унете количине метала. Ако је величина честица метала мања од 2 nm овакви материјали могу показати изузетну фотокаталитичку активност [156]. Такође, поред одговарајуће величине честица потребно је постићи и добру дисперзију [157] наночестица метала по површини фотокатализатора како би се унапредио фотокатализатор. Међутим, мора се узети у обзир и оптимална количина метала, јер превелика количина може довести до смањења апсорпције фотона и могу постати центри рекомбинације [158]. Са порастом садржаја метала, величина кластера постаје превелика и блокира светлост да падне на површину полупроводника и заузимају се активна места потребна за фотокаталитичке реакције [159].

2.3.5.2. Композитни полупроводнички фотокатализатори

Комбиновање два или више полупроводника такође представљају добро решење за активирање катализатора у видљивом делу спектра као и за спречавање рекомбинације. Када се полупроводник са широким енергетским процепом спарује са полупроводником са малим енергетским процепом, након осветљавања тако добијеног композита, e^- из проводне зоне полупроводника малог енергетског процепа прелазе на полупроводник великог енергетског процепа. На тај начин се постиже боље раздвајање фотогенерисаних носиоца наелектрисања који даље учествују у разградњи штетних материја [109].

2.3.6. Параметри који утичу на кинетику хетерогене фотокатализе

Брзина и ефикасност фотокаталитичке реакције зависи од бројних фактора као што су почетна концентрација загађујуће супстанце, извор зрачења, количина катализатора, рН-вредност раствора загађујуће супстанце која се разграђује, рН-вредност прекурсорског раствора приликом припреме катализатора, температуре [109, 114].

2.3.6.1. Утицај почетне концентрације загађујуће супстанце

Почетна концентрација загађујуће материје, тј. боје, представља значајан фактор за фотокаталитичку реакцију. Једна група научника која је узела у разматрање шири опсег концентрација, уочила је да је до одређене вредности брзина разградње боје већа што је већа почетна концентрације загађујуће супстанце, а онда драстично почиње да опада [124, 160]. Међутим, други бројни аутори показали су да је брзина и ефикасност деградације мања што је већа почетна концентрација загађујуће супстанце [81, 130, 132, 161, 162]. До смањења фотокаталитичке ефикасности долази из више разлога. Многи аутори [132, 162] тврде да што је већа почетна концентрација загађујуће материје, више се загађујуће супстанце адсорбује на површини честица фотокатализатора. Као последица тога, преостаје само неколико активних места за адсорпцију OH^- -јона што проузрокује смањење стварања HO^\bullet -радикала кључних за одвијање фотокатализе. Осим тога, што је већа почетна концентрација загађујуће материје, њени молекули апсорбују светлост и због тога се продор светлости на површину фотокатализатора смањује, а то смањује концентрацију парова e^-/h^+ , а самим тим и HO^\bullet и $O_2^{\bullet-}$ -радикала, па се према томе ефикасност фотодградације смањује [132, 162].

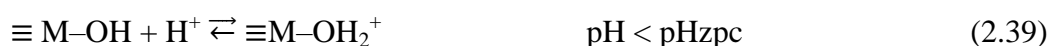
2.3.6.2. Утицај количине катализатора

Дозирање фотокатализатора такође утиче на брзину деградације. Утврђено је да брзина фотодеградације расте са повећањем масе тј. количине катализатора све док се не постигне оптимална количина, а при количинама катализатора већим од оптималне долази до благог смањења брзине фотокаталитичке реакције [1]. Повећањем количине катализатора расте број активних места што даље доводи до повећања броја HO^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet-}$ -радикала. С друге стране, превелика количина катализатора доводи до агрегације наночестица фотокатализатора што проузрокује смањења специфичне површине и смањења броја активних места [114]. Такође, превише велике количине фотокатализатора могу довести и до повећања замућености и непрозирности суспензије што даље отежава продирање зрачења и доводи до смањења брзине и ефикасности деградационих процеса [1, 131, 162].

2.3.6.3. Утицај вредности рН

Вредност рН раствора је битан фактор у фотокаталитичким системима јер има значајан утицај на површинско наелектрисање и на величину агрегата честица катализатора [109]. рН-вредност на којој је површина оксида неутрална назива се изоелектрична тачка (pH_{zpc} , од енгл. zero point charge). Вредност изоелектричне тачке за ZnO износи $\sim 9,0$ [10, 124]. У литератури вредност изоелектричне тачке за TiO_2 варира од $4,5\text{--}7$ [109] што зависи од употребљеног полиморфног облика и методе добијања фотокатализатора [109, 163–165], док за TiO_2 P-25 износи $6,8$ [124]. CeO_2 има изоелектричну тачку у опсегу рН-вредности од $6,7$ до $8,6$ [166].

Амфотерно понашање већине полупроводних оксида утиче на површинско наелектрисање фотокатализатора. Многи оксиди метала хидролизую у присуству воде формирајући хидроксилне слојеве на површини ($\equiv\text{M-OH}$) [167] ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ti}, \text{Ce}\dots$) који могу да реагују са OH^- или H^+ -јонима формирајући негативно ($\equiv\text{M-O}^-$) (једн. 2.38) или позитивно наелектрисану површину ($\equiv\text{M-OH}_2^+$) (једн. 2.39):



С обзиром на то да су ZnO , TiO_2 и CeO_2 амфотерни, на њиховој површини се може формирати и позитивно и негативно наелектрисање у зависности од вредности рН. Заправо на рН-вредностима изнад изоелектричне тачке хидроксилна површина губи протон при чему површина честица оксида постаје негативно наелектрисана, а на вредностима рН испод изоелектричне тачке, функционалне групе се протонују и површина оксида постаје позитивно наелектрисана [4, 164]. Ова појава утиче на адсорпцију загађујућих материја на површини фотокатализатора и на брзину њихове фоторазградње. Другим речима, са променом рН-вредности раствора може доћи до привлачења или одбијања између загађујуће супстанце и фотокатализатора што доводи до раста или смањења брзине фотодеградације. Тако на пример, ако је рН-вредност раствора боје мања од pH_{zpc} , површина катализатора постаје позитивно наелектрисана. Пошто боје по типу могу бити ањонске и катјонске, у том случају долази до електростатичког привлачења катализатора и негативно наелектрисаних молекула боје тј. до адсорпције ањонских боја на површини катализатора. С друге стране, када је $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ површина катализатора је негативно наелектрисана, што олакшава адсорпцију катјонских врста и одбијање ањонских органских једињења [164].

Међутим, није довољно само електростатичко привлачење између катализатора и загађујуће супстанце да детаљно објасни фотокаталитичко понашање у функцији од вредности рН. Сматра се да су шупљине доминантна оксидациона врста при ниским вредностима рН [168], док су HO^\bullet -радикали, као најјачи оксиданси у фотокатализи, главна врста при $\text{pH} \geq 7$ [124]. У базној средини лакше је створити више HO^\bullet због велике концентрације OH^- -јона (једн. 2.14, 2.22 и 2.36) што води до убрзања фотокаталитичке реакције [124].

У случају ZnO , као што је већ речено у поглављу 2.3.2, може доћи и до других истовремених утицаја као што је смањење фотокаталитичке активности ZnO при изузетно ниским и високим рН-вредностима као последица фотохемијске/киселе корозије катализатора (једн. 2.6 и 2.7), алкалног растварања (једн. 2.8) или површинске пасивације са Zn(OH)_2 (једн. 2.9) [132].

Треба споменути и да величина агломерата формираних од честица, такође, зависи од вредности рН. Електростатички површински потенцијал је нулте вредности при изоелектричној тачки, па се не може постићи раздвајање честица унутар течности што изазива појаву агломерације и пораст кластера, а самим тим долази до таложења катализатора. Из тих разлога, пожељно је избегавати и вредност рН близу изоелектричне тачке [109].

Пошто се приликом прераде отпадних вода често подешава рН-вредност пре испуштања воде у природу, може се закључити да је одређивање оптималне рН-вредности комплексно и важно за сваки систем.

2.3.6.4. Утицај интензитета и таласне дужине зрачења

Интензитет и таласна дужина светлости спадају у важне факторе који утичу на фотокаталитичку деградацију. Многа истраживања показала су да са порастом интензитета зрачења расте брзина деградације загађујуће супстанце [114]. Брзина фотодеградације расте када више светлости доспе на површину фотокатализатора јер се тада ствара више HO^\bullet -радикала неопходних за фотокатализу. Међутим, Олис (од енгл. Ollis) [169] је показао да се брзина фотодеградације понаша различито у зависности од интензитета зрачења:

- при ниским интензитетима зрачења ($0\text{--}20 \text{ mW cm}^{-2}$) брзина фотодеградације линеарно расте са порастом интензитета зрачења,
- при средњим интензитетима зрачења ($\sim 25 \text{ mW cm}^{-2}$) брзина реакције је пропорционална квадратном корену интензитета зрачења,
- при високим интензитетима зрачења, брзина реакције је независна од интензитета зрачења [116, 162].

Таласна дужина зрачења такође утиче на ефикасност фотокатализе. Краће таласне дужине зрачење омогућују стварање већег броја парова e^-/h^+ и самим тим доводе до побољшања фотокаталитичке деградације. У већини претходних студија, показало се да је UV-A светлост (315 до 400 nm) довољна за активирање фотокатализатора попут TiO_2 , ZnO , ZnS [108, 164]. Према новијој литератури [15, 108, 151, 164], веће таласне дужине соларног зрачења ($\lambda > 400 \text{ nm}$) такође се користе за активирање појединих фотокатализатора (табела 2.6).

2.3.6.5. Утицај температуре

Због фотонске активације која је примарни извор носиоца наелектрисања, фотокаталитички системи не захтевају загревање већ могу да раде на собној температури [1]. Повећање температуре реакције може довести до повећања фотокаталитичке активности [109, 162] јер молекули боје брже долазе до фотокатализатора, али и због повећаног стварања јонских продуката воде (OH^- , H_3O^+), што доводи до стварања веће количине слободних радикала у воденом раствору [114, 170]. Оптимална температура се обично налази у опсегу између 20–80 °C [1, 109, 164] у зависности од врсте катализатора и боје [116]. У том опсегу температура енергија активације је скоро занемарљива. На ниским температурама ($T < 0$ °C) вредност енергије активације расте јер десорпција производа постаје спорији ступањ. С друге стране, при температури изнад 80 °C, поспешује се рекомбинација носиоца наелектрисања и успорава адсорпција органске супстанце на површини катализатора што доводи до смањења брзине реакције [162]. Такође, треба узети у обзир и да се растворљивост кисеоника смањује са повећањем температуре. То што загревање није неопходно је значајно за фотокаталитичко пречишћавање воде јер нема потребе за некономичним трошењем топлотне енергије.

2.3.6.6. Утицај неорганских јона

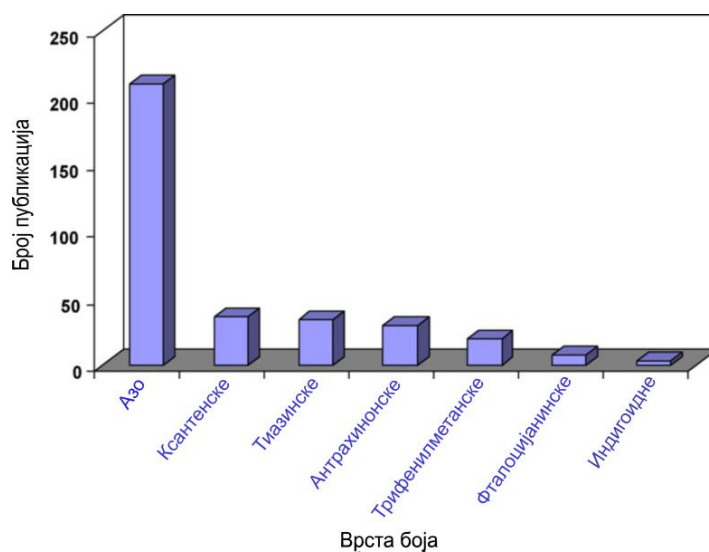
Разни неоргански јони као што су катјони магнезијума, гвожђа, цинка, бакра, потом анјони: карбонати, бикарбонати, нитрати, сулфати, хлориди и други присутни у отпадним водама могу утицати на брзину фотокаталитичке деградације органских загађујућих материја јер се могу адсорбовати на површини фотокатализатора и блокирати његова активна места за адсорпцију органских једињења. Као што је већ речено, вредности рН и рНзрс одређују наелектрисање површине фотокатализатора и његов афинитет према јонима присутних у води. Уколико је површина катализатора негативно наелектрисана, катјони као што су Cu^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} адсорбују се на површину фотокатализатора и смањују фотокаталитичку ефикасност. Неоргански анјони који се налазе у водама, адсорбују се на катализатор уколико му је површина позитивно наелектрисана, и на тај начин блокирају површинску активност катализатора и смањују контакт између загађујуће супстанце и катализатора, а самим тим смањују и ефикасност фотодеградације. Осим што могу да запрљају површину фотокатализатора ови анјони услед њихове адсорпције на површини фотокатализатора могу да заробе HO^\bullet -радикале и шупљине што такође доводи до успоравања фотокаталитичке реакције [116]. Неки такви примери инхибиције дати су једначинама [171, 172]:



2.3.7. Боје као загађујуће супстанце

Синтетске боје су у широкој употреби у бројним индустријама као што су фармацеутска, козметичка, текстилна и кожарска индустрија. Потрошња боје по глави становника је око 150 g годишње. Годишње се произведе преко $7 \cdot 10^5$ t различитих врста боја [173, 174]. Текстилне боје представљају једну од највећих опасности по животну средину. Пре свега, отпуштање боје у отпадне воде спречава продирање светлости потребне за биолошке процесе унутар река. Поред тога, многе синтетске текстилне боје које садрже тешке метале су токсичне, потенцијално канцерогене и могу изазвати озбиљне проблеме попут директног уништења живог света у води и ван ње, јер су комплексне ароматичне структуре органских молекула који улазе у састав боја отпорне на зрачење, биолошку активност и друге деградативне методе [173]. Рецимо код биолошког третмана, чак и производи разградње боја могу бити токсични или мутагени [175]. Без адекватног третмана ове боје су стабилне и могу остати у окружењу дужи временски период. Разни сертификати, као нпр. Глобални органски текстилни стандард [176], ограничавају врсте и количине хемикалија које смеју бити присутне у отпадним водама. На жалост, отпадне воде често се директно испуштају у водену средину без одговарајућих третмана, зато је пожељно одабрати процес прераде са високим квалитетом пречишћених отпадних вода и ниским трошковима. Са повећаном потражњом за текстилним производима пропорционално се повећавају и отпадне воде текстилне индустрије, што их чини једним од главних извора загађења.

Боје се могу класификовати према хемијској структури на азо боје (моноазо, диазо, триазо, полиазо), антрахинонске, триарилметанске, индигоидне, полиметанске [149]. Азо боје представљају највећу и најважнију класу комерцијалних боја и због тога највише преовлађује литература везана за хетерогену фотокатализу азо боја (слика 2.23). Ове боје спадају у класу синтетских, органских једињења која садрже најмање једну азо- ($-N=N-$), фенил- и нафтил-групу и представљају око 50–70 % боја које се користе у текстилној индустрији [174]. Неке азо боје показују токсичност или алергијске ефекте [176], а под одређеним условима могу да производе ароматичне аminer који су канцерогени. То су најотровније боје у односу на друге врсте. Велике количине ових боја (око 15 % од укупне светске производње) [175] се губи током процеса бојења и испушта у отпадне воде (типичне концентрације $10\text{--}200 \text{ mg kg}^{-1}$) [14]. Антрахинонске боје представљају другу најважнију групу [174]. Ове боје су скупе јер дају добру постојаност у води и на светлу, али не поседују велику моћ бојења, док су триарилметанске боје интензивне, али нису толико постојане.



Слика 2.23. Врсте боја приказане у студијама фотодеградације органских боја [174].

Боје се такође деле и према њиховој дисоцијацији у воденом раствору [177] на:

- анјонске,
- катјонске и
- нејонске,

и према хемијским својствима и примени [178] на:

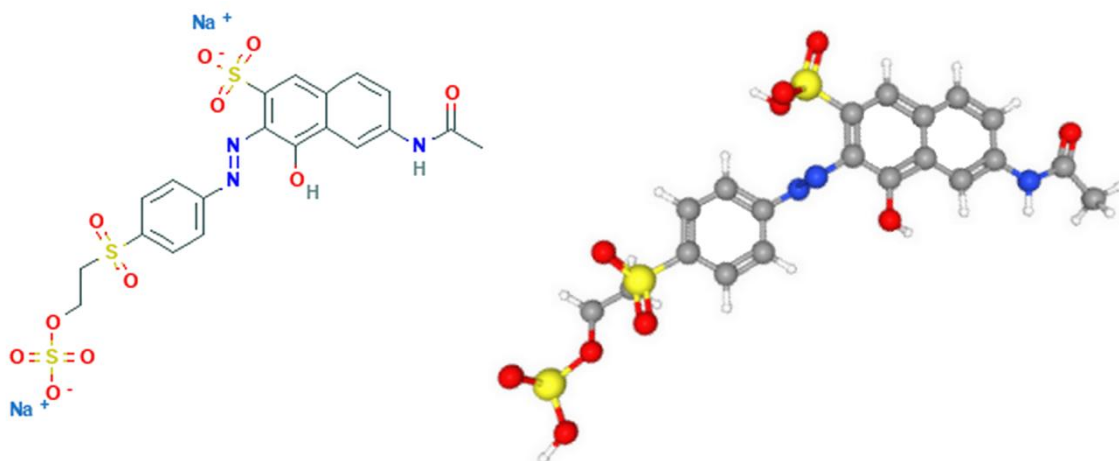
- дисперзионе,
- реактивне,
- директне,
- киселе,
- базне,
- мордант тј. мочилске боје.

Дисперзионе боје су нејонске боје, слабо растворне у води и служе за бојење полиестара и хидрофобних влакана. Реактивне боје су анјонска једињења која се користе за бојење памука, лана, вуне, најлона. Ове боје су постојане захваљујући ковалентном везивању са влакнима током бојења. Једноставне су за употребу јер се могу наносити на собној температури и најбољи су избор за бојење целулозних влакана за кућну употребу. Директне боје спадају у анјонске боје које се користе у слабо базним или неутралним срединама, на температурама близу тачке кључања, уз додавање појединих електролита. Оне су јефтине и лако се наносе и обично су то боје које се продају за кућну употребу. Такође се користе као рН индикатори. Киселе боје такође спадају у анјонске боје које су растворљиве у води. Током бојења анјонске групе у бојама се везују за катјонске групе у влакно. Ове боје се обично користе за бојење вуне и непамучне тканине у киселој средини. Већина синтетичких прехранбених боја спадају у ову категорију. Базне боје су катјонске, веома растворне у води које могу да реагују са анјонским местима на површини супстрата приликом бојења вуне, свиле, памука, модификованих акрилних влакана и папира. Обично се у боју додаје сирћетна киселина како би се олакшало преношење боје на влакно. Мочилске боје траже присуство фиксатора боја, супстанце одговорне за учвршћивање боје на тканини, што побољшава постојаност боје. Користе за бојење памука, вуне, свиле. Многе мочилске боје могу бити опасне по здравље и при њиховој употреби треба бити изузетно пажљив.

Уклањање боја је велики еколошки проблем због тешкоће и високе цене третирања таквих отпадних вода конвенционалним физичко-хемијским и биолошким третманима. Фотокаталитичка деградација и адсорпција представљају ефикасне и економичне технике за уклањање боја, с тим што је предност деградације што доводи до уништења штетних материја, док адсорпција само доводи до њиховог уклањања, али не и до разградње.

2.3.7.1. Реактивно наранџаста 16

Синтетска боја реактивно наранџаста 16 (RO16, од енгл. Reactive Orange 16) према хемијској структури спада у групу азо боја (слика 2.24), а према примени у реактивне боје које су анјонске. Користи се у текстилној индустрији за бојење памука и влакана и за бојење целулозе. Ова боја се сврстава у опасне канцерогене загађујуће супстанце које се могу наћи у отпадним водама текстилне индустрије. Удисањем и у додиру са кожом може изазвати иритацију очију, респираторног система и коже. С обзиром на то да је у питању велики молекул (моларна маса $617,54 \text{ g mol}^{-1}$), фотокаталитичка деградација боје RO16 до потпуне разградње обухвата пролазак кроз међустања, тј. интермедијарне производе фотодеградације [179].



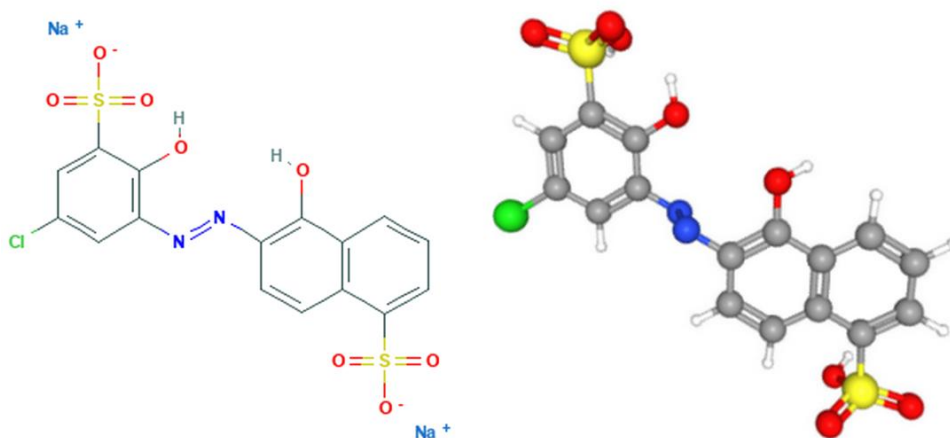
Слика 2.24. Структурна формула анјонске азо боје RO16 [180].

Фотокаталитичка разградња RO16 прати се на основу промене интензитета апсорпције на таласној дужини 493 nm која је карактеристична за ову боју. Механизми хетерогене фотодеградације азо боја су комплексни [160], али поједностављено деградација се одвија на два начина и то:

- На површини катализатора, када је адсорпција боје на катализатору интензивнија, при чему фотогенерисане шупљине оксидују боју (једн. 2.12, 2.20);
- У близини површине катализатора, у случају лоше адсорпције, када доминира разградња помоћу HO[•]-радикала (једн. 2.18, 2.37) насталих адсорпцијом O₂, H₂O или OH⁻.

2.3.7.2. Мочилско плава 9

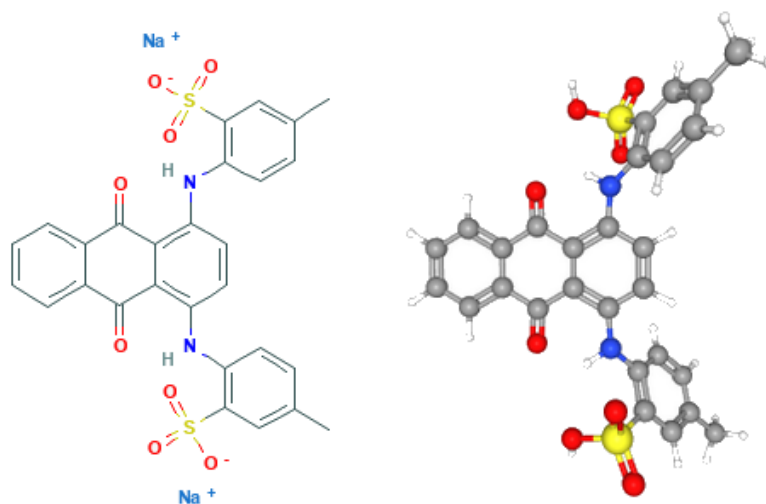
Боја мочилско плава 9 (MB9, од engl. Mordant Blue 9), такође спада у анјонске моноазо боје моларне масе 502,8 g mol⁻¹. Њена структурна формула дата је на слици 2.25. Углавном се користи за бојење вуне, свиле, најлона. Хетерогена фотодеградација MB9 прати се на основу промене интензитета апсорпције на таласној дужини 516 nm, карактеристичној за ову боју.



Слика 2.25. Структурна формула анјонске азо боје MB9 [180].

2.3.7.3. Кисело зелена 25

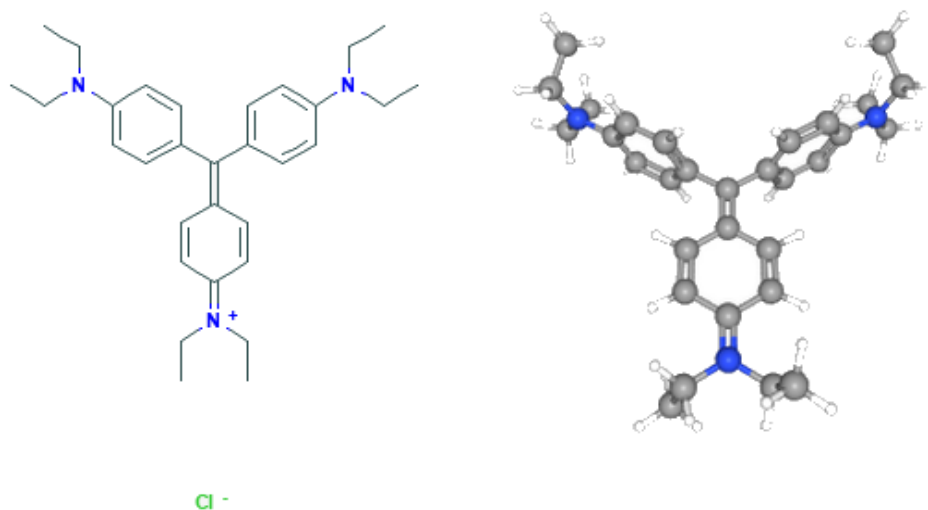
Боја кисело зелена 25 (AG25, od engl. Acid Green 25) моларне масе $622,6 \text{ g mol}^{-1}$ према структури припада групи антрахинонских боја (слика 2.26), а према употреби спада у киселе боје које су такође ањонске. Користи се у текстилној индустрији за бојење свих природних влакана, нпр. вуне, памука, свиле и синтетике. У мањој мери користи се за бојење пластике, коже, папира. Врло је штетна за водене организме. Може изазвати штетне ефекте у воденој животној средини [180] приликом испуштања у отпадне воде текстилне индустрије. Хетерогена фотодеградација AG25 прати се на основу промене интензитета апсорпције на таласној дужини 642 nm , карактеристичној за ову боју.



Слика 2.26. Структурна формула ањонске антрахинонске боје AG25 [180].

2.3.7.4. Етил љубичаста

Етил љубичаста (EV, od engl. Ethyl Violet) моларне масе $492,1 \text{ g mol}^{-1}$ је према структури триарилметанска боја (слика 2.27). Према примени спада у базне боје које су катјонске. Користи се за бојење папира, косе, ткива, у детекцији негативних бактерија и као реагенс за одређивање ањонских сурфактаната. Ова боја је штетна у додиру са кожом и оком и ако се удише јер изазива иритацију дисајних путева. Врло је токсична за водене организме и оставља дуготрајне последице [180].



Слика 2.27. Структурна формула катјонске триарилметанске боје EV [180].

2.4. Антимикробно дејство

Последњих деценија све већа отпорност вируса, гљивица и других патогених микроорганизама према лековима и појава нових бактеријских мутација изазива озбиљне здравствене проблеме на глобалном нивоу [182]. Болести које се преносе контаминираном водом и храном значајно утичу на здравље људи и одговорне су за високе стопе смртности широм света. Традиционалне методе третмана постају мање значајне како бактерије све више развијају резистенцију на антибиотике. Из тог разлога, у циљу уништавања патогена антимикробна средства почињу да се користе у храни, паковању, козметици, медицини, пречишћавању воде. Антимикробни материјали обично се сврставају у органске или неорганске. Неорганска антимикробна средства имају предност у односу на органска због веће стабилности и побољшане безбедности, а у малим количинама испољавају велику антимикробну активност чак и без присуства светлости [183].

Наночестице племенитих метала и семиметала (Ag, Au, Si) и оксида метала представљају групу материјала која показују добру антимикробну активност, а притом су нетоксични, стабилни и ефикасни. Тако на пример, различити наноматеријали као што су ZnO, Fe₂O₃, TiO₂, Ag₂O, CaO, MgO и CuO показују антимикробну активност [182, 183]. Врста материјала и величина честица су два важна параметра која утичу на антимикробну ефикасност. Познато је да мале наночестице имају најјачи бактерицидни ефекат. Облик наночестица такође утиче на антимикробне ефекте [182]. Механизам уништавања микроорганизама овим материјалима још увек је под дискусијом, али сматра се да се одвија према следећим фазама: директни контакт наночестица са зидом ћелија; ослобађање јона метала и формирање реактивних кисеоничних врста (ROS, од енгл. Reactive Oxygen Species) као што су H₂O₂, OH[•] или O₂^{•-} које разарају ћелијску мембрану патогена [183].

С обзиром на то да су у овој дисертацији испитана антибактеријска и антифугална ефикасност наночестица ZnO у даљем тексту биће речи о његовом антимикробном дејству. Пре свега, ZnO-наноструктуре су привукле пажњу научне заједнице због своје биокомпатибилности с људском кожом. Штавише, ZnO је опште признат као безбедан материјал, биокомпатибилан, нетоксичан, фотохемијски стабилан, итд. [183]. Азам (од енгл. Azam) и сарадници су установили да наночестице ZnO имају веће антибактеријско дејство од CuO и Fe₂O₃ [184]. ZnO-наноцестице су показале бактерицидне ефекте на Грам-позитивне (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus pyogenes*, *Bacillus subtilis*) и Грам-негативне бактерије (*Escherichia coli*, *Aerobacter aerogenes*, *Salmonella enteritidis*, *Aeromonas hydrophila*, *Klebsiella pneumonia*) [183], као и на споре које су отпорне на високе температуре и високе притиске. ZnO свакако смањује виталност бактерија, међутим, механизам његове антибактеријске активности још увек није потпуно усвојен [182]. Претпоставља се да ZnO наноматеријали могу хемијски и физички да реагују са бактеријама. Хемијске интеракције ZnO наноматеријала са ћелијама бактерија воде до производње ROS и ослобађања Zn²⁺-јона. С друге стране, физичка интеракција може показати биоцидне ефекте кроз механичко оштећење мембране ћелије и разбијање бактеријског ћелијског зида [183].

Побољшана антибактеријска активност наночестица ZnO у односу на његове микрочестице је последица повећане специфичне површине наночестица [182]. Падмавати (од енгл. Padmavathy) и сарадници [185] су показали да се бактерицидна ефикасност ZnO наночестица повећава се смањењем величине честица. Емами-Карвани (од енгл. Emami-Karvani) и сарадници [186] су такође потврдили да се антибактеријска активност наночестица ZnO повећава са смањењем величине честица, али и повећањем концентрације праха, док комадни ZnO није показао значајну антибактеријску активност. Док нпр. Ag-наноцестице показују антибактеријску активност чак и код веома ниских концентрација [182] од неколико mg cm⁻³ [187], антибактеријска активност наночестица ZnO зависи од концентрације, величине честица и специфичне површине [188]. Комбинована терапија са

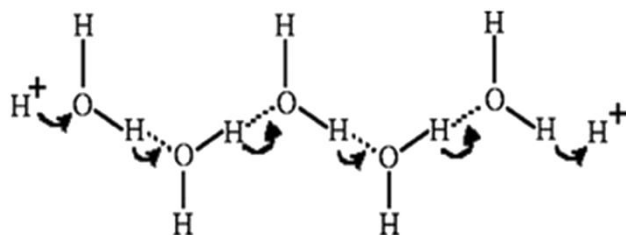
наночестицама метала може бити једна од могућих стратегија за превазилажење тренутне отпорности бактерија на антибактеријска средства. Позитивно површинско наелектрисање наночестица метала олакшава њихово везивање за негативно наелектрисану површину бактерија која може довести до побољшања бактерицидног дејства [189]. Неке студије су показале да допирање јонима метала може побољшати антимикуробна својства наночестица [190, 191]. Сан (од енгл. Sun) и сарадници [192] утврдили су да ZnO допиран титаном има антибактеријско дејство на *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* што су повезали са смањењем величине честица и кристаличношћу. Антимикуробна својства ZnO се још могу унапредити озрачивањем UV светлом јер он тада има и улогу фотокатализатора [182].

2.5. Сензори влаге

Под влажношћу се сматра садржај водене паре у атмосфери ваздуха или других гасова. Мерење влажности је важно у разним применама као што су аутоматско управљање, пољопривреда, грађевина, климатологија, итд [193]. Најчешће коришћени параметри су релативна (*RH*, од енгл. Relative Humidity) и апсолутна влажност (*AH*, од енгл. Absolute Humidity) [193, 194]. Сензори за детекцију влаге називају се сензори влаге (влажности). Ови сензори користе промене у физичким и електричним својствима осетљивих елемената кад су изложени различитој влажности [193]. Да би сензор влаге био ефикасан потребно је да испуни неколико критеријума тј. да има задовољавајућу осетљивост у широком опсегу влажности, што бржи одзив, краће време опоравка, трајност и издржљивост, једноставан дизајн, задовољавајућу цену. Адсорпција/десорпција молекула водене паре, порозност, као и расподела величине пора, такође су међу одлучујућим факторима за ефикасност сензора [193, 194]. Последњих година дошло је до побољшања у технологији производње сензора у погледу ефикасности и трошкова. Разне врсте сензора засноване су на разним врстама функционалних материјала нпр. керамике, полимера, електролита, композита керамика/полимер (тзв. неорганско/органиски хибридни сензори). [193]. Наноматеријали и нанокомпозити сачињени од порозне керамике, полимера, угљеничних наноцеви, нанопорозних форми, нановлакна, наножица и наноштапића обећавајући су материјали за те сврхе. Порозни филмови су показали већу осетљивост на влагу од непорозних. Керамички сензори у виду филмова, било да су танки или дебели, показују бржи одзив него други типови. Керамички сензори влаге на бази оксида метала показали су неке предности у поређењу са полимерним филмовима са становишта њихове механичке чврстоће, термичке стабилности [193], хемијске инертности што показује да су они најперспективнији материјали за примену сензора влаге. Јединствена структура порозних керамичких материјала који поседују зрна, границе зрна, специфичну површину и контролисану порозну микроструктуру, чини их погодним кандидатима за ову примену и већина тренутно доступних сензора влаге изграђена је на основу порозне керамике. У керамичким сензорима влаге њихова порозна структура игра одлучујућу улогу у интеракцијама и физисорпцији молекула водене паре. Влага се лако адсорбује кроз поре и доводи до кондензације воде унутар капиларних пора које су распоређене између зрна [193]. Количина кондензоване воде највише зависи од запремине и полупречника пора и њихове расподеле. Ови сензори детектују влагу на основу проводљивости, импедансе или капацитивности сензора. Заправо, адсорпцијом воде на керамичким површинама мењају се електрична својства (отпор, капацитивност или електрична проводљивост).

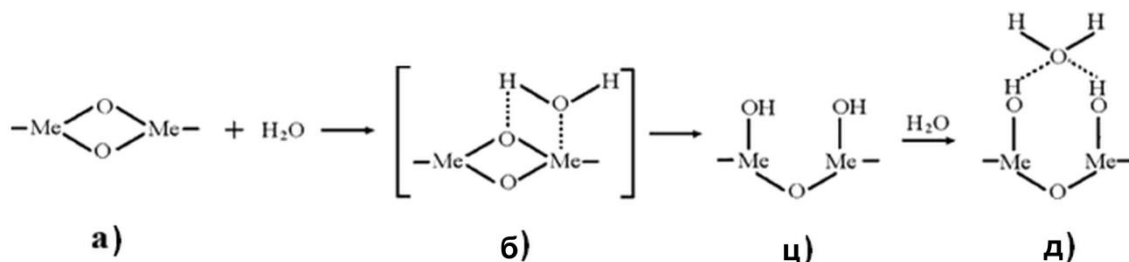
Механизам адсорпције воде, на активним местима оксида метала привукао је велику пажњу још од 1960. године [193]. Када се и врло мала количина воде адсорбује на порозној керамици, њихова електрична проводљивост се изузетно промени. Принцип механизма свих керамичких сензора влаге ослања се на адсорпцију површинске водене паре засноване на хемијској (хемисорпцији), физичкој адсорпцији (физисорпцији) и процесима капиларне кондензације [193]. У води, протон као доминантан носилац наелектрисања одговоран је за

проводљивост. Механизам дифузије H^+ -јона унутар адсорбованих слојева воде на површини сензора први је предложио Гротас (од енгл. Grotthuss). У овом механизму, протони се тунелују од једног молекула воде или H_3O^+ -јона до наредног преко водоничних веза (слика 2.28) [194].



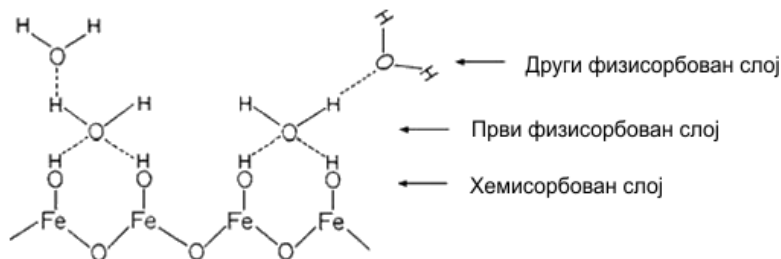
Слика 2.28. Гротасов механизам [194].

Као што је приказано на слици 2.29. у првој фази адсорпције, молекул воде хемијски се адсорбује на активном месту (слика 2.29.а) и формира се комплекс (слика 2.29.б), који даље прелази у једињење са хидроксилним групама (слика 2.29.ц). Потом се други молекул воде везује водоничним везама за две суседне хидроксилне групе (слика 2.29.д). Кондензован горњи молекул воде се не може слободно кретати услед ограничења те две водоничне везе. Тако је овај први физисорбован слој непокретан па се ни протон не проводи у овој фази [194].



Слика 2.29. Четири ступња адсорпције [194].

Како вода наставља да се кондензује на површини керамике, формира се додатни слој на врху првог физисорбованог слоја (слика 2.30). Овај слој је мање причвршћен него први физисорбован слој јер ту постоји само једна локална водонична веза. Ако се кондензује више слојева, веза са почетном површином постепено нестаје и протони све више поседују слободу кретања помоћу Гротасовог механизма унутар кондензоване воде. Другим речима, из другог физисорбованог слоја, молекули воде постају покретни, готово идентични течној води, и Гротасов механизам постаје доминантан. Овај механизам показује да сензори засновани искључиво на проводљивости протона нису прилично осетљиви на ниској влажности, на којој водена пара ретко може да формира покретне слојеве на површини сензора.



Слика 2.30. Вишеслојна структура кондензоване воде [194].

Два непокретна слоја, хемисорбован и први физисорбован, иако не могу допринети протонској проводљивости, могу да омогуће тунеловање електрона између донорских места воде. Ефекат тунеловања, олакшава да електрони скачу по површини која је покривена непокретним слојевима и самим тим доприноси проводљивости. Овај механизам је веома користан за откривање ниског нивоа влажности где нема ефикасне проводљивости протона [194].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Поступци припреме узорка

За синтезу чистог и модификованог ZnO коришћене су следеће методе: хидротермална, солвотермална и метода преципитације, док је за добијање TiO₂, титаната, CeO₂ и нанокмпозита коришћена хидротермална метода. Изглед аутоклава, са тефлонским улошком, који је коришћен у експерименталном раду, као и сушница Memmert UNE 400, представљени су на слици 3.1.



Слика 3.1. Хидротермални аутоклав са шематским приказом [70] и сушница коришћени у експерименталном раду.

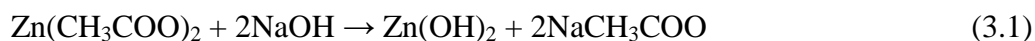
3.1.1. Добијање ZnO

Солвотермална метода за добијање ZnO (S-ZnO)

За солвотермалну синтезу ZnO (S-ZnO) коришћене су следеће полазне супстанце: цинк-ацетат-дихидрат Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (Sigma Aldrich, ≥ 98 %), PVP (Sigma Aldrich, ≥ 98 %), EG (Carlo Erba, 99,5 %) и натријум-хидроксид (Super Laboratory, p.a, 99 %).

За припремање прекурсора, 1,80 g PVP је растворено у 75 cm³ EG, а затим је у тај раствор полако додавано 3,60 g чврстог Zn(CH₃COO)₂·2H₂O. Добијена смеша је мешана 40 минута на магнетној мешалици на собној температури до потпуног растварања цинк-ацетат-дихидрата, након чега је додато 1,80 g чврстог NaOH уз константно мешање око 3 h на собној температури. Потом је 65 cm³ тако добијене суспензије (pH ≈ 12) третирано солвотермално употребом аутоклава (слика 3.1) од нерђајућег челика са тефлонским улошком (V = 75 cm³) на 120 °C током 18 h под аутогеним притиском. Након синтезе, аутоклав је охлађен до собне температуре. Добијени бели талог испиран је дестилованом водом и етил-алкохолем помоћу центрифуге након чега је осушен на 100 °C током 3 h. Један део производа је додатно загреван на 300 °C у трајању од 2 h да би се испитао утицај жарења (узорак S-ZnO-k).

ZnO наночестице настале су у реакцијама приказаним хемијским једначинама (3.1) и (3.2) [85], а настали NaCH₃COO уклоњен је испирањем узорка дестилованом водом и етил-алкохолем.



Осим што учествује у реакцији (3.1), NaOH доприноси регулацији одговарајуће pH-вредности за настајање ZnO, док PVP и EG имају улогу површински активних супстанци. Тачније, PVP има важну улогу у контроли величине и облика наночестица ZnO током синтезе [195], док EG својом структуром ограничава раст дуж свих кристалних равни, што проузрокује униформност димензија у циљу добијања наносфера [84].

Хидротермална синтеза ZnO (H-ZnO)

У циљу припреме прекурсора, 50 cm³ воденог раствора Zn(NO₃)₂ (Sigma Aldrich, 98 %) концентрације 0,5 mol dm⁻³ укапавано је у 50 cm³ претходно припремљеног раствора NaOH (*c* = 0,5 mol dm⁻³) уз интензивно мешање на магнетној мешалици током 30 минута на собној температури. Прекурсорска мешавина је даље третирана на исти начин као што је описано приликом солвотермалне синтезе у претходном поглављу. Жарени производ је обележен као H-ZnO-k.

3.1.2. Добијање Ag/ZnO

Солвотермална синтеза Ag/ZnO (S-Ag/ZnO)

За припрему прекурсора, 1,32 g PVP (Sigma Aldrich, ≥ 98 %) је растворено у 55 cm³ EG (Carlo Erba, 99,5 %), а затим је 2,64 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (Sigma Aldrich, ≥ 98 %) полако додато у тај раствор. Добијена смеша је мешана 40 минута на магнетној мешалици до потпуно растварања цинк-ацетат-дихидрата, након чега је додато 1,32 g NaOH уз константно мешање током 3 h. 65 cm³ тако добијене беле суспензије (pH ≈ 12) третирано је солвотермално употребом аутоклава (*V* = 75 cm³) на 120 °C током 18 h под аутогеним притиском. Добијени бели талог је центрифугиран, испиран дестилованом водом и етил-алкохолном након чега је осушен на 105 °C током 3 h. Добијени немодификовани прах ZnO (S-0%Ag/ZnO) је беле боје. Током припреме модификованих фотокатализатора ZnO најпре је 1,32 g PVP растворено у 55 cm³ EG. Затим је у тај раствор уз константно мешање унета одговарајућа количина Zn(CH₃COO)₂·2H₂O са различитим садржајем AgNO₃ (Laphoma, 99,9 %) (0,75; 1,5; 3 и 6 mol.%) и 1,32 g NaOH. Маса AgNO₃ је прерачуната у односу на укупну масу цинк-ацетат-дихидрата. Добијене прекурсорске смеђе мешавине су даље третиране на исти начин као што је горе описано. Боја добијених катализатора Ag/ZnO (S-0,75%Ag/ZnO, S-1,5%Ag/ZnO, S-3%Ag/ZnO и S-6%Ag/ZnO) је маслинасто-зелена, с тима да су узорци светлији са повећањем садржаја Ag.

Метода преципитације за добијање Ag/ZnO (P-Ag/ZnO)

Одговарајућа количина Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (Sigma Aldrich, ≥ 98 %) (1,2 g за припрему P-0%Ag/ZnO) је током мешања растворена у 25 cm³ EG (Carlo Erba, 99,5 %). Тако добијени раствор је укапаван у 25 cm³ раствора хитозана, који је добијен растварањем 0,8 g хитозана (Sigma Aldrich, ≥ 98 %) у 100 cm³ раствора сирћетне киселине концентрације 0,2 mol dm⁻³ (Carl Roth, p.a. ≥ 98 %). Реакциона смеша је ултразвучно хомогенизована у трајању од 6 минута, након чега је уследило додавање AgNO₃ (Laphoma, 99,9 %) за добијање модификованих прахова уз интензивно мешање. Маса AgNO₃ је прерачуната у односу на масу Zn(CH₃COO)₂·2H₂O тако да се добију узорци са садржајем Ag истим као и у солвотермалној синтези (0,75; 1,5 и 3 mol.%). Гел је загреван до 150 °C током 2 h, а затим калцинисан на 400 °C током 1 h да би се превео у оксидни прах. Боја добијених катализатора

Ag/ZnO (P-0,75% Ag/ZnO, P-1,5% Ag/ZnO, P-3% Ag/ZnO) је сива, с тим да су узорци светлији са повећањем садржаја Ag.

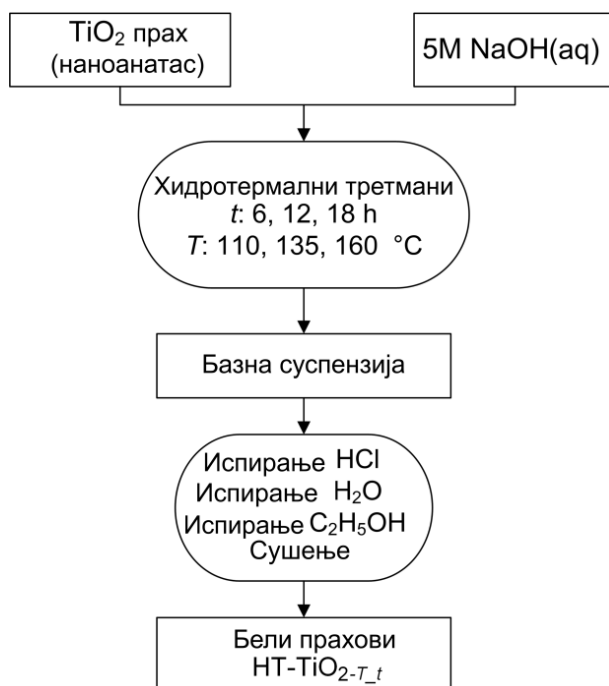
Биополимер хитозан се користи као средство за редукцију и стабилизацију [196]. Тачније, хитозан као стабилизатор честица има улогу у контроли морфологије, величине зрна и поспешује редукцију јона сребра до елементарног сребра. Хитозан је привукао доста пажње последњих година због своје нетоксичности, биокомпатибилности, биодеградибилности и биоактивности [197].

3.1.3. Добијање материјала на бази TiO_2

Хидротермални третман TiO_2

За хидротермални третман TiO_2 коришћени су TiO_2 нанопрах (Sigma-Aldrich, 99,7 % наноанатас с величином честица мањом од 25 nm) и NaOH као минерализатор (Super Laboratory, р.а, 99 %). За испирање узорака коришћени су дестилована вода, HCl (Erba Lachema) и етил-алкохол (Reahem, 96 %).

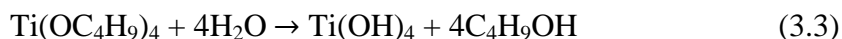
У аутоклав са тефлонским улошком ($V = 75 \text{ cm}^3$) сипано је 1,6 g анатаса и 61 cm^3 раствора NaOH ($c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$). Степен пуњења аутоклава износио је 81 % за све узорке. Хидротермални третмани одигравали су се на температурама 110, 135 и 160 °C у трајању од 6, 12 и 18 h (слика 3.2). Узорци су означени као НТ- $\text{TiO}_2\text{-}T\text{-}t$, где је T температура на којој је третман одиграван, а t дужина трајања третмана. После хлађења до собне температуре, у свим случајевима добијени су бели прахови који су наизменично центрифугирани и испирани дестилованом водом, затим раствором HCl ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) како би се уклонио вишак NaOH, потом поново дестилованом водом ради уклањања насталог NaCl. Испирања су вршена све до негативне реакције на Cl^- јоне праћене реакцијом таложења AgCl помоћу стандардног раствора AgNO_3 . На крају су узорци испирани етанолом и третирани 10 минута у ултразвучном купатилу ради смањивања агрегације након чега су сушени на 105 °C током 72 h ради уклањања влаге.



Слика 3.2. Шема хидротермалног третмана

Хидротермална синтеза TiO_2

Титан-диоксид у форми анатаса синтетисан је из прекурсора титан(IV)-бутоксида ($Ti(OC_4H_9)_4$), према следећим једначинама [16]:



У 40 cm^3 титан(IV)-бутоксида (Aldrich, 97 %, густина 1 g cm^{-3}) полако је укапавано 8 cm^3 дестиловане воде, уз константно мешање на магнетној мешалици. По додатку воде, мешање се продужава наредних 24 h ради добијања $Ti(OH)_4$. Затим је добијени хидрогел пребачен у челични аутоклав са тефлонским улошком и хидротермално је третиран на $120 \text{ }^\circ\text{C}$ током 12 h. Након хлађења до собне температуре, добијени бели талог је центрифугиран и испран n-бутанолом (Centrohem, > 99,5 %) да би се уклонио заостали титан(IV)-бутоксид, и неколико пута дестилованом водом, а између испирања је третиран у ултразвучном купатилу због спречавања агломерације. Узорак је сушен на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ током 20 h (узорак Н- TiO_2). Један део производа је додатно загреван на $500 \text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 1 h да би се испитао утицај жарења (узорак Н- TiO_2 -k).

3.1.4. Добијање CeO_2

За синтезу нанопорова CeO_2 коришћена је хидротермална синтеза. Четири различите соли су употребљене као почетни материјали: церијум(III)-нитрат-хексахидрат, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Acros Organics, > 99,5 %), церијум(III)-хлорид-хептахидрат, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (Acros Organics, > 99 %), амонијум-церијум(IV)-нитрат, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Merck, > 99 %) и церијум(IV)-сулфат-тетрахидрат, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Acros Organics, > 99 %). Дихидрат оксалне киселине, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Merck), и раствор амонијака, NH_3 (Merck, 25 %), коришћени су као средства за таложње. Хексадецил-триметиламонијум-бромид, $C_{19}H_{42}BrN$ (СТАВ, Acros Organics, > 99 %) и PEG (Acros Organics, $M_w = 400 \text{ g mol}^{-1}$) су коришћени као сурфактанти.

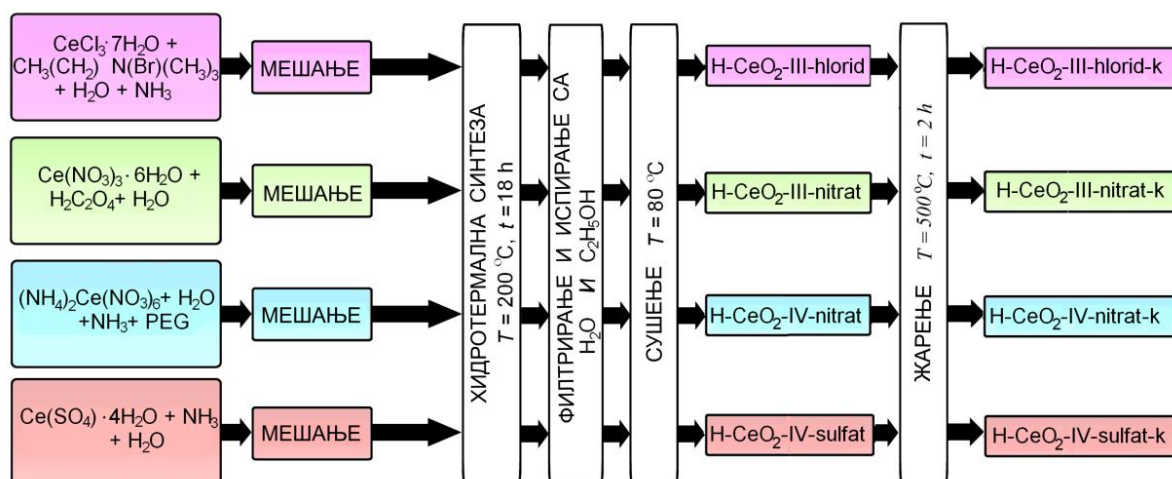
За припрему прекурсорске смеше приликом синтезе CeO_2 (узорак Н- CeO_2 -III-hlorid), најпре је $3,9866 \text{ g}$ СТАВ растворено у 25 cm^3 дестиловане воде. У тај раствор је додато $4,6875 \text{ cm}^3$ раствора амонијака уз константно мешање на магнетној мешалици, а затим је додато $4,98675 \text{ g}$ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ раствореног у 54 cm^3 дестиловане воде уз интензивно мешање 24 h.

За добијање прекурсорске смеше узорка Н- CeO_2 -III-nitrat, прво је $1,5128 \text{ g}$ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ растворено у 40 cm^3 дестиловане воде. Добијени раствор је додаван кап по кап у раствор $3,4736 \text{ g}$ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ у 40 cm^3 дестиловане воде уз интензивно мешање.

Да би се припремила прекурсорска смеша узорка Н- CeO_2 -IV-nitrat, најпре је $13,701 \text{ g}$ $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ растворено у 50 cm^3 дестиловане воде и у добијени раствор је додато $0,5 \text{ cm}^3$ PEG и раствор амонијака до постизања рН-вредности 9.

За добијање прекурсорске смеше узорка Н- CeO_2 -IV-sulfat, $8,0859 \text{ g}$ $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ је најпре растворено у 50 cm^3 дестиловане воде током 1 h мешања на магнетној мешалици, а након тога је у добијени раствор додато укапавањем 11 cm^3 раствора амонијака.

Четири добијене прекурсорске смеше су хидротермално третиране на $200 \text{ }^\circ\text{C}$ током 18 h. Након третмана, сви узорци су филтрирани и испрани дестилованом водом и етанолом, након чега су осушени на $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (узорци Н- CeO_2) и калцинисани на ваздуху на $500 \text{ }^\circ\text{C}$ током 2 h (узорци Н- CeO_2 -k). Шема ове четири синтезе CeO_2 представљена је на слици 3.3. ради боље прегледности и разумевања.



Слика 3.3. Шема синтезе CeO_2 из различитих прекурсора [6].

3.1.5. Добијање нанокompозита CeO_2/ZnO

За добијање нанокompозита CeO_2/ZnO коришћена је хидротермална синтеза ($H-CeO_2/ZnO$). Да би се припремио прекурсор, у 55 cm^3 дестиловане воде постепено је додато $8,18\text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 98 %) где је уз константно мешање током 1 h укапавано 15 cm^3 раствора амонијака, NH_3 (Zorka, 25 %), на собној температури, до постизања $pH \approx 10$. Реакцијом соли и базе долази до таложења цинк-хидроксида. Прекурсорска мешавина је даље третирана у аутоклаву, где је температура подешена на $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, а време синтезе је износило $t = 18\text{ h}$. Након хлађења до собне температуре, добијени бели талог је центрифугиран и испран три пута дестилованом водом и етил-алкохолем ради уклањања нечистоћа, а између испирања је третиран у ултразвучном купатилу због спречавања агломерације. Потом је узорак осушен на $105\text{ }^\circ\text{C}$ током 3 h. Добијени немодификовани прах ZnO ($H-0\%CeO_2/ZnO$) је беле боје. За припрему нанокompозитног фотокатализатора CeO_2/ZnO , у 55 cm^3 воде додата је одговарајућа количина $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ са различитим садржајем $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Acros Organics, > 99,5 %) (2,5, 5 и 10 mol.%), прорачунатог у односу на укупну масу $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. У тако добијен раствор укапавано је 15 cm^3 раствора амонијака, NH_3 , уз константно мешање током 1 h. Добијене прекурсорске мешавине су даље хидротермално третиране на исти начин као што је описано за немодификован узорак. Боја добијених фотокатализатора CeO_2/ZnO ($H-2,5\%CeO_2/ZnO$, $H-5\%CeO_2/ZnO$ и $H-10\%CeO_2/ZnO$) је бледо жута, с тим да су узорци интезивно жути са повећањем садржаја CeO_2 .

3.1.6. Добијање нанокompозита TiO_2/ZnO

Након успешне синтезе TiO_2 из титан(IV)-бутоксида (узорак $H-TiO_2-k$, поглавље 3.1.3), за добијање нанокompозита TiO_2/ZnO одабрана је такође хидротермална синтеза. Првобитна идеја је била да се добије нанокompозит тако да однос оксида буде 50 mol.% TiO_2 и 50 mol.% ZnO на основу чега је урађен прорачун реактаната. За добијање TiO_2 коришћен је $Ti(OC_4H_9)_4$ (Sigma Aldrich, 97 %, густина 1 g cm^{-3}), док је за добијање ZnO коришћен $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$). Најпре је у 20 cm^3 титан(IV)-бутоксида укапано 4 cm^3 воде, уз константно мешање на магнетној мешалици. Потом је у суспензију додат раствор $12,51\text{ g Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2H_2O$ у 35 cm^3 дестиловане воде уз константно мешање 24 h на магнетној мешалици. Затим је финална смеша хидротермално третирана у челичном аутоклаву са тefлонском посудом на $120\text{ }^\circ\text{C}$ током 12 h. Добијени бели талог се центрифугира

и испира у n-бутанолу и води, а између испирања је третиран у ултразвучном купатилу. Добијени материјал се суши на 100 °C 20 h, а након тога калцинише на 500 °C 1 h (узорак H-50%TiO₂/ZnO-k).

Ради лакшег праћења добијених резултата називи свих добијених узорака током ове докторске дисертације дати су у табели 3.1.

Табела 3.1. *Списак ознака свих добијених узорака.*

	Некалцинисан	Калцинисан	
ZnO добијени хидротермалном синтезом	H-ZnO	H-ZnO-k	
ZnO добијени солвотермалном синтезом	S-ZnO	S-ZnO-k	
ZnO модификован Ag добијен солвотермалном синтезом	S-0% Ag/ZnO		
	S-0,75% Ag/ZnO		
	S-1,5% Ag/ZnO		
	S-3% Ag/ZnO		
ZnO модификован Ag добијен методом преципитације	S-6% Ag/ZnO		
	P-0% Ag/ZnO		
	P-0,75% Ag/ZnO		
	P-1,5% Ag/ZnO		
Хидротермални третман TiO ₂	P-3% Ag/ZnO		
	HT-TiO ₂ -110_6		
	HT-TiO ₂ -110_12		
	HT-TiO ₂ -110_18		
	HT-TiO ₂ -135_6		
	HT-TiO ₂ -135_12		
	HT-TiO ₂ -135_18		
Хидротермална синтеза TiO ₂	HT-TiO ₂ -160_6		
	HT-TiO ₂ -160_12		
	HT-TiO ₂ -160_18		
	H-TiO ₂	H-TiO ₂ -k	
	CeO ₂ добијени хидротермалном синтезом	H-CeO ₂ -III-hlorid	H-CeO ₂ -III-hlorid-k
		H-CeO ₂ -III-nitrat	H-CeO ₂ -III-nitrat-k
		H-CeO ₂ -IV-nitrat	H-CeO ₂ -IV-nitrat-k
H-CeO ₂ -IV-sulfat		H-CeO ₂ -IV-sulfat-k	
CeO ₂ /ZnO нанокмозити добијени хидротермалном синтезом	H-0% CeO ₂ /ZnO		
	H-2,5% CeO ₂ /ZnO		
	H-5% CeO ₂ /ZnO		
	H-10% CeO ₂ /ZnO		
TiO ₂ /ZnO нанокмозит добијен хидротермалном синтезом	H-50% TiO ₂ /ZnO	H-50% TiO ₂ /ZnO-k	

3.2. Методе карактеризације узорака

За карактеризацију добијених наноматеријала и испитивање њихових адсорпционих и фотокаталитичких особина коришћене су следеће методе: рендгенска дифракција праха (XRPD), трансмисиона електронска микроскопија и електронска дифракција са одабране површине узорка (TEM/SAED), скенирајућа електронска микроскопија (SEM/FESEM) у

комбинацији са енергетском дисперзивном спектроскопијом (EDS), термогравиметријска анализа (TGA) и диференцијална термијска анализа (DTA), раманска и инфрацрвена спектроскопија, физисорпција азота на 77 К, UV-Vis спектроскопија и електрохемијска импедансна спектроскопија (EIS).

3.2.1. Рендгенска дифракција праха

XRPD је неструктивна метода која се заснива на дифракцији рендгенских зрака са равни кристалне решетке испитиваног узорка. Пошто сваки кристални материјал има своју карактеристичну структуру која помоћу рендгенске структурне анализе даје карактеристичан дијаграм – „отисак прста” материјала, могуће је на основу доступне PDF базе података (од енгл. Powder Diffraction File) извршити идентификацију непознате кристалне фазе (квалитативна анализа). XRPD метода се користи и за одређивање фазног састава тј. квантитативног удела фаза (квантитативна анализа) и структурних и микроструктурних параметара (параметри јединичне ћелије, величине кристалита, микронапрезање).

Дијаграми нанопрахова снимљени су на дифрактометру *Ital Structures APD2000* (слика 3.4) на собној температури коришћењем $\text{CuK}\alpha$ зрачења таласне дужине $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ под условима радног напона 40 кV и јачине струје 30 mA. Узорци S-ZnO, S-ZnO-k, H-ZnO, H-ZnO-k, S-Ag/ZnO, H-CeO₂ и H-CeO₂-k снимљени су у опсегу 20–90° 2 θ са кораком 0,1° 2 θ и временом задржавања 10 s. Узорци P-Ag/ZnO снимљени су са кораком 0,02° 2 θ и временом задржавања 1 s, а H-TiO₂, H-TiO₂-k и нанокompозити H-CeO₂/ZnO и H-50%TiO₂/ZnO-k са кораком 0,06° 2 θ и временом задржавања 10 s. У случају хидротермално третираног TiO₂ дијаграми нанопрахова (HT-TiO_{2-T₁}) снимани су на дифрактометру *Philips PW-1710* на собној температури у опсегу 4–60° 2 θ са кораком 0,1° 2 θ и временом задржавања 10 s. Коришћено је $\text{CuK}\alpha$ зрачење и графитни монохроматор. Утачњавање структуре добијеног једнофазног титаната (HT-TiO_{2-160_18}) урађено је Ритвелдовом методом (од енгл. Rietveld) [198] коришћењем софтвера FullProf [199] и WINPLOTR [200]. Подаци за Ритвелдово утачњавање прикупљени су на *Rigaku SmartLab* вишенаменском рендгенском дифрактометру у Браг-Брентано (од енгл. Bragg-Brentano) фокусираној геометрији. Инструмент је опремљен $\text{CuK}\alpha$ зрачењем, а подаци су прикупљени у распону 4–120° 2 θ , са кораком 0,1° и брзином детекције 1° min⁻¹.



Слика 3.4. Дифрактометар за прах *Ital Structures APD2000*.

Средња величина кристалита (D) нанопрахова израчуната је помоћу Шерерове (од енгл. Scherrer) и Вилијамсон-Холове (V-H, од енгл. Williamson-Hall) једначине [201]. Вилијамсон-

-Хол метода омогућава да се поред величине кристалита израчуна и микронапрезање у решетки (ϵ) које настаје услед смањења величине кристалита и присуства дефеката.

У овој дисертацији, за фазну анализу и за израчунавање величине кристалита и микронапрезање коришћени су *Jade* и *PowderCell* програми [202]. Параметри јединичне ћелије су додатно рачунати помоћу *UnitCell* програма [203].

3.2.2. Термијска анализа (ТА)

Неки добијени нанопрахови су окарактерисани диференцијалном термијском анализом (DTA) која се користи за одређивање вредности температуре фазних прелаза и термогравиметријском анализом (TGA) која се користи за испитивање термичке стабилности, процеса разлагања и одређивање садржаја кристалне и адсорбоване воде у узорцима на основу промене масе приликом загревања. На основу термијске анализе одређена је оптимална температура калцинације испитиваних узорака.

Термијска анализа прахова урађена је на инструменту *SDT Q600 (TA Instruments)* (слика 3.5) у опсегу температура од собне до 900 °C. Узорци на бази ZnO и TiO₂ су тестирани у атмосфери ваздуха док су добијени нанопрахови CeO₂ испитивани у атмосфери азота. Проток носећих гасова био је 100 cm³ min⁻¹. Брзина загревања износила је 20 °C min⁻¹.



Слика 3.5. Уређај коришћен за TGA/DTA анализу – *SDT Q600 V7.0 Build 84*.

3.2.3. Електронска микроскопија

Морфолошке карактеристике (облик и величина честица), степен агломерације, хемијски састав и структура добијених прахова испитивани су скенирајућом (SEM/FESEM) и трансмисионом електронском микроскопијом (TEM) у комбинацији са EDS и SAED анализом. Док се SEM заснива на детекцији секундарних и повратно расејаних електрона (BSE, од енгл. backscattered electrons) са површине узорка, TEM се базира на детекцији нерасејаних електрона насталих приликом проласка снопа електрона кроз веома танак узорак под утицајем високе енергије зрачења електронског снопа у вакууму дајући тако информације не само о морфологији већ и о структури узорка.

Скенирајуће електронске микрографије узорака H-CeO₂-k, H-50%TiO₂/ZnO-k добијене су помоћу скенирајућег електронског микроскопа *VEGA TS 5130MM (Vega Tescan)* који је опремљен са EDS прикључком. За детаљније информације о морфологији узорака H-ZnO, H-ZnO-k, S-ZnO, S-ZnO-k, S-Ag/ZnO, P-Ag/ZnO, HT-TiO_{2-T}, коришћен је „field emission” скенирајући електронски микроскоп *TESCAN Mira3 XMU* са секундарним и „backscatter” режимом (BSE-FESEM), док је за додатне податке о морфологији и структури S-Ag/ZnO,

P-Ag/ZnO, HT-TiO_{2-T,t}, H-CeO₂/ZnO употребљен трансмисиони електронски микроскоп високе резолуције *JEOL 2100*. Хемијски састав одабраних узорака HT-TiO_{2-T,t} одређен је помоћу *JEOL JSM 5800* микроскопа са EDS анализом.

Код SEM анализе прашкасти узорци су пре снимања третирани 10 минута у ултразвучном куптилу у етанолу након чега је кап сваке суспензије нанета на проводну подлогу, док је припрема за FESEM анализу обухватала наношење прахова у танком слоју на носаче преко двоструко лепљиве проводне траке. Узорци су након тога дегасирани у условима ниског вакуума и припремљени напаривањем слојем злата са циљем повећања њихове проводности. Услови приликом снимања били су следећи: радни напон 20 kV, јачина струје 30 mA. Примењена увећања била су у опсегу од 10 000 до 1 000 000 пута. Анализирани узорци снимани су на високорезолуционом трансмисионо електронском микроскопу при напону убрзања електрона 200 kV. Синтетисани узорци су најпре ултразвучно дисперговани у етанолу 10 минута да би се деагломерисале честице, а потом је суспензија укапавањем депонована на мрежасте Ni-носаче пресвучене угљеником ради посматрања.

3.2.4. Инфрацрвена спектроскопија

Инфрацрвена спектроскопија са Фуриер-овом трансформацијом (FTIR) је помоћна метода у структурној карактеризацији. С обзиром на то да молекула који је изложен IR зрачењу емитује зрачење на фреквенцији карактеристичној за сваки молекула, FTIR метода се користи за одређивање присуства функционалних група на основу добијеног карактеристичног спектра. Стога је ова метода коришћена за детекцију трагова нечистоћа у испитиваним узорцима.

Присуство нечистоћа у узорцима H-ZnO, H-ZnO-k, S-ZnO, S-ZnO-k, одабраним узорцима HT-TiO_{2-T,t} и узорцима CeO₂ је проверено на *Bomem MB-100, Hartmann Braun* FTIR спектрофотометру у области таласних бројева 4000–400 cm⁻¹ коришћењем KBr таблета.

3.2.5. Раманска спектроскопија

Раманска спектроскопија је заснована на мерењу расејаног монохроматског ласерског зрачења са узорка. За разлику од XRPD методе, раманску спектроскопију карактерише знатно већа осетљивост што је значајно за идентификацију компоненти које се налазе у екстремно малим количинама. За одређивање вибрационих својстава, хемијског и фазног састава материјала, присуства нечистоћа, величине наночестица и дефеката решетке коришћен је микро-Раман уређај *Jobin–Yvon T64000* са троструким монохроматором, конфокалним микроскопом и CCD детектором хлађеним течним азотом. Мерења су вршена на праховима који су пресовани у таблете на ваздуху на собној температури. Као извор зрачења код узорака S-Ag/ZnO коришћен је ласер *Verdi™ G-Series Optically Pumped Semiconductor Laser* са таласном дужином 532 ± 2 nm и излазном снагом 50 mW, док је за узорке H-CeO₂-k коришћен мешани гасни ласер Ag⁺/Kr⁺ са таласном дужином 514,5 nm у спектралном опсегу 200–800 cm⁻¹. Померање и асиметрично ширење F_{2g} мода у нанокристалном CeO₂ може се објаснити коришћењем модела фононског ограничења (PCM, од енгл. phonon confinement model) [204]. Најбоља сагласност између експерименталног и симулираног Рамановог мода добијена је помоћу Камбл PCM (од енгл. Campbell) у комбинацији са Гаусовом (од енгл. Gaussian) расподелом величине честица [204].

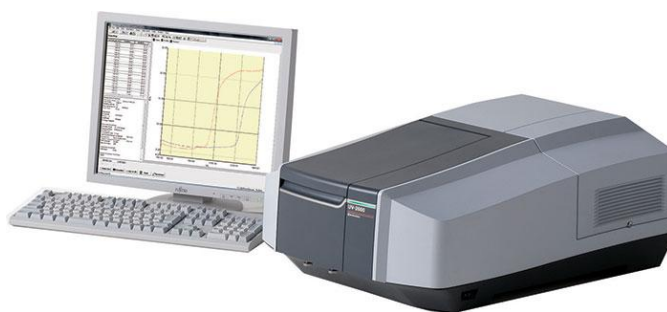
3.2.6. Одређивање специфичне површине и порозности материјала

Ова мерења заснована су на принципу физисорпције азота на ниској температури (77 K) и могу указати на адсорпциону способност узорака која је често пожељна у фотокатализи. Текстурална својства узорака S-Ag/ZnO су анализирана помоћу уређаја Surfer (*Thermo Fisher Scientific, USA*). За одређивање специфичне површине (S_{BET}) коришћена је Брунер, Емет и Телер (BET, од енгл. Brunauer, Emmett, Teller) једначина [205], за одређивање PSD коришћена је Барет, Џојнер и Халенда (ВЈН, од енгл. Barrett, Joyner, Halenda) метода [206] употребом десорпционог огранка изотерми, док је за израчунавање запремине микропора (V_{mic}) коришћена t -plot метода [207].

За одређивање текстуралних карактеристика прахова NT-TiO_{2-T_f} коришћен је уређај *Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan*. Пре мерења узорци су дегасирани 2 h у вакууму на собној температури, а потом на 105 °C током 18 h. Специфична површина одређена је BET једначином. Запремина микропора (V_{mic}) одређена је Дубинин и Радушкевич (од енгл. Dubinin i Radushkevich) методом [208]. Запремина мезопора (V_{mes}) као и расподела пора је одређена ВЈН методом употребом адсорпционог огранка изотерми. Пошто према IUPAC класификацији постоји 6 основних типова изотерми са подгрупама а, б или ц (недавно предложене) и 4 типа хистерезиса (Н1, Н2, Н3, Н4) [208], на основу добијених облика изотерми и хистерезисних петљи испитиваних узорака одређен је одговарајући тип и облик пора. Познато је да микропорозни материјали дају облик изотерме тип I, непорозни или макропорозни показују реверзибилне изотерме тип II, III и VI, док мезопорозни дају неревверзибилне изотерме типа IV и V. Тип Н1 хистерезисне петље дају порозни материјали који се састоје од добро дефинисаних цилиндричних пора или агломерата сачињених од униформних сфера. Тип Н2 дају материјали код којих расподела величине и облика пора није добро дефинисана. С друге стране, материјали који дају Н3 хистерезис имају слабо уређене поре у облику пукотина (прореза), док се хистерезисна петља Н4 јавља код материјала са уским порима у облику прореза.

3.2.7. Одређивање ширине забрањене зоне (UV-Vis Дифузионо-рефлексиона спектроскопија)

Оптичка својства добијених прахова S-Ag/ZnO, P-Ag/ZnO, одабраних NT-TiO_{2-T_f}, H-CeO_{2-k} и H-CeO₂/ZnO, одређена су помоћу дифузионо-рефлексионе спектроскопије, UV-Vis DRS (енгл. *Ultraviolet-visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*). Дифузионо-рефлексиони спектри добијених прахова снимани су у области таласних дужина 200–800 nm са стандардом BaSO₄ помоћу UV-Vis спектрофотометра *Shimadzu 2600* са интеграционом сфером (слика 3.6). Апсорпциони спектри добијени су из снимљених података (рефлектансе) коришћењем једначине $A = \log(1/R)$, где је A апсорбанса, а R је измерена рефлектанса узорка у односу на рефлектансу референтног праха BaSO₄ која износи 100 %.



Слика 3.6. UV-Vis спектрофотометар Shimadzu 2600.

Утицај кристалне структуре, величине честица, као и утицај сребра на оптичка својства синтетисаних оксидних прахова, одређен је на основу снимљених дифузионо-рефлексионих спектра и одређивањем ширине забрањене зоне помоћу Кубелка-Мунк (од енгл. Kubelka-Munk) трансформације и линеаризације по Тауку (од енгл. Таус) [209]. Најпре се снимљени DRS спектри трансформишу у Кубелка-Мунк функцију у циљу даљег одређивања енергетског процепца помоћу Тауковог графичког приказа. Кубелка-Мунк функција [210] представљена је једначином (3.5):

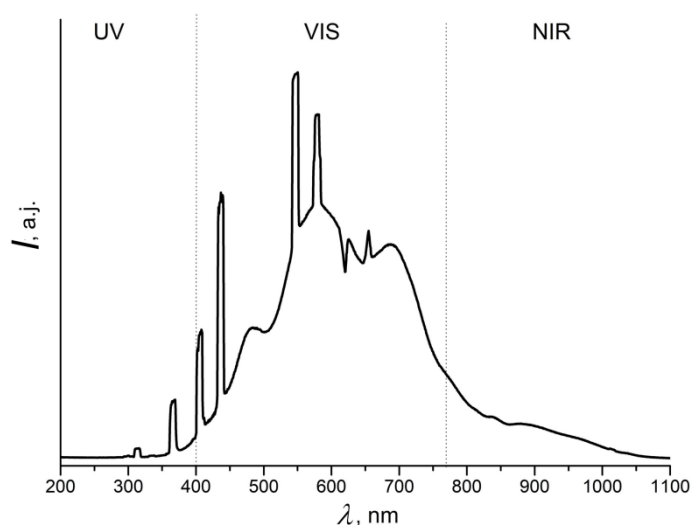
$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (3.5)$$

где $F(R)$ представља Кубелка-Мунк функцију. Након израчунавања вредности функције $F(R)$ из једначине (3.5) црта се Тауков график $[F(R) \cdot E]^x$ у функцији од енергије апсорбоване светлости, E_g (eV). Вредност x може бити 2 или $\frac{1}{2}$ у зависности да ли је у питању директан или индиректан прелаз, редом. Помоћу екстраполације линеарног дела криве $[F(R) \cdot E]^x = 0$ или у пресеку тангенте на кривој и x -осе одређује се вредност ширине забрањене зоне.

3.2.8. Адсорпциона и фотокаталитичка мерења (UV-Vis спектроскопија)

Адсорпциона и фотокаталитичка моћ добијених прахова праћена је на боји RO16, док су за одабране фотокатализаторе (S-0,75% Ag/ZnO, H-TiO₂-k, H-50% TiO₂/ZnO-k) коришћене и друге боје (MB9, AG25, EV). Комерцијални ZnO (MKN-ZnO-020, mkNano) и TiO₂ (Sigma-Aldrich, 99,7 % наноанатас) третирају се на исти начин као добијени нанопрахови ради поређења. Експерименти су обухватили *фотолizu* као слепу пробу којом се испитује утицај зрачења на одређену боју, *адсорпцију* боје у мраку на површини фотокатализатора и *фотокаталитичку деградацију* боје у присуству катализатора и зрачења.

Огледи су изведени коришћењем отвореног реактора (запремине 100 cm³) у тамној комори (слика 3.8) опремљеној лампом Osram Ultra-Vitalux 300 W, која према спецификацији производи зрачење слично природном сунчевом зрачењу (слика 3.7). Ова сијалица емитује 1 % своје улазне енергије као UV-B (3 W) и 4,5 % као UV-A (13,6 W) што је приближно сунчевом светлу које садржи само 5 % UV зрачења. Интензитет светлости лампе у нивоу раствора износио је 300 W m⁻² и мерен је помоћу *Voltcraft PL-110SM Solar Radiation* мерног инструмента.



Слика 3.7. Спектар Osram Ultra-Vitalux 300 W.

Лампа је постављена 35 cm од површине раствора боје (слика 3.8). Због загревања лампе током рада, са десне стране реактора у висини лампе постављен је вентилатор који омогућава хлађење лампе. Константно мешање раствора је постигнуто магнетном мешалицом, док је константна температура (20 °C) одржавана циркулацијом воде кроз спољни зид реактора уз помоћ термостата.



Слика 3.8. Мрачна комора (лево) и реактор за уклањање боја (десно).

Уклањање боја RO16, MB9, AG25, EV (Sigma Aldrich) проучавано је мешањем 50 cm³ воденог раствора боје ($c = 50 \text{ mg dm}^{-3}$) и добијених катализатора ($m = 100 \text{ mg}$). Суспензија је најпре константно мешана у мраку 30 минута што је довољно времена да се постигне боље дисперговање и адсорпциона/десорпциона равнотежа између катализатора и боје, а тако се уједно могла пратити адсорпциона моћ прахова. Након тога, ради одређивања фотокаталитичке активности добијених прахова, лампа је укључена и за спектроскопска мерења узимано је по 3 cm³ узорка на сваких 15 минута зрачења. Концентрација остатка боје је праћена UV-Vis спектрофотометром *Shimadzu 2600* (слика 3.6) након раздвајања раствора помоћу мембранских филтера (0,2 и 0,45 μm поли(винелидин флуорид) (PVDF), Whatman), чије су димензије пора одабране у зависности од величине честица фотокатализатора. На тај начин се уклањају честице катализатора које могу да ометају снимање на спектрофотометру. На основу смањења максимума апсорбанце на таласним дужинама карактеристичним за одређену боју, одређена је и графички представљена релативна промена концентрације боје (c/c_0) у зависности од времена.

Тестирање узорака S-ZnO и H-ZnO је вршено под другачијим условима у односу на остале добијене узорке. У овим случајевима суспензија од 25 cm³ раствора RO16 (50 mg dm^{-3}) и 50 mg ZnO је мешана 90 минута у мраку, а лампа је била постављена 50 cm изнад раствора.

3.2.9. Антимикробна активност

Квантитативни антимикробни тест одабраних прахова S-Ag/ZnO урађен је на Грам-позитивну (G^+) бактерију *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 25923), Грам-негативну (G^-) бактерију *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922) и гљивицу *Candida albicans* (*C. albicans*, ATCC 10259). Комерцијални ZnO третиран је на исти начин ради поређења. Анализе су урађене методом бројања микроорганизама у течном медијуму, тј. у физиолошком раствору. 0,01 g испитиваног праха суспендовано је у 0,9 cm³ физиолошког

раствора у епрувети, а затим је додато $0,9 \text{ cm}^3$ суспензије микроорганизама да би се постигла одговарајућа концентрација реда величине 10^5 CFU cm^{-1} (CFU, од енгл. colony forming unit). Епрувете су инкубиране 1 h на $37 \text{ }^\circ\text{C}$ након чега је у сваку епрувету додато по 9 cm^3 физиолошког раствора. Аликвоти од 1 cm^3 су издвојени као узорци за испитивање ћелија. За разблаживање раствора колонија коришћен је физиолошки раствор и $0,1 \text{ cm}^3$ сваког од овако припремљених раствора премештено је у Петријеве шоље и прекривено хранљивим агаром TSAY (Trypton soy agar са 0,6 % екстрактом гљивица). Петријеве шоље су затим инкубиране 24 h на $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Физиолошки раствор без узорка служио је као контролни узорак. Степен редуковања броја микроорганизама, R (%), израчунат је према следећој једначини:

$$R (\%) = \frac{CFU_{kontrol} - CFU_{uzorak}}{CFU_{kontrol}} \cdot 100 \% \quad (3.6)$$

где је $CFU_{kontrol}$ број колонија микроорганизама у контролној епрувети, а CFU_{uzorak} је број колонија микроорганизама у епрувети са узорком. Антимикробне анализе урађене су у три пробе.

3.2.10. Израда и тестирање сензора влаге

Синтетисан једнофазни прах титаната је даље припремљен у виду филма како би се испитала његова сензорска својства према влази. Смеша од 19 mas.% праха, 1 mas.% глацијалне сирћетне киселине (Moss Hemoss, адхезиони агенс) и 80 mas.% дисперзије α -терпинеола (Sigma Aldrich, дисперзант), етил-целулозе (Sigma Aldrich, везиво) и апсолутног етанола (течни медијум) хомогенизован је током 24 h на магнетној мешалици ($360 \text{ obrtaja min}^{-1}$) да би се формирала униформна паста. Филмови су депоновани на супстрату од алуминијум-оксида са утиснутим Pt/Ag електродама, користећи технику наносења пасте сечивом (енгл. doctor blade applicator). Дебљина слоја депонованог филма износила је приближно $50 \text{ }\mu\text{m}$, док је активна сензорска површина била око $0,18 \text{ cm}^2$. Филм је прво осушен на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ током 1 h, затим калцинисан на 130, 200, 250, 325, 375, 450 $^\circ\text{C}$ током 5 минута на грејној плочи, а потом на $500 \text{ }^\circ\text{C}$ током 15 минута. Филм је сушен и калцинисан на наведен начин да би се спречило пуцање и да би се обезбедило боље пријањање између материјала и супстрата. Припремљен титанатни филм је повезан на електрично коло и стављен у климатску комору.

Електрохемијска импедансна спектроскопија (EIS) је метода карактеризације за испитивање електричних својстава материјала. Импедансни спектри добијеног титанатског сензора снимљени су на три радне температуре (25, 50, 75 $^\circ\text{C}$) и релативној влажности у распону 30–90 %, помоћу *HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER* у опсегу фреквенција између 42 Hz и 1 MHz. Мерни услови у погледу температуре и релативне влажности (RH) ваздуха добијени су у климатској комори *JEIO TECH TH-KE-025* (слика 3.9). Фитовање је изведено помоћу *EIS Spectrum Analyser* софтвера. На крају је испитано време одзива и време опоравка сензора у високотемпературној влажности (50 $^\circ\text{C}$, $RH = 70, 80, 90 \%$) и собним условима (20 $^\circ\text{C}$, $RH = 30 \%$). Сензор је првобитно био изложен на собним условима, а затим је брзо пребачен у климатску комору на 50 $^\circ\text{C}$ под одређеном вредношћу релативне влажности, а после неког времена је брзо враћен из коморе на собне услове. Време одзива сензора је време када сензор достигне 90 % укупног одзива када је изложен влази. С друге стране, време опоравка је време потребно да се сензор врати на 90 % почетног основног сигнала на собним условима.



Слика 3.9. Климатска комора JEIO TECH TH-KE-025 [211].

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. Нанопрахови на бази ZnO

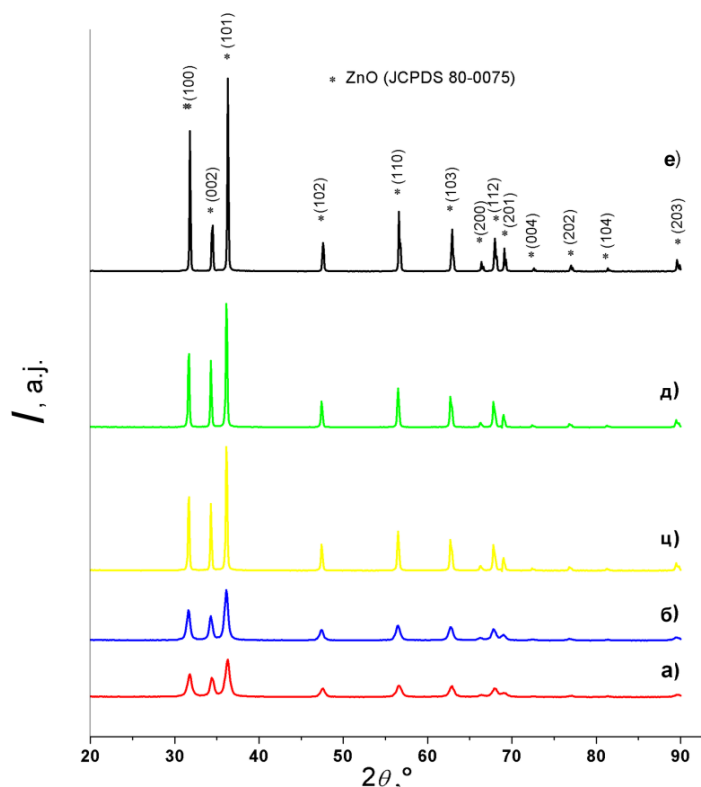
Према литератури, недопиран, једнофазан ZnO успешно се примењује у деградацији следећих боја: кисело смеђе 14 [124], ремазол црвене [130], базно жуте [125], кисело црвене 14 [131]. Постоји само неколико радова [212–214] где је испитана фотодеградација боје RO16 и то помоћу комерцијалног ZnO под различитим условима. У првој студији ZnO је коришћен у виду суспензије [212], у другој у виду превлаке [213], а у трећој у виду танког филма [214]. Уклањање боје RO16 често се користи као модел за тестирање разних природних или синтетичких адсорбената, полупроводничких материјала, обично TiO₂, итд. Мањак литературних података који се односе на деградацију азо боје RO16 користећи ZnO или модификоване ZnO материјале, подстакао је да се кроз ову дисертацију испита фотокаталитичка активност немодификованог ZnO и ZnO модификованог Ag на RO16 боји.

4.1.1. Немодификовани прахови ZnO

4.1.1.1. Структурне и микроструктурне карактеристике

Као што је већ речено у експерименталном делу, немодификован ZnO је синтетисан два методама, хидротермалном и солвотермалном, а испитан је и утицај калцинације на 300 °С.

Дифрактограми сва четири узорка, као и комерцијалног ZnO, приказани су на слици 4.1. Сви узорци имају пикове који одговарају хексагоналној вирцитној модификацији ZnO,



Слика 4.1. Дифрактограми узорка: а) S-ZnO, б) S-ZnO-k, ц) H-ZnO, д) H-ZnO-k и е) комерцијални ZnO.

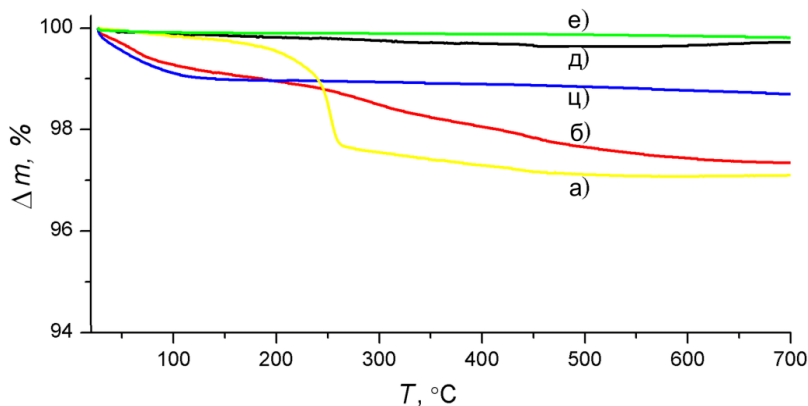
која кристалише у просторној групи $P63mc$ (JCPDS 80-0075, са параметрима јединичне ћелије $a = 3,2539$, $c = 5,2098$ Å). На дифрактограмима нису уочене нечистоће што значи да су добијени једнофазни прахови ZnO приликом обе синтезе и без калцинације. Ширење и смањење интензитета пикова код узорак S-ZnO и S-ZnO-k, у односу на узорке H-ZnO, H-ZnO-k и комерцијални ZnO, указују на нано димензије њихових кристалита.

Параметри и запремина јединичне ћелије добијених оксида, као и просечна величина кристалита приказани су у табели 4.1. Просечна величина кристалита добијених прахова ZnO израчуната је помоћу Шерерове формуле [201] за свих 13 рефлексија ZnO које се јављају од 20 до $90^\circ 2\theta$. Заиста, солвотермално припремљени узорци имају значајно мању величину кристалита у поређењу са хидротермално припремљеним узорцима и комерцијалним ZnO. Ово би се могло приписати улози PVP у контроли величине и облика зрна ZnO [195]. Примећено је благо повећање параметара јединичне ћелије и величине кристалита у оба случаја након жарења на 300°C . Врло је могуће да су промене у величини честица последица малих промена у параметрима јединичне ћелије [215].

Табела 4.1. Структурна и микроструктурна својства добијених ZnO материјала.

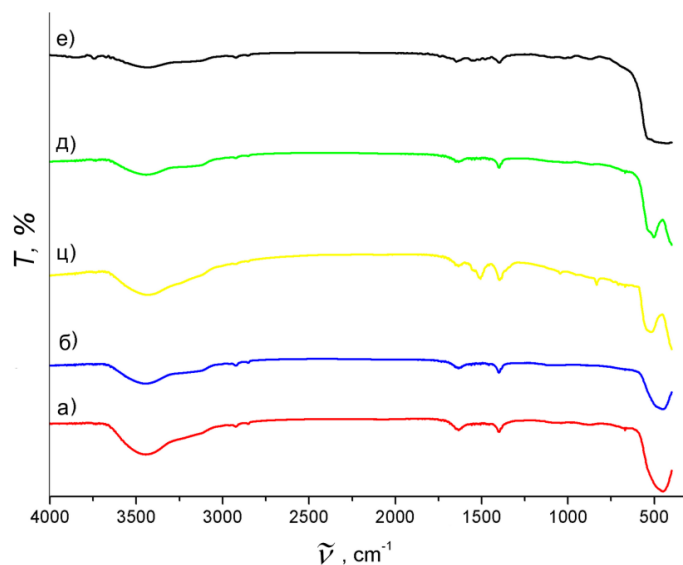
Узорак	Параметри и запремина јединичне ћелије, a, c (Å), V (Å ³)	Просечна величина кристалита, D (nm)
S-ZnO	$a = 3,2550(1)$, $c = 5,2107(2)$, $V = 47,812(3)$	17(1)
S-ZnO-k	$a = 3,2571(1)$, $c = 5,2215(2)$, $V = 47,971(3)$	21(1)
H-ZnO	$a = 3,2452(1)$, $c = 5,1980(4)$, $V = 47,407(3)$	72(2)
H-ZnO-k	$a = 3,2556(1)$, $c = 5,2143(2)$, $V = 47,861(3)$	75(2)
Комерцијални ZnO	$a = 3,2491(1)$, $c = 5,2028(2)$, $V = 47,570(3)$	95(6)

TG криве добијених узорак приказане су на слици 4.2. H-ZnO-k узорак и комерцијални ZnO показују занемарљив губитак масе (мање од 1,0 мас.%), вероватно због своје слабе хигроскопне природе. Узорак S-ZnO-k показује нешто већи губитак масе (око 2,0 мас.%) што се може приписати бољој сорпцији воде услед веће специфичне површине настале као последица смањења величине кристалита. Као што је очекивано, највећи губитак масе (око 3,0 мас.%) имају нежарени узорци. У случају узорка H-ZnO, нагли губитак на око 250°C највероватније одговара распадању заосталог $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [216] иако рефлексије ове фазе нису уочљиве на одговарајућем дифрактограму што значи да је његов садржај испод границе детекције. Узорак S-ZnO има сличан укупан губитак масе као H-ZnO, али процес нема јасно истакнуте кораке. С обзиром на овај резултат, до 200°C смањење масе од око 2 мас.% се може приписати губитку воде и дехидратацији у узорку током термичке обраде, а након тога одговара истовременој разградњи заосталих трагова ацетат-јона, PVP и EG приликом сагоревања у присуству ваздуха [217, 218].



Слика 4.2. TG криве узорака: а) *H-ZnO*, б) *S-ZnO*, ц) *S-ZnO-k*, д) комерцијални *ZnO* и е) *H-ZnO-k*.

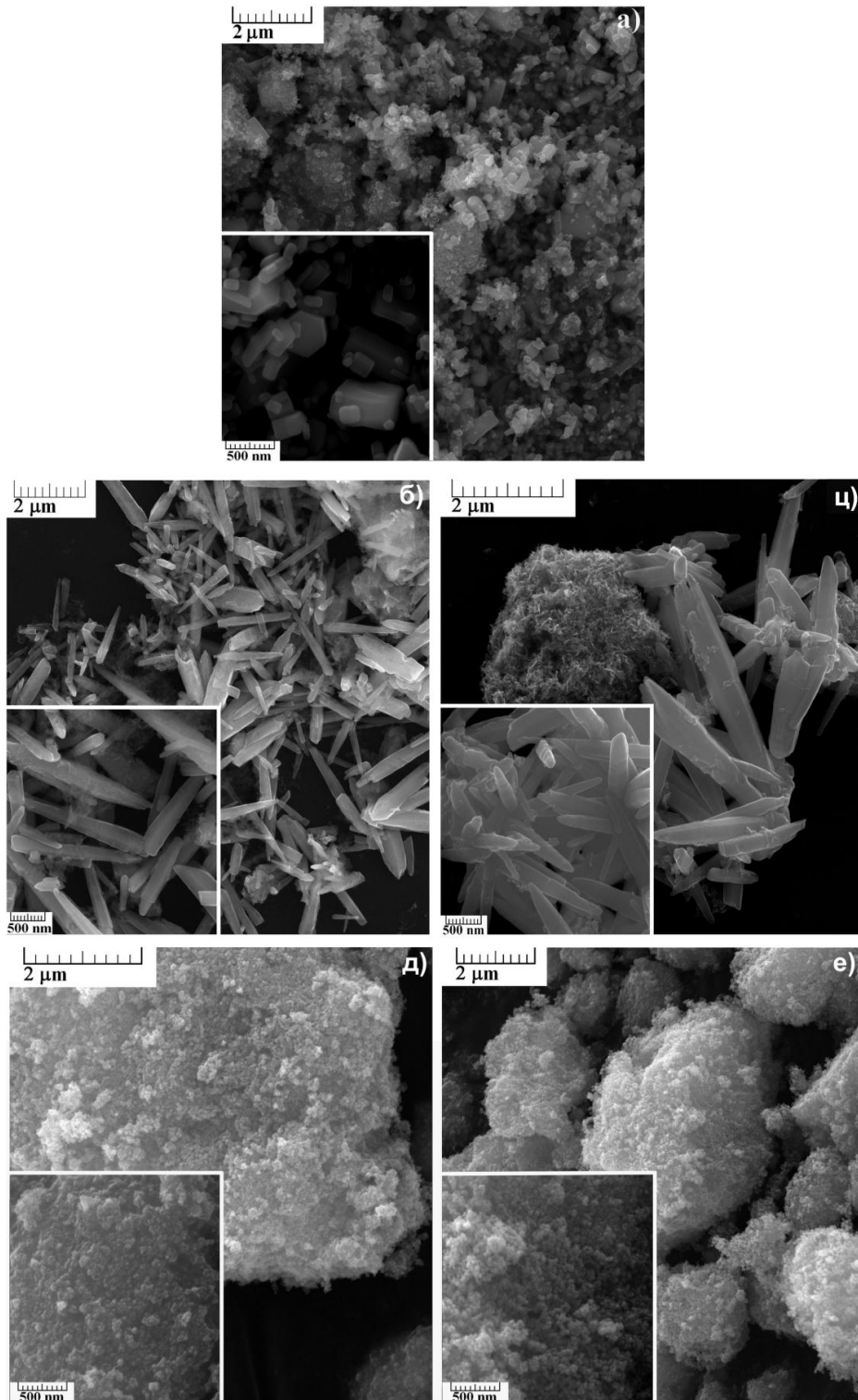
Анализирајући FTIR спектре (слика 4.3), изражен пик на око 480 cm^{-1} карактеристичан је за вибрације истењања Zn-O [219]. У солвотермално синтетисаним узорцима, пикови при 2850 и 2920 cm^{-1} одговарају $\nu(\text{CH}_2)$ вибрацијама од заосталог PVP и EG. Вибрације на око 1640 и 1400 cm^{-1} могу се приписати асиметричном и симетричном истењању COO^- и C=O група. Појава ових пикова указује на присуство ацетат-група, мада се не може у потпуности искључити ни заостали PVP. Међутим, ови пикови постоје и у спектрима хидротермално добијених *ZnO* и комерцијалног *ZnO* и слажу се са одговарајућим литературним подацима [220]. Ово може да говори о благој хигроскопној природи *ZnO* и накнадној површинској адсорпцији CO_2 и влаге у свим узорцима. Пик на око 1600 cm^{-1} се приписује и $\nu(\text{OH})$ вибрацијама савијања адсорбоване влаге која се вероватно формира током припреме и мерења, док се широке траке на око 3440 cm^{-1} могу се приписати $\nu(\text{OH})$ вибрацијама истењања [192, 220] од заостале воде и хидроксилних група. Траке од N-O које се протежу на $1515\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ у спектру узорка *H-ZnO* нестају након жарења, што значи да се заостали нитрат-јони лако распадају на $300\text{ }^\circ\text{C}$, што су потврдили и TG резултати.



Слика 4.3. FTIR спектри: а) *S-ZnO*, б) *S-ZnO-k*, ц) *H-ZnO*, д) *H-ZnO-k* и е) комерцијалног *ZnO*.

Морфологије припремљених *ZnO* прахова су врло различите. Комерцијални *ZnO* (слика 4.4.а) се састоји од хексагоналних призми различитих димензија, пречника између 50 и 500 nm и дужине од 100 до 700 nm .

H-ZnO и H-ZnO-k честице приказане на умецима слике 4.4.б и ц, су веома сличне величине и морфологије. Оба узорка се састоје од штапића хексагоналног попречног пресека пречника до 500 nm и дужине до неколико микрометара, али узорак H-ZnO-k има нешто униформнију расподелу димензија штапића. Ксу и сарадници [86] су добили идентичне, понегде шупље штапиће када су користили воду као медијум. Треба споменути да је на појединим местима у узорку H-ZnO постојала мала количина паучинастих нановлакана, а у узорку H-ZnO-k мала количина издужених нанозрна. Дакле, у оба случаја примећена је бимодална расподела зрна са предоминантним штапићима.

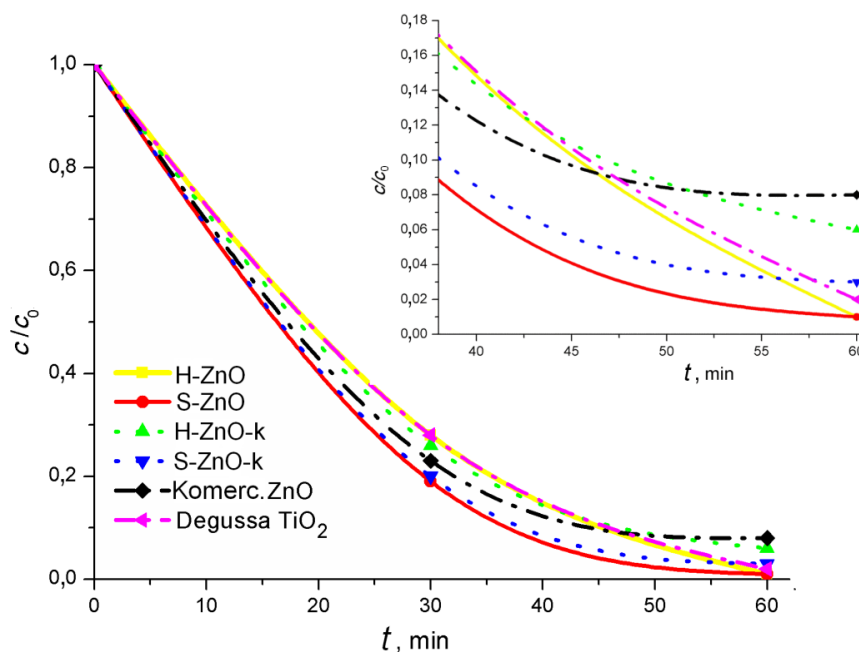


Слика 4.4. FESEM микрографије: а) комерцијалног ZnO, б) H-ZnO штапића, ц) H-ZnO-k штапића, д) S-ZnO нанопраха и е) S-ZnO-k нанопраха.

Честице S-ZnO и S-ZnO-k (слика. 4.4.д и е) су такође сличне. Оба узорка се састоје од малих (<50 nm) заобљених нанозрна која се групишу и формирају агломерате. PVP је имао важну улогу у контроли величине и облика честица ZnO током синтезе. PVP је заједно са EG ограничио раст честица ZnO вероватно дуж свих кристалних равни, изазивајући уједначеност величине и приближно сферни облик честица [84].

4.1.1.2. Фотокаталитичка својства

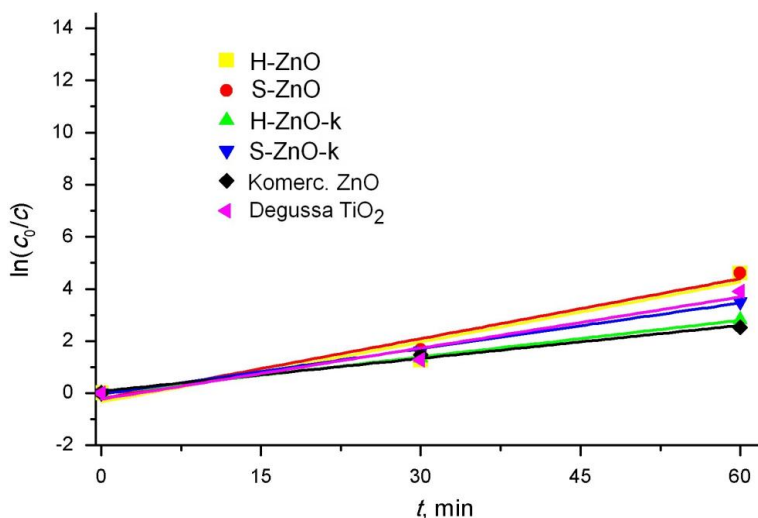
На слици 4.5. приказана је фотодеградација боје RO16 помоћу хидротермално и солвотермално синтетисаног ZnO, и комерцијалног ZnO и Degussa P-25 TiO₂ као стандарда ради поређења. Фотокаталитичка активност одвија се следећим редоследом: S-ZnO > H-ZnO > Degussa P-25 TiO₂ > S-ZnO-k > H-ZnO-k > комерцијални ZnO. Сви припремљени материјали ZnO имају већу ефикасност у фотодеградацији RO16 боје у односу на комерцијални ZnO за 2–9 %. Резултати су показали да нежарени узорци ZnO имају за 1 % већу фотокаталитичку ефикасност него Degussa P-25 TiO₂. Након 30 минута, ефикасност солвотермално припремљених узорка и комерцијалног ZnO је приближно иста. Међутим, ефикасност комерцијалног ZnO знатно је мања након 60 минута, док су синтетисани узорци ефикаснији, што је резултирало скоро потпуном деградацијом боје RO16. Наночестице S-ZnO су ефикасније од H-ZnO микроштапића за 0,34 %, вероватно због мање величине и веће активне специфичне површине. Поред тога, мања величина кристалита у узорцима S-ZnO, значи већи број дефеката које такође треба узети у обзир. Иако је примећен занемарљив пад фотокаталитичке активности након жарења вероватно због повећања величине кристалита и промене порозности, ниједан од ових фактора није имао значајан утицај на процес фотодеградације, што показује врло сличну ефикасност свих узорка.



Слика 4.5. Брзина фотодеградације боје RO16 у воденим суспензијама фотокатализатора: H-ZnO, H-ZnO-k, S-ZnO, S-ZnO-k, комерцијални ZnO и Degussa P-25 TiO₂. Уметнута слика показује активност између 35 и 60 минута.

Кинетика фотодеградације већине боја може се добро описати Ленгмир-Хиншелвудовим моделом [10, 119]. Кинетички параметри фотодеградације RO16 (константа брзине реакције и корелациони коефицијент) израчунати су утачавањем претпостављајући псеудо-први ред реакције (једн. 2.5). Као што је већ речено у поглављу 2.3.1, псеудо-први ред

реакције је одговарајућ за разблажене растворе концентрације до 60 mg dm^{-3} [221, 222]. На слици 4.6. дат је график $\ln(c_0/c)$ у зависности од времена деградације воденог раствора боје RO16 помоћу комерцијалног, хидротермално и солвотермално добијеног ZnO и Degusse P-25 TiO₂. Корелациони коефицијенти (R^2) за исфитовану праву налазе се у опсегу од 0,875 до 0,999 (табела 4.2). Ово је потврдило да модел псеудо-првог реда може да опише кинетику деградације RO16. Исти кинетички модел је користила Розлин (од енгл. Roselin) [214] за фотодеградацију RO16 уз помоћ комерцијалног ZnO филма. Тренд смањења вредности k_1 се поклапа са трендом смањења фотокаталитичке активности прахова (табела 4.2).



Слика 4.6. Зависност $\ln(c_0/c)$ од времена деградације воденог раствора боје RO16 помоћу H-ZnO, H-ZnO-k, S-ZnO, S-ZnO-k, комерцијалног ZnO и Degussa P-25 TiO₂.

Табела 4.2. Вредности константе брзине реакције (k_1) и корелационог фактора (R^2) узорака.

Узорак	k_1, min^{-1}	R^2
S-ZnO	0,08(1)	0,949
S-ZnO-k	0,058(3)	0,995
H-ZnO	0,08(2)	0,875
H-ZnO-k	0,047(1)	0,999
Комерцијални ZnO	0,042(4)	0,982
Degussa TiO ₂	0,06(1)	0,922

Генерално, тешко је међусобно упоредити ефикасност фотокатализатора јер су објављена истраживања вршена под различитим изворима зрачења, концентрацијама раствора, садржајима катализатора, рН-вредност раствора, итд. [4, 10]. Неки од њих користе веома агресивне услове, као што су снажни извори светлости или њихова изузетно мала удаљеност од раствора боје. Зато резултате ове дисертације није лако поредити са претходно поменутом три истраживања [212–214] јер су Додапкар (од енгл. Dhodapkar) и сарадници [212] објавили резултате деградације RO16 користећи природну сунчеву светлост, док су у друга два рада коришћене [213, 214] UV лампе и катализатор ZnO у облику превлаке и филма. Такође, концентрације боје су се разликовале као и дозе фотокатализатора у односу на оне коришћене у овој дисертацији. Ипак, време потребно за разградњу боје RO16 које се налази у литератури често је дуже [213, 214] него време из ове дисертације упркос већој концентрацији боје и мањој количини фотокатализатора коришћених током експеримената.

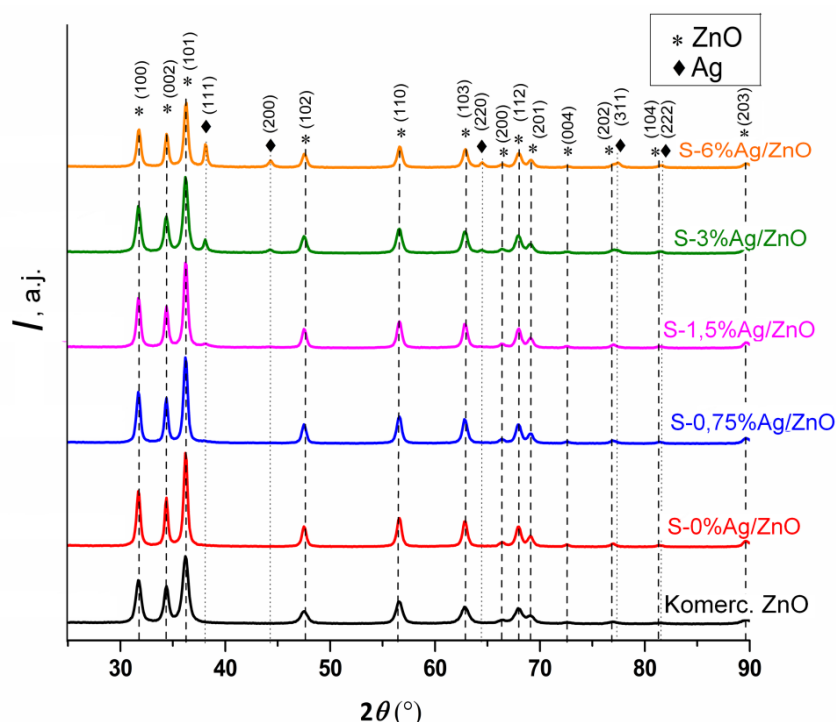
4.1.2. Сребром модификовани нанопрахови ZnO добијени солвотермалном методом

У претходном поглављу је урађена оптимизација услова за добијање што ефикаснијег фотокатализатора нанометарских димензија. С обзиром на то да је показано да је солвотермална синтеза боља процедура за добијање ефикасног нанофотокатализатора за разлику од хидротермалне методе којом су добијени материјали микронских димензија, даље је урађено детаљније испитивање адсорпционе и фотокаталитичке активности Ag/ZnO нанопрахова добијених одабраном солвотермалном методом.

Циљ овог дела докторске дисертације било је повећање ефикасности у фотодеградацији боје RO16 коришћењем праха ZnO по чијој је површини хомогено дисперговано Ag. Да би се то постигло, оптимизован је садржај Ag. Солвотермално припремљени немодификовани и сребром модификовани нанопрахови ZnO су коришћени као фотокатализатори за деградацију воденог раствора боје RO16, помоћу симулиране сунчеве светлости. Како су у отпадним водама поред загађујућих супстанци, присутне бактерије и гљиве, постоји потреба да фотокатализатор показује извесна бактерицидна или фунгицидна својства. Зато је испитана и антимикробна активност одабраних фотокатализатора.

4.1.2.1. Структурна, морфолошка, оптичка и текстуална својства

Присутне фазе у узорцима најпре су идентификоване помоћу рендгенске дифракције праха. Добијени дифрактограми (слика 4.7) показују да у свим узорцима преовлађује фаза ZnO који кристалише у хексагоналној вирцитној структури [223–228], и просторној групи $R\bar{6}3m$ (бр. 186) (број PDF картице 80-0074). Најизраженије рефлексије Ag се јављају код 111 и 200 [225–228] и управо ови пикови су уочени код S-1,5%Ag/ZnO, постајући све видљивији у узорцима са 3 и 6 mol.% Ag. Ag кристалише у површински центрираној кубној решетки и просторној групи $Fm\bar{3}m$ (бр. 225) (PDF картица број 65-2871).



Слика 4.7. Дифрактограми комерцијалног и синтетисаних нанопрахова ZnO.

Одређивањем фазног састава узорака утврђено је да је количина Ag у добијеним узорцима приближна количини унетог Ag (табела 4.3), у границама грешке ове методе карактеризације.

Параметри и запремина јединичне ћелије, заједно са просечном величином кристалита и напрезањем ZnO, који су израчунати употребом V-H методе [201], приказана су у табели 4.3. Занемарљива разлика у параметрима и запремини јединичне ћелије свих припремљених узорака указује да нису формиран чврсти раствори $Zn_{1-x}Ag_xO_{1-x/2}$, тј. да се Ag није уградило у вирцитну структуру, већ да је распршено по површини ZnO. Према неким претходним истраживањима, Ag се може уградити у решетку ZnO као замена за Zn^{2+} или заузима интерстицијски положај, али претежно се смешта на површину ZnO [121, 122, 225, 228]. Вероватноћа да се Ag угради у структуру ZnO је мала због велике разлике у јонским радијусима између Zn^{2+} и Ag^+ (0,60 Å наспрам 1,00 Å у тетраедарском окужењу [229]) те је чешће да се честице Ag распоређују на површини ZnO [230]. Занемарљиво микронапрезање добијених узорака у односу на комерцијални је вероватно последица ниске концентрације дефеката што значи да су добијене структуре добро уређене. Широки пикови на дифрактограмима указали су на малу величину кристалита што се и показало јер је просечна величина кристалита код свих узорака око 20 ± 2 nm.

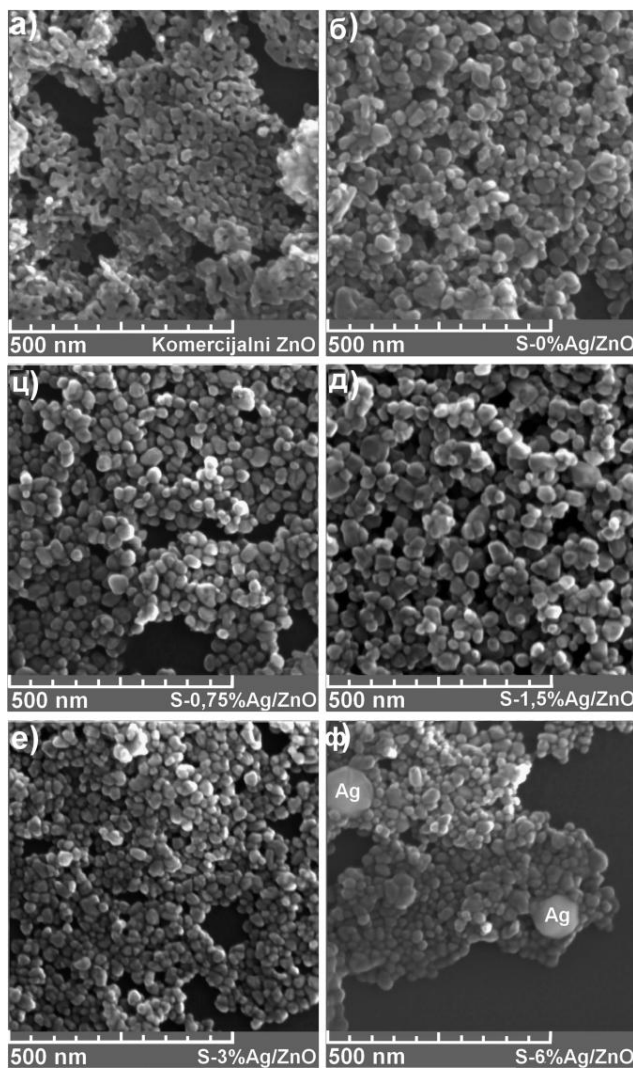
Табела 4.3. Садржај Ag, параметри (a и c) и запремина (V) јединичне ћелије ZnO, просечна величина кристалита (D) и микронапрезање (ε) израчунати V-H методом, енергија забрањене зоне (E_g), специфична површина израчуната BET и t -plot методом ($S_{BET} = S_{meso}$), средњи радијус пора (r_{med}), константа брзине реакције (k_1) и одговарајући коефицијенти корелације (R^2) испитиваних узорака.

Узорак	Ag (mol.%)	Параметри (Å) и запремина V (Å ³)	V-H метода		E_g (eV)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	r_{med} (nm)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
			D (nm)	ε (%)					
Комерц. ZnO		$a = 3,2520(1)$ $c = 5,2178(2)$ $V = 47,788(3)$	22(1)	0,25(3)	3,15			0,021(1)	0,980
S-0% Ag/ZnO		$a = 3,2533(1)$ $c = 5,2069(2)$ $V = 47,725(3)$	21(1)	0,02(3)	3,20	29	21	0,0336(8)	0,997
S-0,75% Ag/ZnO	/	$a = 3,2536(1)$ $c = 5,2063(2)$ $V = 47,730(3)$	21(1)	0,02(3)	3,09	24	23	0,045(1)	0,996
S-1,5% Ag/ZnO	1,8	$a = 3,2518(1)$ $c = 5,2141(2)$ $V = 47,748(3)$	22(1)	0,01(2)	3,11	30	22	0,045(1)	0,996
S-3% Ag/ZnO	2,8	$a = 3,2505(1)$ $c = 5,2097(2)$ $V = 47,669(3)$	18(1)	0,01(2)	3,12	25	19	0,036(2)	0,989
S-6% Ag/ZnO	6,4	$a = 3,2511(1)$ $c = 5,2110(2)$ $V = 47,698(3)$	21(1)	0,01(2)	3,07	43	14	0,0347(7)	0,998

Добијени прахови су се разликовали по боји. Маслинастозелени катализатори Ag/ZnO су постајали мало светлији са повећањем садржаја Ag, што може бити последица различите величине кристалита честица Ag. Просечна величина кристалита Ag израчуната је Шереровом методом на рефлексији 111 и 200. Узорци са већим садржајем сребра, S-6% Ag/ZnO и S-3% Ag/ZnO, имају сличну величину кристалита Ag тј. 29(1) и 28(2) nm,

редом. Узорак са мањом количином сребра, S-1,5%Ag/ZnO, има мању величину кристалита 5(2) nm, док за узорак S-0,75%Ag/ZnO није било могуће израчунати величину кристалита Ag због слабо уочљивих рефлексија које би указале на његово присуство. Познато је да када су кристалити Ag мањи, његова боја је тамнија [231] што може бити објашњење зашто су узорци са мањим садржајем Ag тамнији.

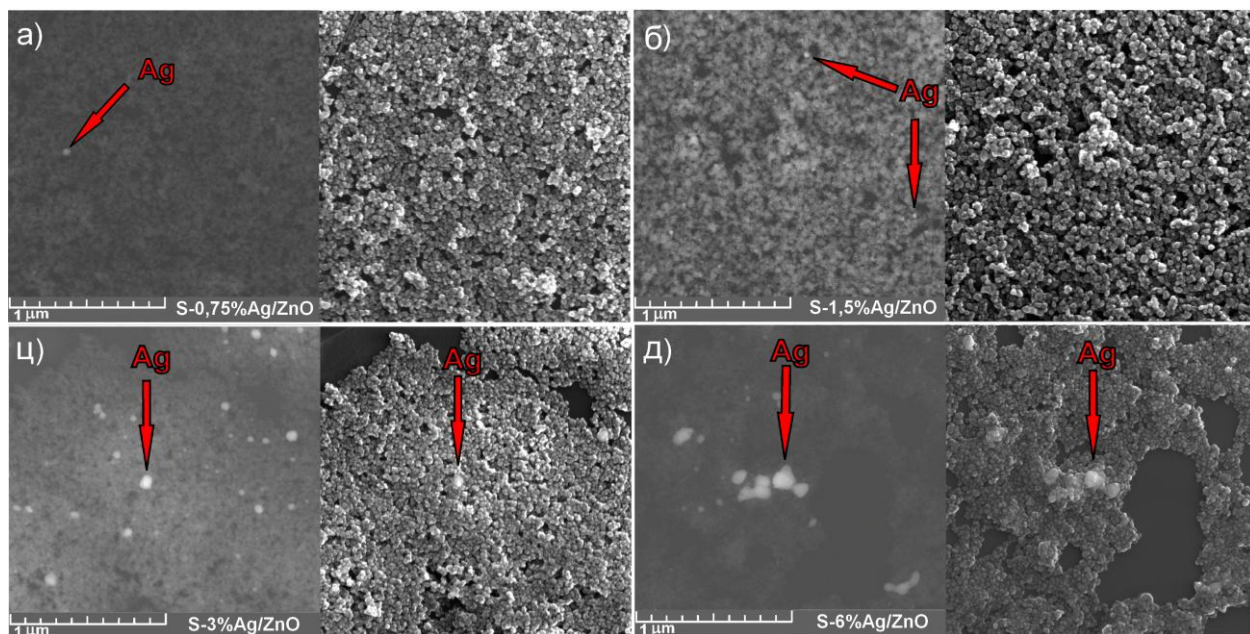
FESEM микрографије узорака приказане су на слици 4.8. Комерцијални ZnO (слика 4.8.а) састоји се од благо издужених нанозрна. Сви добијени фотокатализатори су прилично слични, а састоје се од наночестица приближно сферног облика који граде врло мекане (слабо везане) агломерате. Просечна величина честица је око 25 nm за све узорке. У узорку са 6 % Ag могу се приметити велике честице Ag са пречником већим од 100 nm (слика 4.8.ф).



Слика 4.8. FESEM микрографије испитиваних узорака истог увећања: а) комерцијални ZnO б) S-0%Ag/ZnO, ц) S-0,75%Ag/ZnO, д) S-1,5%Ag/ZnO, е) S-3%Ag/ZnO, ф) S-6%Ag/ZnO.

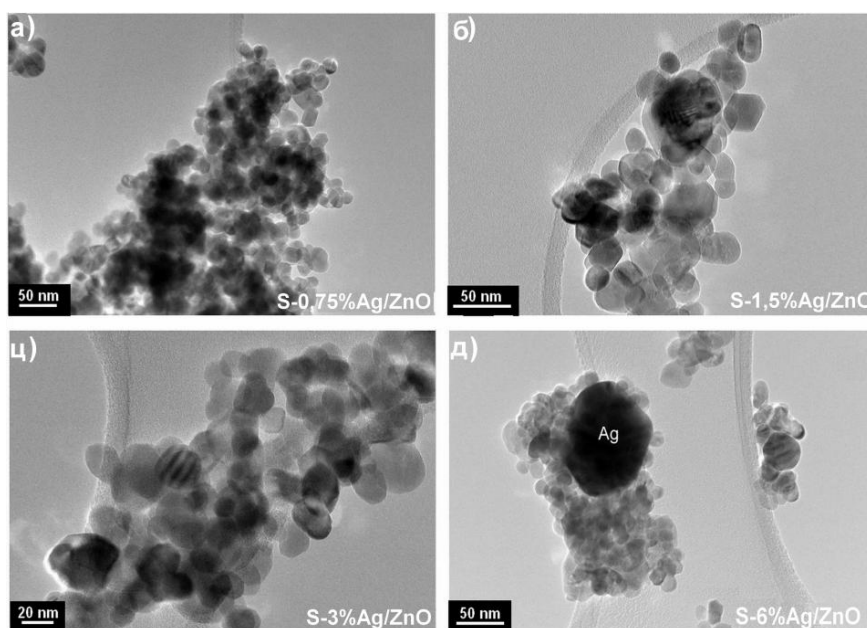
Коришћењем „backscatter” режима на FESEM-у (слика 4.9), потврђено је да се сребро налази на површини наночестица ZnO у виду наночестица и кластера. Слика 4.9. показује да повећање садржаја Ag доводи до пораста и груписања честица Ag. У узорцима са мањим садржајем Ag (слика 4.9.а и б) налазе се мање честице Ag (10–40 nm) које су боље распоређене по површини ZnO него у случају узорака S-3%Ag/ZnO и S-6%Ag/ZnO код којих су честице Ag расле и преко 100 nm (слика 4.9.ц и д). Груписање Ag може да узрокује негативне ефекте на фотокаталитичку активност, попут блокирања светлости услед великих честица Ag и њихове неједнаке расподеле на површини ZnO. Сличан утицај великих

кластера и неравномерне расподеле Ag на фотокатализу пронађен је и код TiO_2 допираног Ag [159, 232].



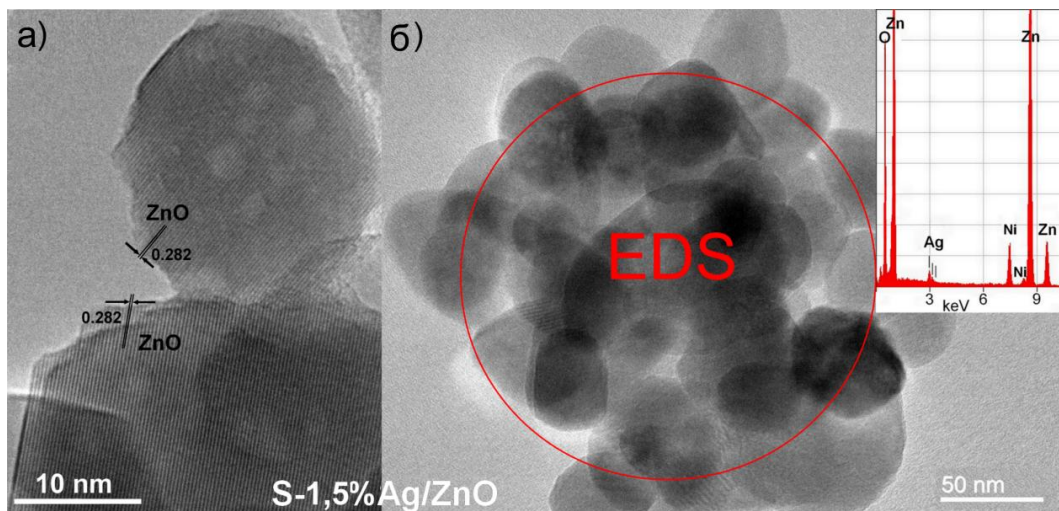
Слика 4.9. FESEM микрографије у режиму секундарних и „back-scattered” електрона за: а) S-0,75%Ag/ZnO, б) S-1,5%Ag/ZnO, ц) S-3%Ag/ZnO и д) S-6%Ag/ZnO.

За додатне податке о величини и облику кристалита коришћена је трансмисиона електронска микроскопија. Величина кристалита варира између 10 и 100 nm (слика 4.10). Измерено је да је просечна величина честица ZnO око 20 nm што значи да постоји одлично слагање са XRPD методом. Такође, са TEM микрографије високе резолуције (HRTEM) (слика 4.11.а) се види да цела честица ZnO има исту оријентацију, тј. цела честица је један кристалит што је додатна потврда сагласности TEM и XRPD анализе. Осим тога, види се да су нанокристалити неправилног сферног облика (слика 4.10), док је мали проценат неправилног шестоуганог облика. Веће честице Ag око 100 nm се уочавају у узорку S-6%Ag/ZnO (слика 4.10.д).



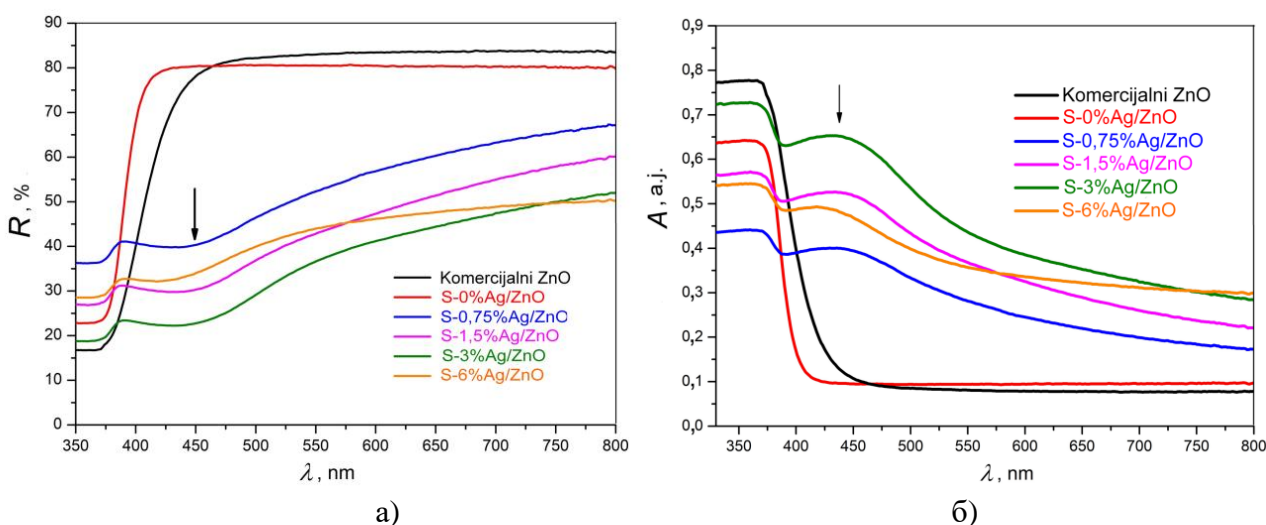
Слика 4.10. TEM микрографије: а) S-0,75%Ag/ZnO, б) S-1,5%Ag/ZnO, ц) S-3%Ag/ZnO и д) S-6%Ag/ZnO.

HRTEM је коришћен за израчунавање међураванског растојања свих узорака, а као пример је представљен узорак са 1,5 % сребра. На HRTEM микрографији узорка S-1,5%Ag/ZnO (слика 4.11.a) се може уочити међураванско растојање од 0,282 nm што одговара равни (100) ZnO. EDS анализа (слика 4.11.б, уметак) групе честица ZnO (слика 4.11.б) потврдила је присуство Ag. Према XRPD резултатима, Ag није ушло у решетку ZnO, па је закључак да је распрострањено по површини ZnO.



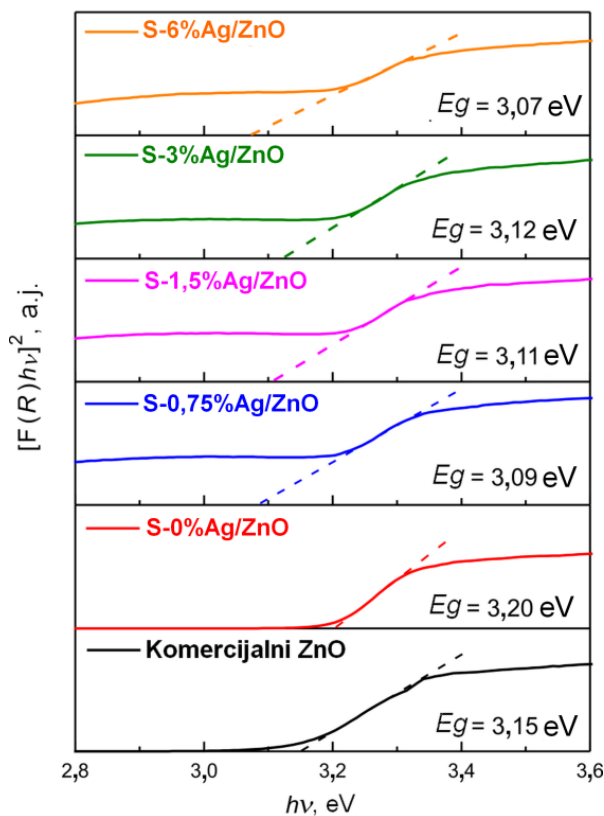
Слика 4.11. а) HRTEM и б) TEM микрографије узорка S-1,5%Ag/ZnO (уметак: одговарајући EDS спектар).

UV-Vis спектри узорака у дифузионом рефлексионом моду (R) приказани су на слици 4.12.a, а одговарајући апроксимативни апсорпциони спектри су представљени на слици 4.12.б. Сви узорци ZnO показују добро апсорпционо понашање. Немодификовани узорци ZnO показују најмању апсорбансу (слика 4.12.б), док узорци модификовани сребром показују 30–55 % већу апсорбансу у видљивом делу спектра. Посматрајући међусобно узорке ZnO који садрже Ag, уочено је да не постоји зависност између садржаја Ag и апсорбансе. Изражена апсорпција на око 370 nm одговара ширини забрањене зоне ZnO за директни електронски прелаз [225, 226]. Упоредујући са једнофазним ZnO, сви узорци модификовани Ag показују широк пик у видљивом делу спектра. Овај пик са максимумом око 440 nm потиче од SPR што потврђује да су честица Ag распршене по површини ZnO [233].



Слика 4.12. а) UV-Vis дифузионо-рефлексиони спектри и б) апроксимативни апсорпциони спектри испитиваних узорака: S-Ag/ZnO и комерцијалног ZnO.

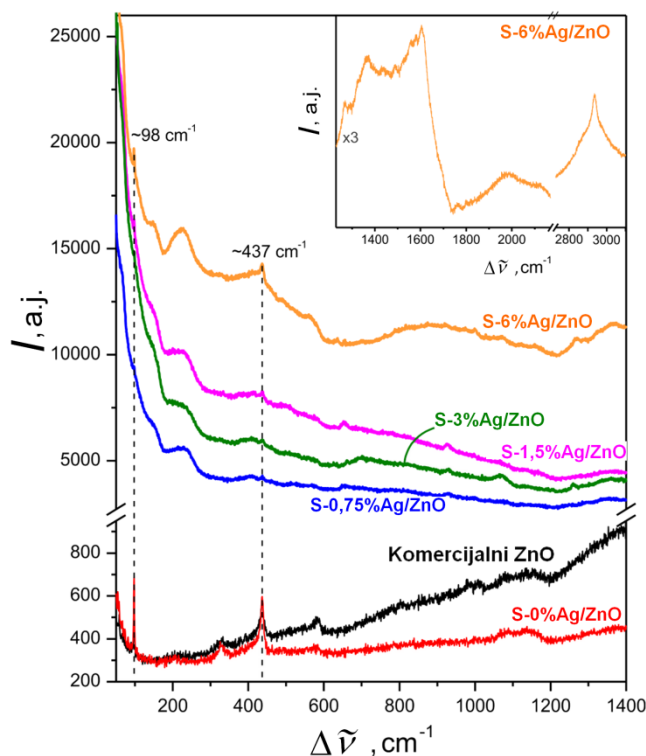
Вредности забрањене зоне су израчунате на основу Таук графика (слика 4.13). Као што се може приметити, апсорпционе ивице узорка модификованих сребром су померене у видљиву област, ка већим таласним дужинама, што је проузроковало сужење забрањене зоне нанопрахова Ag/ZnO (табела 4.3). Као резултат тога, модификовањем ZnO сребром повећава се апсорпција видљиве светлости. С друге стране, није примећена значајна промена забрањене зоне са порастом удела Ag што може бити последица zasiћења сребром.



Слика 4.13. Одређивање ширине забрањене зоне трансформацијом рефлексиних спектра S-Ag/ZnO и комерцијалног ZnO.

Раманска спектроскопија је укључена јер има већу осетљивост у односу на XRPD [234]. Појава неких раманских трака у спектрима S-Ag/ZnO варира од узорка до узорка јер интензитет и положај ових трака зависе од локације Ag на узорку, величине и облика наночестица сребра.

Најизраженије раманске траке на $\sim 98 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 437 \text{ cm}^{-1}$ на спектрима комерцијалног ZnO и S-0%Ag/ZnO (слика 4.14) одговарају тракама вирцитне кристалне структуре ZnO [235]. Померање ка мањим таласним бројевима тзв. црвени помак око 1 cm^{-1} и ширење ових трака у односу на комадни ZnO може бити последица ефекта фононског ограничења услед нанометарских димензија кристалита ZnO или неуређености решетке услед присуства дефеката [236]. ZnO карактеришу и пикови на $\sim 329 \text{ cm}^{-1}$, 582 cm^{-1} и широка трака између 1050 и 1200 cm^{-1} . Траке малог интензитета, које су уочене само у спектру комерцијалног ZnO, заједно са релативно високом базном линијом спектра, као и нижим интензитетом и нешто израженијим ширењем и померајем раманских трака ZnO, указују на то да је комерцијални прах вероватно више неуређен него немодификовани прах ZnO.



Слика 4.14. Рамански спектри комерцијалног и свих синтетисаних ZnO ($S-0\%Ag/ZnO$, $S-0,75\%Ag/ZnO$, $S-1,5\%Ag/ZnO$, $S-3\%Ag/ZnO$, $S-6\%Ag/ZnO$) у опсегу $50-1400\text{ cm}^{-1}$. Уметнута слика: опсег виших фреквенција ($1220-3100\text{ cm}^{-1}$) раманског спектра $S-6\%Ag/ZnO$.

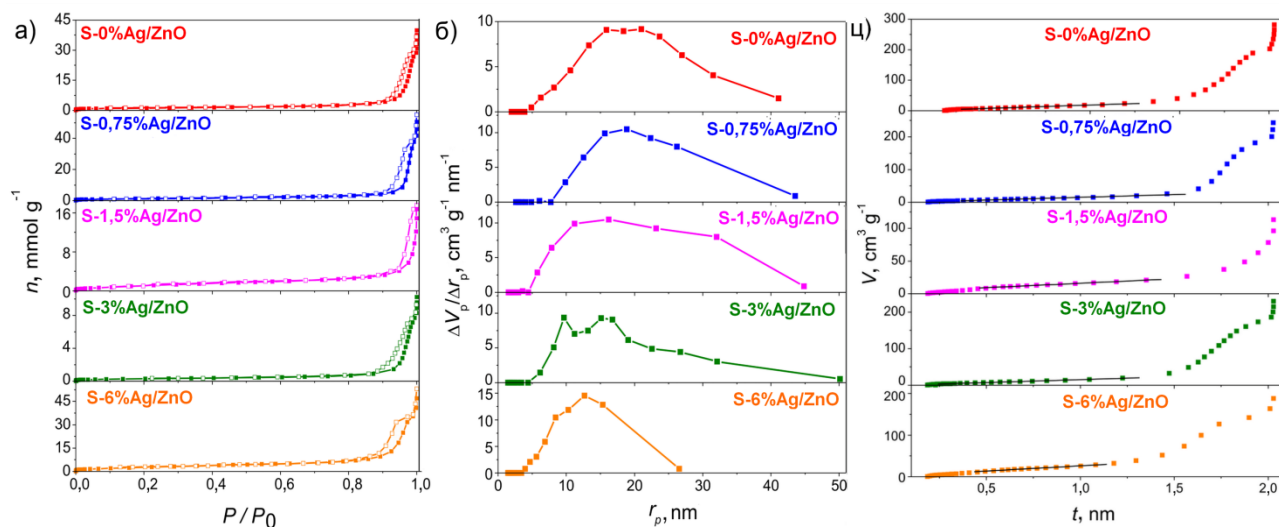
У раманским спектрима материјала који садржи Ag, поред раманских трака ZnO, јављају се траке на око 146 cm^{-1} , које се обично приписују вибрацијском моду решетке Ag (фонони) [237], и траке у опсегу између $220-240\text{ cm}^{-1}$, које се приписују вибрацијама истегања веза Ag-N [238] или локалним вибрацијама атома Ag на површини ZnO [239]. Појачано раманско расејање код узорка модификованих Ag може бити последица SPR феномена које се обично јавља под видљивим ласерским зрачењем у узорцима са наночестицама Ag [234]. Треба истаћи да се најинтезивније траке оксида сребра (на $\sim 429\text{ cm}^{-1}$ код AgO и $\sim 490\text{ cm}^{-1}$ код Ag₂O [240]) не уочавају код сребро модификованих узорка што је потврдило да нема сребро-оксида у узорцима на шта је претходно указала и XRPD анализа. С друге стране, траке на $\sim 1068\text{ cm}^{-1}$ код узорка са великим садржајем Ag ($S-3\%Ag/ZnO$ и $S-6\%Ag/ZnO$) могу потицати од сребро-карбоната, који се може формирати услед излагања узорка на атмосфери приликом прикупљања раманских података [240].

Неколико раманских трака релативно ниског интензитета које потичу од вибрација органских функционалних група (C-C вибрације истегања на $\sim 926\text{ cm}^{-1}$, симетричне и асиметричне C=O вибрације истегања карбоксилне групе на ~ 1365 и 1590 cm^{-1} , вибрације CH₂, CH₃, C(NO₂), CC или COO група у подручју од 1200 до 1700 cm^{-1} , симетричне и асиметричне CH₂ и CH₃ вибрације истегања у области од $2800-3100\text{ cm}^{-1}$) карактеристичне су за већину полазних супстанци које су коришћене за синтезу прахова и указују на њихово разлагање током синтезе, али не и на потпуно уклањање. Рецимо, појава малог пика на 926 cm^{-1} , рамена на 1670 cm^{-1} и траке на 2936 cm^{-1} може бити последица преосталих трагова PVP у синтетисаним узорцима ZnO, мада се не могу у потпуности искључити ни заостали EG, ни присуство ацетат-група. Међутим, у поглављу 4.1.1. је установљено да присуство трагова нечистоћа има незнатан утицај на фотокаталитичку активност добијених узорка ZnO, тако да није било потребе за калцинацијом узорка након солвотермалног третмана, поготово што она доводи до пораста величине кристалита и смањења фотокаталитичке ефикасности на температурама већим од $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Азотне адсорпционе изотерме синтетисаних узорка приказани су на слици 4.15.а као количина адсорбованог N_2 у функцији релативног притиска на -196 °C. Према IUPAC класификацији [241], изотерме синтетисаних узорка ZnO одговарају типу IV са хистерезисном петљом који је карактеристичан за мезопорозне материјале. Код изотерме типа IV, адсорпциона и десорпциона изотерма се не поклапају тако да се хистерезисна петља јавља због капиларне кондензације у мезопорама. У свим узорцима је облик хистерезисне петље тип H3 који се обично јавља код слабо везаних (меких) агломерата сачињених од плочастих честица међу којима се формирају слабо уређене поре у облику прореза [242]. Вредности специфичне површине израчунате BET једначином (S_{BET}) наведене су у табели 4.3. и износе између 24 и 43 $m^2 g^{-1}$. Систематска промена специфичне површине није примећена са повећањем количине Ag. Узорци са садржајем Ag између 0,75–3 mol.% имају сличну специфичну површину као немодификовани ZnO. Међутим, додатком 6 % Ag повећала се укупна специфична површина на 43 $m^2 g^{-1}$.

PSD узорка (слика 4.15.б) показује да су узорци мезопорозни, са радијусом пора између 2 и 50 nm. Средњи радијус пора (табела 4.3) благо се смањује са повећањем садржаја Ag. Ово показује да повећана количина Ag узрокује смањење величине пора које су на располагању за адсорпцију молекула боје што може утицати на смањење фотокаталитичке ефикасности.

t -график се добија на основу азотне адсорпционе изотерме (слика 4.15.ц). Нагиб праве линије на t -графику даје површину мезопора, укључујући допринос спољне површине, S_{meso} , док је запремина микропора, V_{mic} , одређена одсечком ове линије и износи 0 $cm^3 g^{-1}$ за све синтетисане узорке. S_{meso} вредности су идентичне као S_{BET} . t -plot анализа је потврдила да су сви узорци мезопорозни.

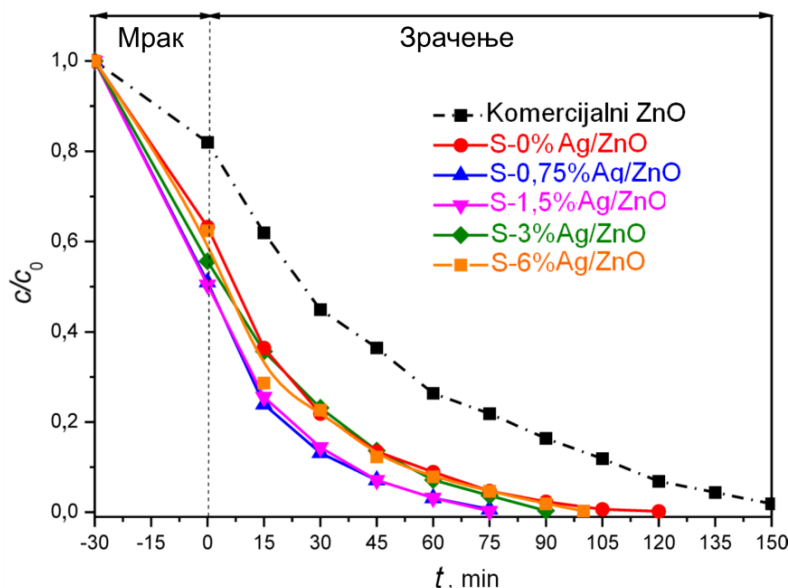


Слика 4.15. а) Адсорпциона изотерма азота (обојени симболи – адсорпција, необојени симболи – десорпција), б) PSD и ц) t -график азотне адсорпционе изотерме добијених узорка S-0%Ag/ZnO, S-0,75%Ag/ZnO, S-1,5%Ag/ZnO, S-3%Ag/ZnO, S-6%Ag/ZnO.

4.1.2.2. Фотокаталитичка својства

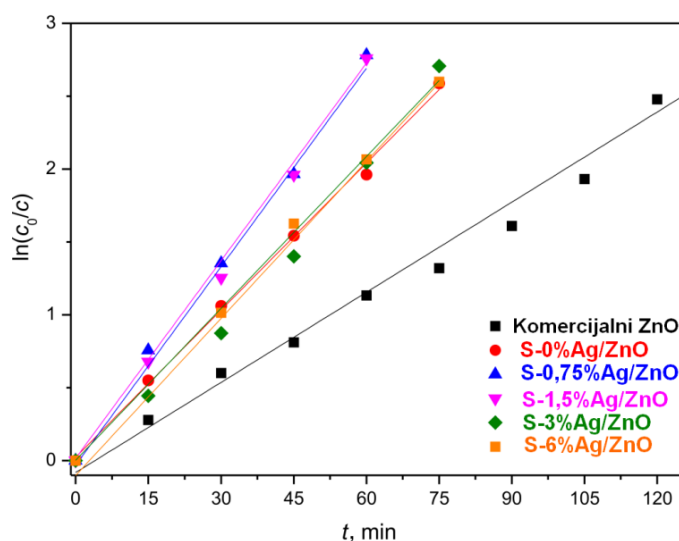
Током израде ове дисертације експериментално је потврђено да не долази до фотодеградације боје RO16 под UV-Vis светлосћу у одсуству катализатора. Адсорпциона моћ фотокатализатора у мраку и фотокаталитичка разградња RO16 приказани су на слици 4.16. Примећен је исти тренд између адсорпције и фотодеградације боје. Како расте

адсорпциона моћ узорака тако расте и фотокаталитичка активност. Фотокаталитичка ефикасност опада следећим редом: S-1,5%Ag/ZnO \approx S-0,75%Ag/ZnO > S-3%Ag/ZnO > > S-6%Ag/ZnO > S-0%Ag/ZnO > комерцијални ZnO. Време фотодеградиције боје RO16 помоћу најбољих фотокатализатора је скраћено два пута у односу на комерцијални ZnO.



Слика 4.16. Адсорпција и фотодеградиција боје RO16 у воденим суспензијама комерцијалног, немодификованог и сребром модификованог ZnO.

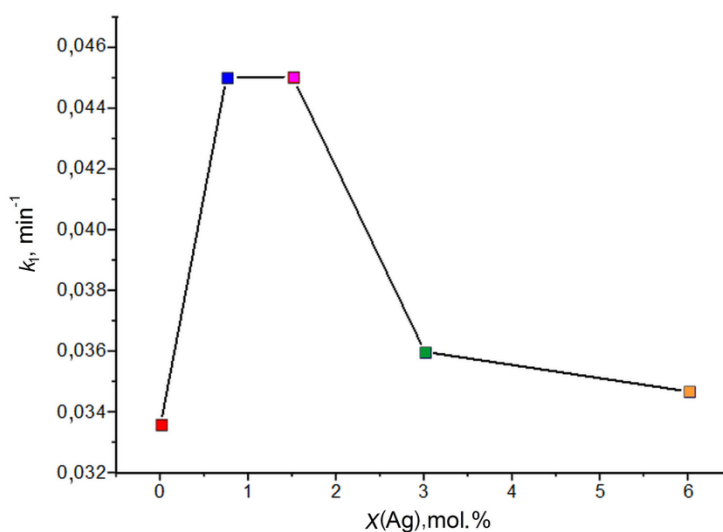
График на слици 4.17. приказује зависност $\ln(c_0/c)$ од времена зрачења за фотокаталитичку деградацију воденог раствора боје RO16 на испитиваним ZnO праховима. Вредности R^2 за исфитовану линију су у опсегу од 0,980 до 0,998 (табела 4.3), што потврђује да је модел псеудо-првог реда прихватљив за описивање кинетике деградације RO16. Редослед опадања вредности k_1 је у сагласности са опадајућим редоследом фотокаталитичке ефикасности прахова (табела 4.3).



Слика 4.17. Зависност $\ln(c_0/c)$ од времена за фотодеградицију воденог раствора боје RO16 помоћу комерцијалног, немодификованог и сребром модификованог ZnO.

Резултати су показали да сви синтетисани узорци имају већу адсорпциону моћ и фотокаталитичку активност од комерцијалног ZnO који је према спецификацији произвођача сличних димензија честица са примарним пречником 20 nm и специфичном површином $50,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Слабија фотокаталитичка ефикасност комерцијалног ZnO може бити последица постојања значајног микронапрезања (табела 4.3) и издужених зрна (слика 4.8.a) у том узорку која су вероватно настала услед термичког третмана приликом производње. Осим тога, утврђено је да су сви прахови ZnO који су модификовани Ag ефикаснији од немодификованог ZnO. Једнофазни ZnO показали су апсорпцију UV светла, док је модификација сребром побољшала способност апсорпције видљиве светлости због SPR (слика 4.12), а то је даље утицало на повећање фотокаталитичке активности [223, 233]. С друге стране, није примећена систематска промена фотодеградације RO16 у зависности од енергетског процепца (табела 4.3), са повећањем количине Ag. Може се закључити да садржај Ag није био примарни фактор који је утицао на фотокаталитичку ефикасност јер се и са врло ниским садржајем Ag постигао одличан фотокаталитички ефекат (слика 4.18). У неким радовима [225, 227, 230] се наводи да Ag везује електроне, смањује рекомбинацију фотогенерисаних електрона (e^-) и шупљина (h^+) и продужава животни век парова e^-/h^+ . Побољшање фотокаталитичке ефикасности наночестицама Ag вероватно је узроковано изједначавањем Фермијевих нивоа ZnO и Ag што омогућава пренос e^- са полупроводника на сребро [225, 230]. Затим, добијени парови e^-/h^+ реагују са O_2 и OH^- производећи јаке оксидансе за разградњу боја. Оптимална количина метала може постати центар за хватање електрона, док превелика количина метала може постати центар за рекомбинацију e^-/h^+ парова [158].

График на слици 4.18. илуструје како брзина фотодеградације расте са порастом садржаја Ag до 0,75 и 1,5 mol.% Ag, а затим опада са даљим повећањем садржаја Ag у узорцима S-Ag/ZnO. На пример, узорци који садрже 1,5 и 0,75 mol.% Ag достижу максималну фотокаталитичку активност са константном брзине (k_1) од $0,045(1) \text{ min}^{-1}$ (табела 4.3). Добијени резултати показују да постоји одређен садржај (0,75–1,5 mol.% Ag) и критична величина честица Ag (10–40 nm, слика 4.9) за побољшање фотокаталитичке ефикасности ZnO [158, 243, 244]. Слично понашање је уочено у неким претходним радовима, али са оптималним садржајем Ag од 1 mol.% за брилиант плаву [228], 5 at.% (3,8 mol.%) за метил-оранж [225] и 6 mas.% (4,6 mol.%) Ag за боју родамин Б [244].

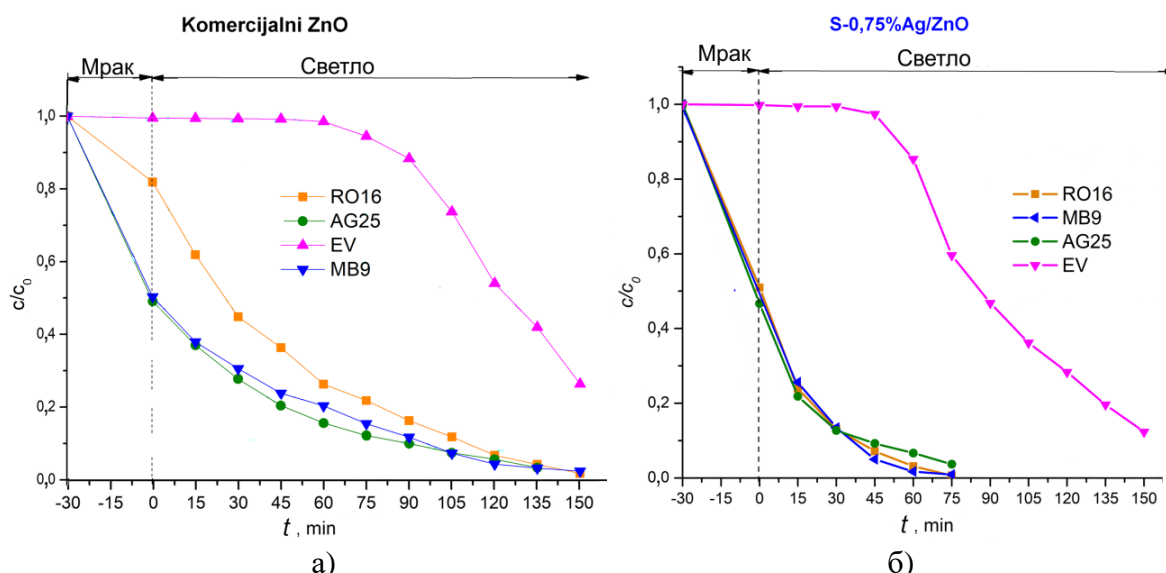


Слика 4.18. Константа брзине (k_1) деградације RO16 помоћу S-Ag/ZnO са различитим садржајем Ag.

Значајно смањење фотокаталитичке активности узорка S-3%Ag/ZnO и S-6% Ag/ZnO приписује се и смањеној количини распршених честица доступних за разградњу, вероватно због формирања кластера услед повећаног садржаја Ag на површини ZnO. Са повећањем садржаја Ag, величина кластера Ag постаје превелика тако да блокира светлост која треба да падне на ZnO и заузима активна места потребна за фотокаталитичке реакције [159]. Узорак S-6%Ag/ZnO има већу специфичну површину и нешто мању ширину забрањене зоне у односу на друге S-Ag/ZnO узорке, али за ~ 30 минута спорије уклања боју RO16 у поређењу са најбоље припремљеним фотокатализаторима. То је вероватно последица присутних великих кластера Ag. Фотокаталитичка активност припремљених ZnO материјала зависи много више од средњег радијуса пора и од величине и расподеле Ag него од специфичне површине и енергетског процепа који су често пожељни у фотокатализи. Међу свим узорцима, S-1,5%Ag/ZnO и S-0,75%Ag/ZnO постижу највећу ефикасност у деградацији RO16 иако немају највећу специфичну површину нити најмању ширину забрањене зоне, али у овом случају, мала величина и добра расподела наночестица Ag је најважнији фактор. Поред тога, побољшана ефикасност у фотодеградацији великог молекула боје RO16 (са најдужом димензијом процењеном око 2,3 nm) може бити узрокована и повећањем средњег радијуса пора приликом смањења садржаја Ag у узорцима модификованим Ag. На пример, ZnO са 6 % Ag има најмањи средњи радијус пора и нижу фотокаталитичку активност за разлику од најбољих фотокатализатора (S-1,5%Ag/ZnO и S-0,75% Ag/ZnO) који имају највећи средњи радијус пора.

Објављене константе брзине [121, 214] су истог реда величине као и резултати у овој дисертацији упркос блажим условима, као што су слабији извор зрачења, већа концентрација боје и мања количина фотокатализатора, коришћених током експеримента. Константе брзине псеудо-првог реда за S-1,5%Ag/ZnO и S-0,75%Ag/ZnO су за $0,0086 \text{ min}^{-1}$ веће од објављених резултата фотодеградације RO16 комерцијалним TiO₂ Degussa P-25 ($k_1 = 0,0364 \text{ min}^{-1}$) [245], где је RO16 зрачена под сличним условима. Узорак S-0,75%Ag/ZnO има практично исту активност као S-1,5% Ag/ZnO па је са економског аспекта одабран за испитивање разградње и других боја под истим условима. Зато је упоређена фотодеградација уз помоћ S-0,75%Ag/ZnO и комерцијалног ZnO при разградњи анјонских боја RO16, AG25 и MB9 и катјонске боје EV. Најпре је експериментално потврђено коришћењем UV-Vis спектроскопије да нема фотодеградације испитиваних боја у одсуству катализатора. Комерцијални ZnO за 150 минута готово потпуно (~98 %) обезбоји све анјонске боје RO16, AG25 и MB9, док катјонску боју EV разгради 73 % за исто време (слика 4.19.а). Исти тренд уочен је и код узорка S-0,75% Ag/ZnO, с тим што је његова ефикасност 9–21 % већа од комерцијалног ZnO. Фотокатализатор S-0,75% Ag/ZnO за око 75 минута обезбоји све анјонске боје, док је за катјонску боју EV потребно дуже време јер за 150 минута разгради 88 % (слика 4.19.б).

Исти тренд понашања комерцијалног ZnO и S-0,75%Ag/ZnO у разградњи различитих боја може се објаснити различитом адсорпцијом анјонских и катјонских боја на површини фотокатализатора. Према литератури, изоелектрична тачка ZnO је око 9,0, а испод ове вредности површина честица ZnO је, претежно, позитивно наелектрисана. Како су рН-вредности раствора свих боја ($\text{pH}_{(\text{RO16})} = 6,7$; $\text{pH}_{(\text{AG25})} = 5,7$; $\text{pH}_{(\text{MB9})} = 5,8$ и $\text{pH}_{(\text{EV})} = 5,3$) испод изоелектричне тачке ZnO, ZnO као адсорбент има позитивно наелектрисану површину (једначина 2.39).

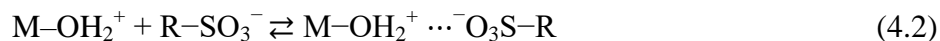


Слика 4.19. Фотодеградација разних боја у воденом раствору помоћу а) комерцијалног ZnO и б) S-0,75%Ag/ZnO.

Боје RO16, AG25 и MB9 (опште формуле R–SO₃Na) дисосују у воденом раствору према једначини (4.1) и прелазе у анјон због чега ове боје припадају анјонским.



Адсорпција се одвија због електростатичког привлачења између ова два супротно наелектрисана јона, тј. између позитивно наелектрисане површине фотокатализатора и негативно наелектрисаних јона анјонских боја што се може представити следећим механизмом:



Фотокатализатори S-0,75%Ag/ZnO и комерцијални ZnO нису адсорбовали катјонску боју EV (слика 4.19.а и б) јер нема електростатичког привлачења између истоимено наелектрисаних јона M–OH₂⁺ и R=N⁺(C₂H₅)₂ (катјон који настаје растварањем EV). То је вероватно успорило фотодеградацију ове боје која није могла да се несметано одвија на површини фотокатализатора већ се одвијала у његовој непосредној близини.

4.1.2.3. Антимикробно дејство

У циљу добијања мултифункционалног материјала који би истовремено разграђивао штетне боје и спречавао раст бактерија и гљивица у отпадним водама испитана је и антимикробна (антибактеријска и антифунгална) активност одабраних фотокатализатора S-0%Ag/ZnO и S-0,75%Ag/ZnO на *S. aureus* (G⁺-бактерија), *E. coli* (G⁻-бактерија) и гљивицу *C. albicans*. Ради поређења идентично је тестиран и комерцијални ZnO. Резултати анализе приказани су у табели 4.4.

Нанопрахови S-0%Ag/ZnO, S-0,75%Ag/ZnO и комерцијални ZnO показали су одлично инхибиторско дејство на обе тестиране бактерије, а посебно на *E. coli*. Иако су ови узорци приближно сличних величина кристалита и морфологија, нешто јаче инхибиторско дејство на бактерију *S. aureus* има узорак S-0,75%Ag/ZnO, вероватно због присутног Ag који је познат по бактерицидном дејству [182, 187].

С друге стране, успоравање раста гљивице *C. albicans* уочено је само код ZnO модификованог сребром. ZnO није познат као антифунгицид, тако да се његово модификовање сребром показало одлично за уклањање гљивица чак и са малим садржајем Ag.

Табела 4.4. Резултати испитивања антимикробне активности оксида S-0%Ag/ZnO, S-0,75%Ag/ZnO и комерцијалног ZnO.

Узорак	Број колонија и R, %					
	<i>S.aureus</i>		<i>E.coli</i>		<i>C.albicans</i>	
Контрола	1,13·10 ⁵		6,80·10 ⁵		4,65·10 ⁵	
Комерцијални ZnO	1,60·10 ²	99,85 ± 0,07	н.р.	100 %	7,49·10 ⁵	н.а.
S-0% Ag/ZnO	2,50·10 ²	99,77 ± 0,099	н.р.	100 %	8,63·10 ⁵	н.а.
S-0,75% Ag/ZnO	1,00·10 ²	99,91 ± 0,014	н.р.	100 %	3,74·10 ³	98,89 ± 0,789

н.р.- нема раста бактерије у сва три мерења; н.а.-нема активности

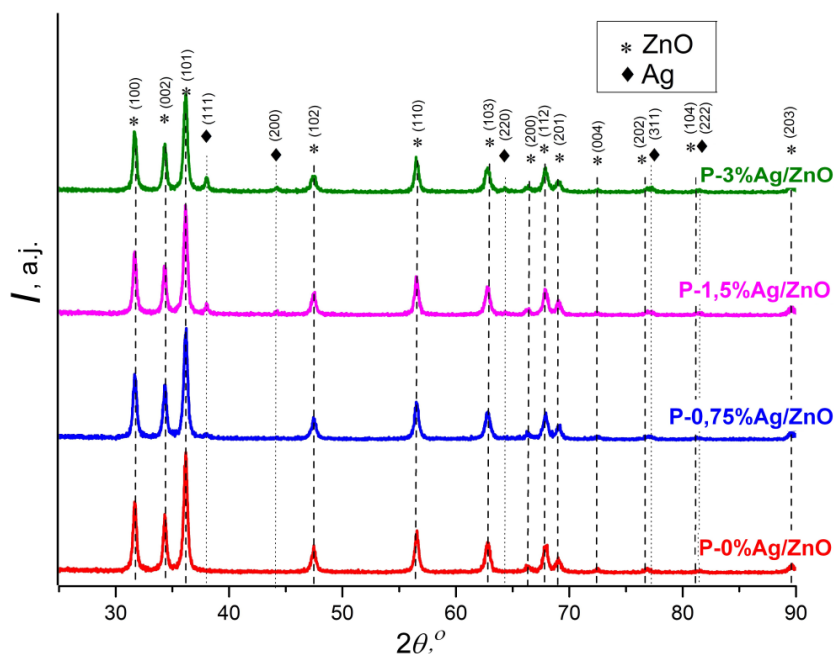
На крају свега треба закључити да нанопрах S-0,75%Ag/ZnO добијен овом једноставном и релативно јефтиним методом показује високу ефикасност фотодеградације анјонских боја (RO16, AG25 и MB9) и антимикробна својства те као такав представља добру алтернативу за пречишћавање отпадних вода уместо конвенционалних хемијских и биолошких поступака.

4.1.3. Сребром модификовани нанопрахови ZnO добијени преципитационом методом

Претходни радови, који су испитивали деградацију неких других боја помоћу ZnO модификованих Ag указали су на контрадикторне резултате. Тако на пример, код многих случајева активност је побољшана [121, 223–228], али је у неким инхибирана [122, 230]. Разлике у њиховој фотокаталитичкој активности вероватно су повезане са: поступком синтезе, температуром калцинације, агломерацијом наночестица у раствору боје или количином и дисперзијом метала. Да би испитали ове факторе, а првенствено утицај синтезе на структурна, микроструктурна, оптичка и фотокаталитичка својства прахова, у овој дисертацији поред солвотермалне синтезе, коришћена је и метода преципитације за добијање фотокатализатора на бази ZnO. Синтетисани узорци P-Ag/ZnO су окарактерисани XRPD, FESEM, TEM, UV-Vis техникама, док су фотокаталитичка својства тестирана на боји RO16 и упоређена са комерцијалним ZnO и S-Ag/ZnO.

4.1.3.1. Структурна, морфолошка и оптичка својства

На основу XRPD анализе установљено је да је ZnO главна фаза у свим узорцима P-Ag/ZnO који кристалише са хексагоналном структуром вирцита у просторној групи *P63mc* (бр. 186) (број PDF картице 80-0074) (слика 4.20). Слабе рефлексije које припадају Ag (PDF картица број 65-2871) уочене су код узорка P-0,75%Ag/ZnO и постају јасно видљиве за узорке са 1,5 и 3 mol.% Ag. Одређивањем фазног састава узорка (табела 4.5) утврђено је да количина Ag одговара количини унетог Ag у границама грешке ове методе карактеризације.



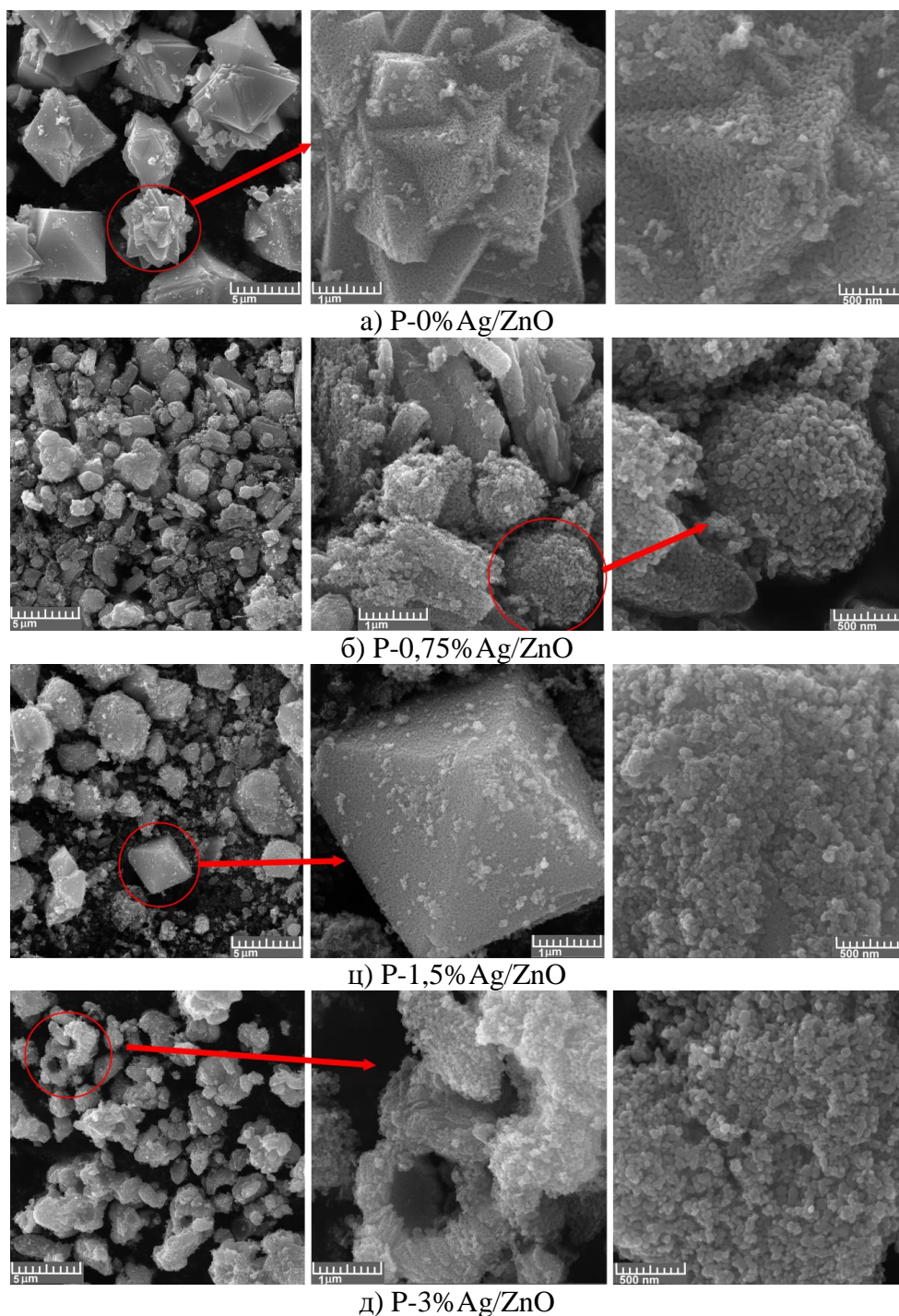
Слика 4.20. Дифрактограми нанопрахова ZnO синтетисаних преципитационом методом.

Изрaчунати параметри и запремине јединичне ћелије свих припремљених узорaка се не разликују значајно што је уочљиво и на дифрактограмима јер није дошло до значајног помераја експерименталних пикова. Ово указује на то да је Ag распршено на површини ZnO, тј. да се није уградило у решетку ZnO. Просечна величина кристалита ZnO је израчуната коришћењем V-H једначине и износи 25 ± 2 nm. Израчуната микронапрезања P-Ag/ZnO су занемарљива вероватно због ниске концентрације дефеката што није случај са комерцијалним ZnO (0,25(3) %) (табела 4.3 и 4.5).

Табела 4.5. Садржај Ag, параметри (a и c) и запремина (V) јединичне ћелије ZnO, просечна величина кристалита (D), микронапрезање, ширина забрањене зоне (E_g), константа брзине реакције (k_1) и корелациони фактор (R^2) комерцијалног ZnO и P-Ag/ZnO.

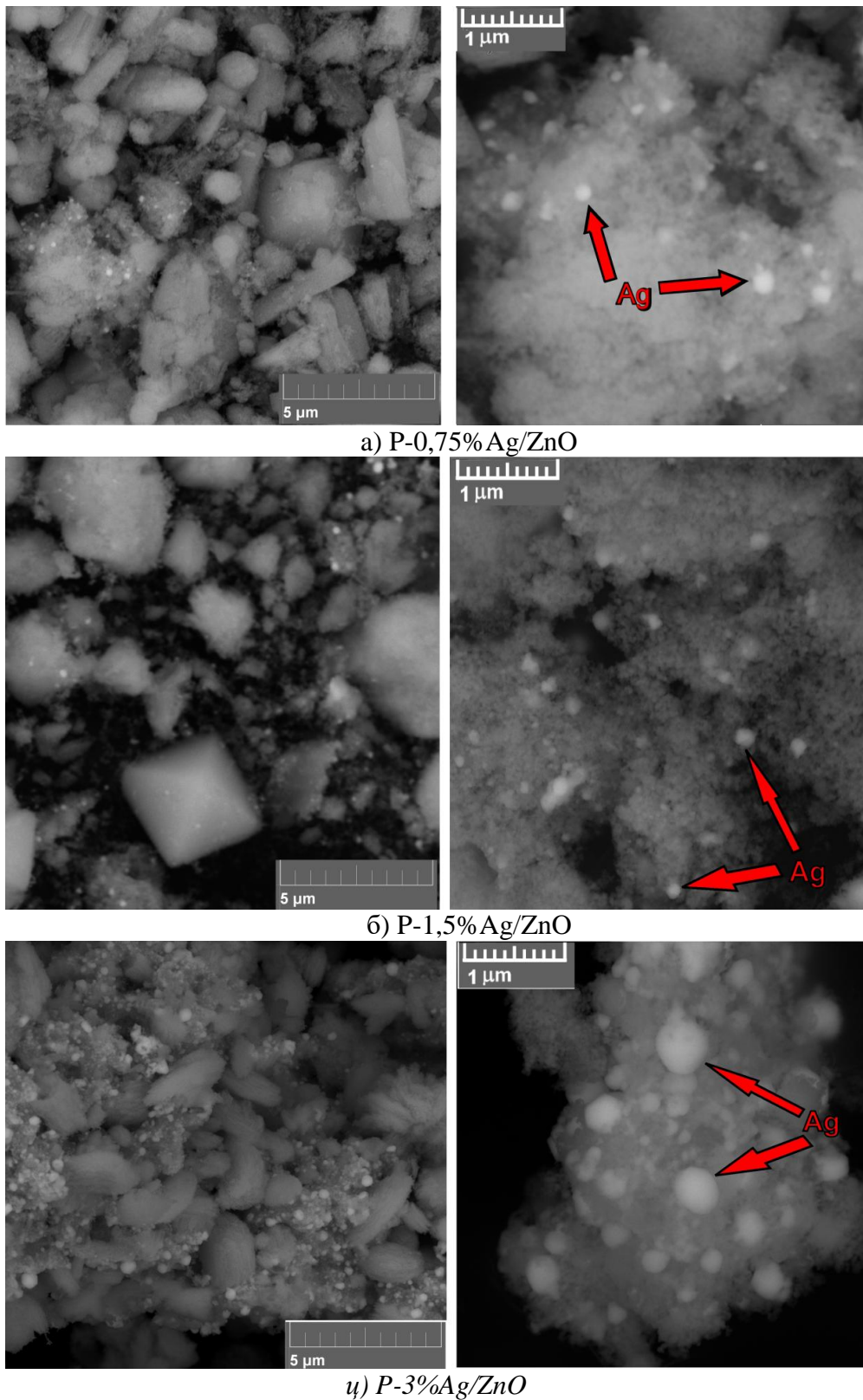
Назив узорка	Ag (mol.%)	Параметри (\AA) и запремина (\AA^3)	V-H метода		Шерерова метода			R^2
			D_{ZnO} (nm)	Напрезање (%)	D_{Ag} (nm)	E_g (eV)	k_1 (min^{-1})	
Комерцијални ZnO		$a = 3,2520(1)$ $c = 5,2178(2)$ $V = 47,788(3)$	22(1)	0,25(3)	/	3,15	0,0193(8)	0,985
P-0% Ag/ZnO		$a = 3,2529(1)$ $c = 5,2144(2)$ $V = 47,785(3)$	24(1)	0,02(2)	/	3,18	0,034(4)	0,909
P-0,75% Ag/ZnO		$a = 3,2518(1)$ $c = 5,2143(2)$ $V = 47,750(3)$	23(1)	0,03(2)	23(1)	3,12	0,034(4)	0,901
P-1,5% Ag/ZnO	1,2	$a = 3,2515(1)$ $c = 5,2161(2)$ $V = 47,759(3)$	24(1)	0,02(2)	22(3)	3,06	0,035(4)	0,914
P-3% Ag/ZnO	3,5	$a = 3,2545(1)$ $c = 5,2123(2)$ $V = 47,813(3)$	26(2)	0,05(3)	31(4)	3,12	0,024(2)	0,917

FESEM слике су pokazale да сви прахови P-Ag/ZnO садрже међусобно сличне наночестице приближно сферног облика, али које стварају различите облике претежно чврсто везаних агломерата/агрегата (слика 4.21) са мањим уделом мекших паучинастих агломерата смештених између њих (слика 4.22, лево). Код немодификованог ZnO наночестице формирају агрегате у облику бипирамиде који се даље групишу оријентишући се у различитим правцима тако да теже да формирају морфологију у облику 3-D микроцвета. Просечна величина ових агрегата је око 7,4 μm . У узорку P-0,75%Ag/ZnO формирају се сферни и издужени агрегати од око 2,8 μm . Узорак P-1,5%Ag/ZnO се састоји од агрегата просечне величине 3,3 μm који су облика неправилне бипирамиде и сфере, док се P-3%Ag/ZnO састоји од великих агрегата од око 6,5 μm , у облику колутова. FESEM анализа је показала да је просечна величина честица добијених преципитационом методом приближно 30 nm.



Слика 4.21. FESEM микрографије узорака P-Ag/ZnO на различитим увећањима.

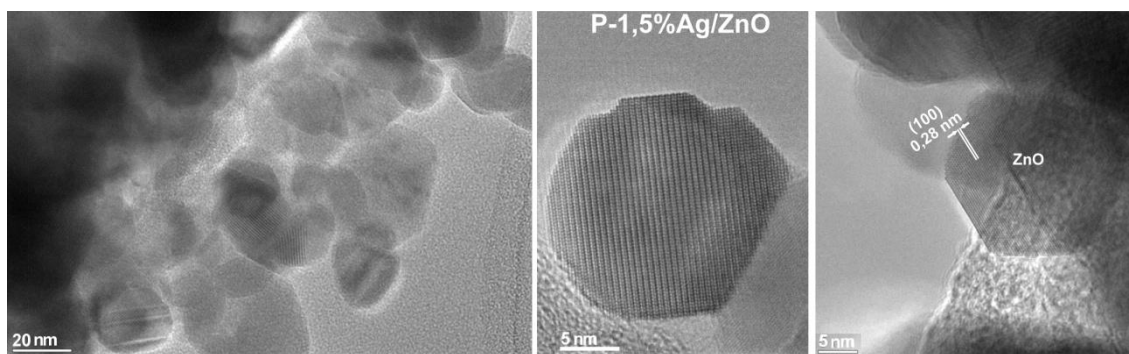
Међутим, у узорку са 3 % Ag могле су се запазити и велике сферне честице Ag са пречником чак до 500 nm (слика 4.22.ц). На BSE-FESEM се види да се сребро налази на ZnO (слика 4.22) у виду честица и кластера. Такође се уочава да је Ag највише сконцентрисано по површини меких агломерата јер се лакше веже за паучинасту текстуру него за мање хрпаву површину. Слика 4.22. показује да повећан садржај Ag доводи до груписања честица Ag.



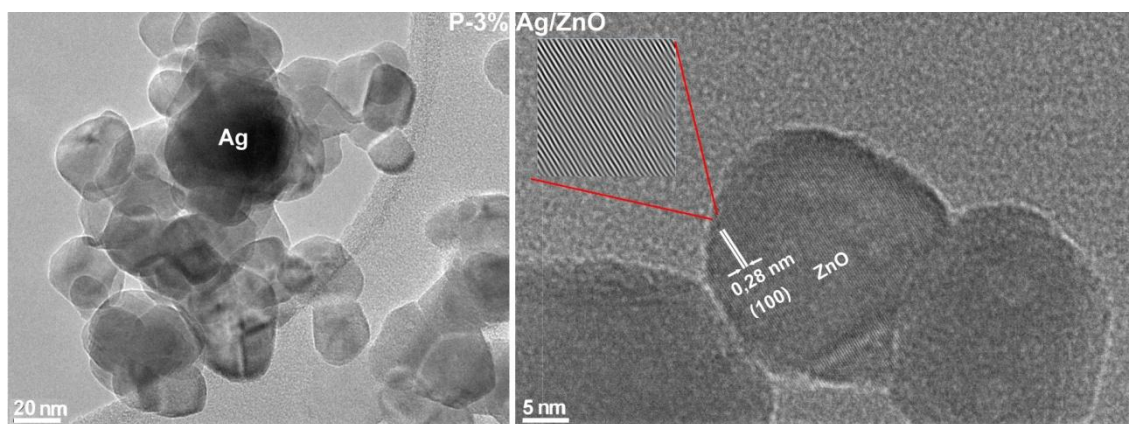
Слика 4.22. BSE-FESEM микрографије узорака: а) P-0,75%Ag/ZnO, б) P-1,5%Ag/ZnO и ц) P-3%Ag/ZnO на мањим и већим увећањима.

Примећено је да узорци са мањим садржајем Ag (слика 4.22.а и б) имају мање честице Ag ($D < 200$ nm) и њихову бољу расподелу на површини ZnO него у случају узорка P-3%Ag/ZnO. Веће и груписане честице Ag код овог узорка могу да доведу до смањења фотокаталитичке активности. Сличан утицај расподеле и величине Ag на фотокаталитичку ефикасност уочен је и код нанопрахова S-Ag/ZnO где су неравномерно распоређени велики кластери Ag, такође, блокирали светлост потребну за активирање ZnO фотокатализатора.

За додатне информације о морфологији коришћена је TEM анализа. На основу TEM микрографија одабраних узорак P-1,5%Ag/ZnO и P-3%Ag/ZnO (слика 4.23 и 4.24) израчунато је да је просечна величина њихових честица око 25 nm. С обзиром на то да су се овом анализом претежно уочавали кристалити ZnO, може се рећи да постоји одлично слагање између величине израчунате на основу XRPD података и величине одређене TEM анализом. Показано је да су нанокристалити неправилног сферног облика, док је понеки неправилног шестоуганог облика. Уобичајено међураванско растојање је 0,28 nm што одговара (100) равни ZnO, као што је приказано на сликама 4.23 и 4.24. Већи кристалити Ag, од око 70 nm, су уочени у узорку P-3%Ag/ZnO (слика 4.24).

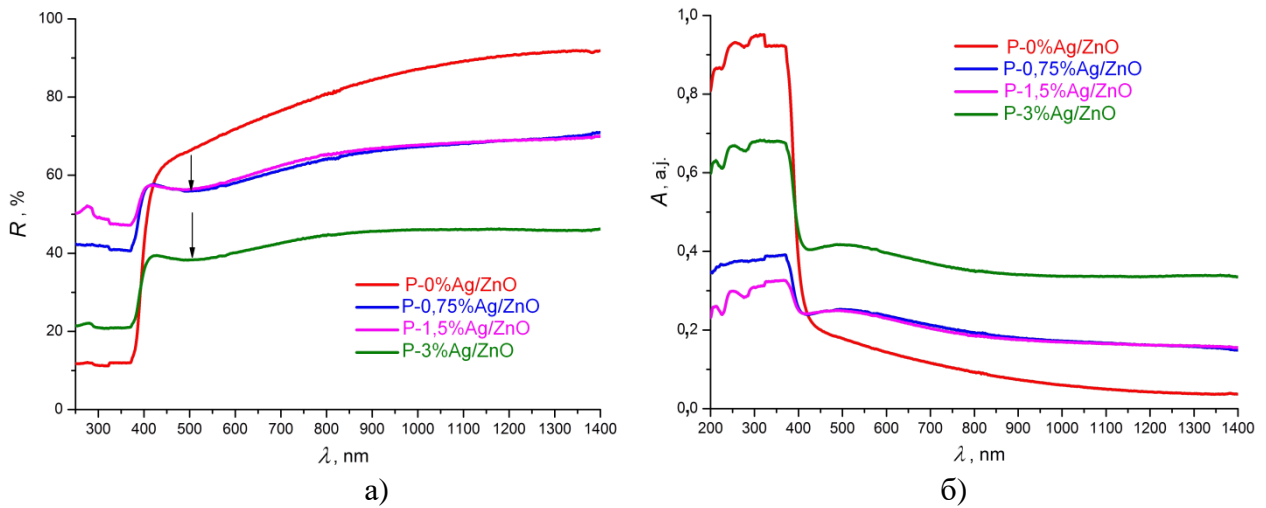


Слика 4.23. TEM и HRTEM слике узорка P-1,5%Ag/ZnO.



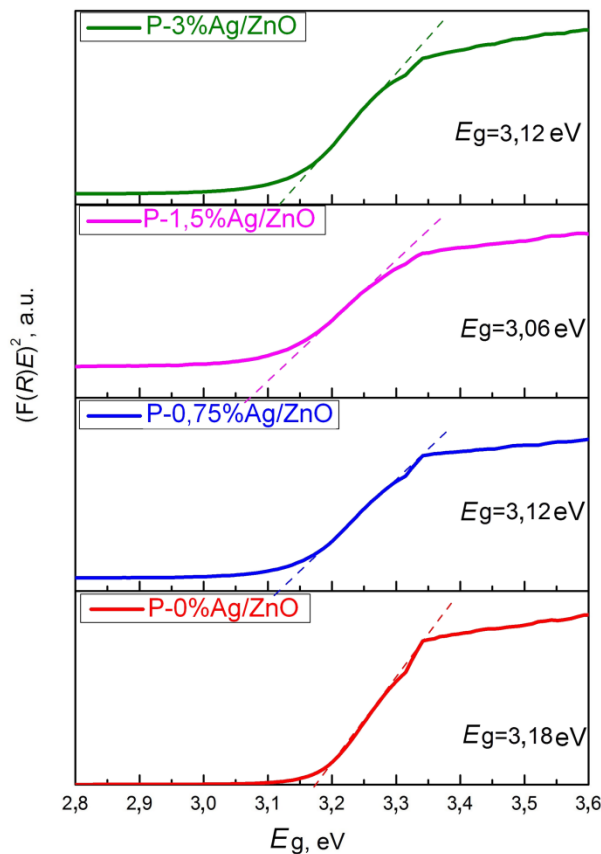
Слика 4.24. TEM и HRTEM слике узорка P-3%Ag/ZnO.

Оптички спектри узорак приказани су на слици 4.25. Немодификован ZnO показује најмању апсорбансу, док узорци P-Ag/ZnO показују 7–24 % већу апсорбансу у видљивом делу спектра. У поређењу са једнофазним ZnO, сви припремљени узорци P-Ag/ZnO показују благи пик у видљивој области на око 500 nm који потиче од SPR феномена (слике 4.25.а и б). Појава SPR је такође потврда да су честице Ag распоређене по површини ZnO, јер апсорбују видљиву светлост и активирају фотокатализатор у видљивом делу спектра. Поредеши ZnO које садрже Ag, није уочена зависност између садржаја Ag и апсорбансе, као што није уочена ни код S-Ag/ZnO.



Слика 4.25. а) Рефлексионни и б) апроксимативни апсорпциони спектри синтетисаних P-Ag/ZnO узорака.

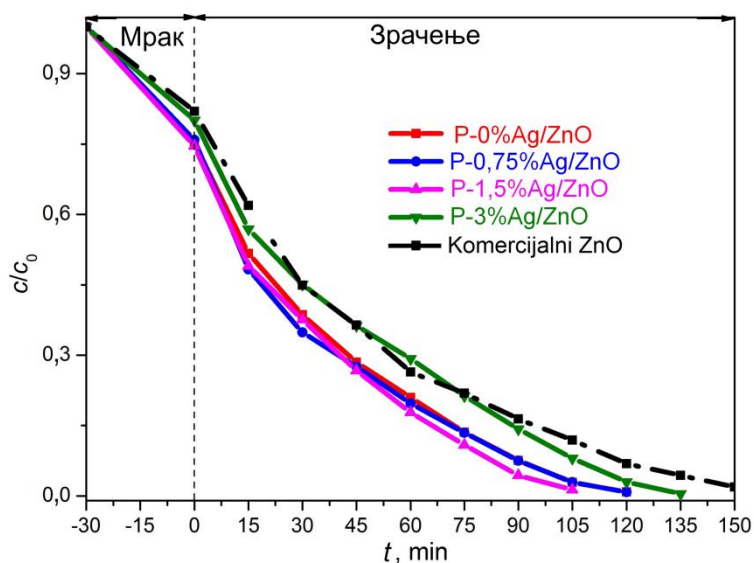
Апсорпционе ивице код нанопрахова модификованих сребром су померене ка видљивој области, ка већим таласним дужинама, што је узроковало сужавање забрањене зоне (табела 4.5, слика 4.26). Систематска промена вредности ширине забрањене зоне није примећена са повећањем количине Ag. Најмању ширину забрањене зоне има узорак P-1,5 % Ag/ZnO што се не може довести у везу са количином сребра.



Слика 4.26. Одређивање ширине забрањене зоне синтетисаних узорака P-Ag/ZnO трансформацијом рефлексионних спектра.

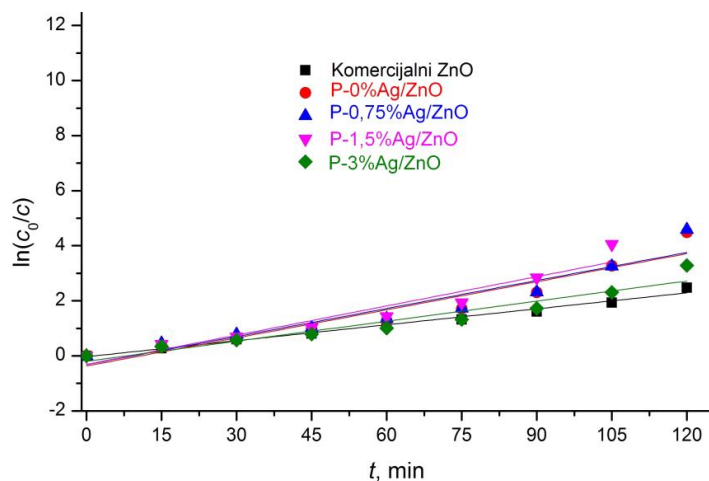
4.1.3.2. Фотокаталитичка својства

Фотокаталитичка мерења су показала да сви синтетисани P-Ag/ZnO узорци имају већу адсорпциону моћ и фотокаталитичку активност од комерцијалног ZnO (слика 4.27). Уочен је исти тренд између адсорпције и фотодеградације боје RO16. Фотокаталитичка ефикасност опада према следећем редоследу: P-1,5%Ag/ZnO > P-0,75%Ag/ZnO ≈ P-0%Ag/ZnO > > P-3%Ag/ZnO > комерцијални ZnO. Смањење брзине фотодеградације у узорку P-3%Ag/ZnO приписује се великим честицама Ag и њиховој неравномерној расподели вероватно због формирање кластера услед повећаног садржаја Ag на површини ZnO (слика 4.22.ц). Узорак P-1,5%Ag/ZnO има највећу фотокаталитичку ефикасност услед мање величине кристалита и честица Ag, њихове добре расподеле (слика 4.22.б) и најмање ширине забрањене зоне (табела 4.5). Фотокатализатор P-1,5% Ag/ZnO током 105 минута обезбоји 98,7 % раствора боје RO16, док узорак P-0,75%Ag/ZnO има мању ефикасност за 1,6 % поседујући такође приближну величину кристалита и честица Ag и његову добру расподелу, али му је ширина забрањене зоне нешто већа од P-1,5% Ag/ZnO.



Слика 4.27. Адсорпција и фотодеградација боје RO16 у воденом раствору комерцијалног ZnO и P-Ag/ZnO.

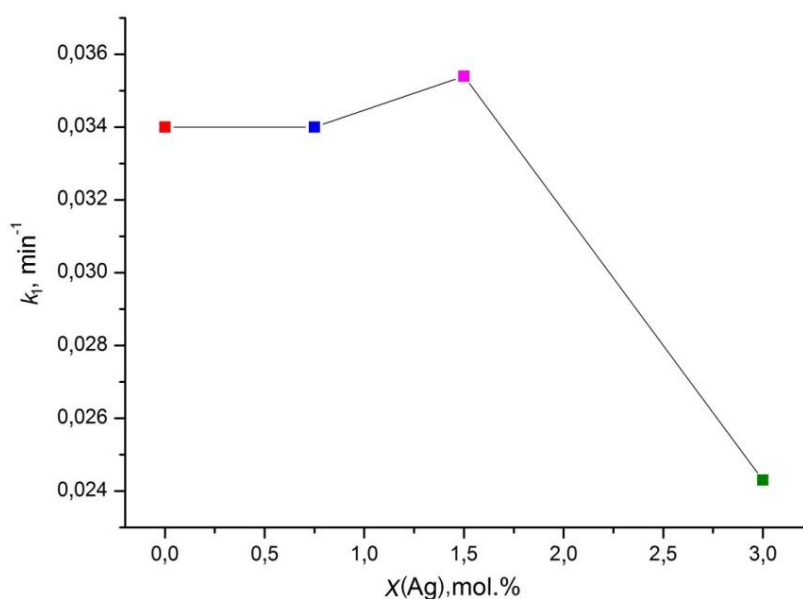
График на слици 4.28. приказује зависност $\ln(c_0/c)$ од времена зрачења за фотокаталитичку деградацију воденог раствора боје RO16 на испитиваним ZnO праховима.



Слика 4.28. Зависност $\ln(c_0/c)$ од времена за деградацију воденог раствора боје RO16 у присуству комерцијалног ZnO и P-Ag/ZnO.

Вредности R^2 за исфитовану линију су у опсегу од 0,901 до 0,985 (табела 4.5), што потврђује да је модел псеудо-првог реда одговарајући за описивање кинетике деградације RO16. Редослед раста вредности k_1 је сагласан са растућим редоследом фотокаталитичке ефикасности прахова (табела 4.5).

Дакле, може се закључити да је код узорак Ag/ZnO добијених преципитационом методом оптималан садржај сребра за раградњу боје RO16 1,5 mol.%. Узорак који садржи 1,5 mol.% Ag достиже максималну фотокаталитичку активност са константом брзине (k_1) од 0,035(4) (табела 4.5), након чега брзина фотодеградације опада са већим садржајем Ag. Оптимална количина Ag представља центар за хватање електрона, док превелика количина метала поспешује рекомбинацију [158]. Међутим, константа брзине узорак P-1,5% Ag/ZnO је за 0,001 већа у односу на немодификовани фотокатализатор (слика 4.29). То говори да модификовање ZnO методом преципитације није много побољшало фотокаталитичку ефикасност ZnO јер је дошло до раста честица Ag изнад његове критичне величине што блокира светлост и активна места на ZnO [159].



Слика 4.29. Константа брзине (k_1) деградације RO16 помоћу P-Ag/ZnO са различитим садржајем Ag.

4.1.4. Поређење сребром модификованих нанопрахова ZnO добијених солвотермалном и преципитационом методом

Поређењем S-Ag/ZnO и P-Ag/ZnO нанопрахова испитан је утицај синтезе и сребра на структурна, микроструктурна, оптичка и фотокаталитичка својства.

На основу XRPD анализе утврђено је да је ZnO главна фаза у свим узорцима. Слабе рефлексије Ag почињу да се уочавају код узорак S-1,5% Ag/ZnO и P-0,75% Ag/ZnO, и постају јасно видљиве за узорке са више процената Ag. Просечна величина кристалита ZnO износи 20 ± 2 и 25 ± 2 nm за S-Ag/ZnO и P-Ag/ZnO, редом. Сви синтетисани Ag/ZnO узорци имају занемарљиво микронапрезање због ниске концентрације дефеката. Показано је да код обе методе узорци са већим садржајем сребра имају веће кристалите Ag.

FESEM анализа је показала да је просечна величина честица око 25 nm за узорке S-Ag/ZnO и приближно 30 nm за узорке P-Ag/ZnO. Нанопрахови добијени из обе синтезе имају међусобно сличне наночестице приближно сферног облика које формирају различите

облике агломерата и агрегата. Агломерација и пораст кластера може да изазове негативне ефекте, као што су блокирање светлости, таложење катализатора и смањење активне површине катализатора, чиме се смањује ефикасност фотокатализатора у стварању радикала неопходних за разградњу боје. Наночестице код узорак S-Ag/ZnO су формирале претежно неправилне меке агломерате што је често предност солвотермалне методе [246] јер се такви агломерати могу једноставно механички раскинути приликом мешања током фотокаталитичких реакција. Међутим, код узорак P-Ag/ZnO наночестице су формирале углавном чвршће агломерате/агрегате правилних облика вероватно услед непходне калцинације коришћене у преципитационој методи. Жарење проузрокује стварање чврстих агрегата [246] који су непожељни у фотокатализи јер се тешко раскидају [11]. Такође треба истаћи да су код обе методе код узорак са већим садржајем сребра уочене веће честице Ag са тежњом груписања у кластере. Међусобно поредећи таложном методом су добијене веће честице Ag у односу на солвотермалну синтезу, као последица калцинације.

Сви добијени узорци Ag/ZnO из обе синтезе су UV-Vis анализом показали широке траке у видљивом делу спектра што је узроковало сужавање забрањене зоне у поређењу са оба једнофазна ZnO, немодификованим и комерцијалним ZnO. Ови пикови који потичу од SPR су били више изражени код S-Ag/ZnO узорак.

Уочена је директна веза између адсорпције и фотодеградације боје RO16 за све узорке, тј. са порастом адсорпционе моћи узорак расте и фотокаталитичка активност. Фотокаталитичка мерења показала су да сви синтетисани нанопрахови, невезано за методу добијања, имају већу адсорпциону моћ и фотокаталитичку активност од комерцијалног ZnO. То се може приписати већим благо издуженим зрнима комерцијалног ZnO и постојању значајног микронапрезања вероватно услед велике концентрације унутрашњих дефеката у материјалу који могу да успоре фотокаталитичке реакције о чему је већ било речи у поглављу 2.3. Ако упоредимо узорке добијене двома различитим методама, узорци S-Ag/ZnO су ефикаснији од узорак P-Ag/ZnO у разградњи боје RO16 због мекших агломерата, мањих честица сребра и боље адсорпције боје чиме се показало да модификовање ZnO преципитационом методом није унапредило његову фотокаталитичку ефикасност. Најмања разлика је уочена између немодификованих ZnO. Узорак S-0%Ag/ZnO за 120 минута разгради 99,8 % раствора боје RO16, док прах P-0%Ag/ZnO за исто време разгради 99,2 % ове боје. Немодификовани прахови ZnO имају сличну ефикасност без обзира на методу синтезе због својих сличних карактеристика тј. сличне величине кристалита и честица и приближне ширине забрањене зоне. Из приложеног, може се закључити да се приликом синтезе фотокатализатора модификованог Ag препоручује солвотермална техника пре него метода преципитације, док се приликом синтезе једнофазног ZnO могу користити обе методе.

Упоредјујући фотокаталитичку ефикасност узорак добијених истом методом, чини се да су оптимизација садржаја Ag, величина и расподела честица Ag имале пресудну улогу у фотокатализи. У ту сврху добро су се показали узорци са 1,5 и 0,75 % Ag који имају мале честице Ag равномерно распоређене по површини ZnO. Посматрајући ефикасност свих узорак, солвотермално синтетисани нанопрахови S-0,75%Ag/ZnO и S-1,5%Ag/ZnO су се показали као најбољи фотокатализатори, чак бољи од Degussa P-25 TiO₂, тако да се препоручују за будућа истраживања и прераду отпадних вода, с тим да је фотокатализатор S-0,75%Ag/ZnO погоднији за коришћење због економичности услед мањег садржаја наночестица Ag.

4.2. Прахови на бази TiO_2

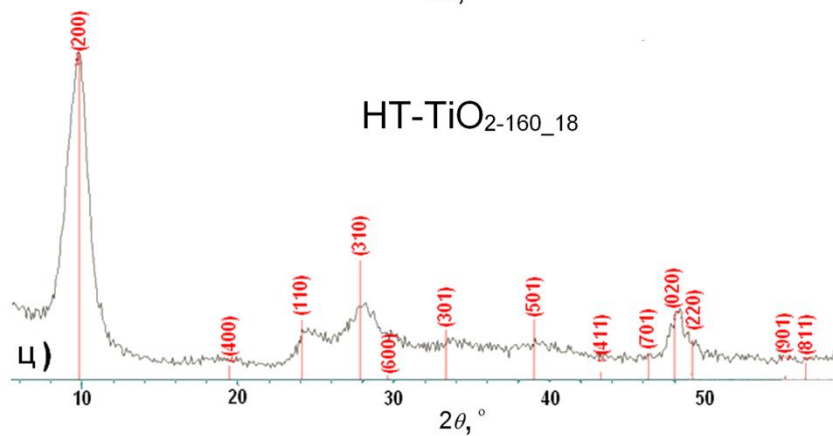
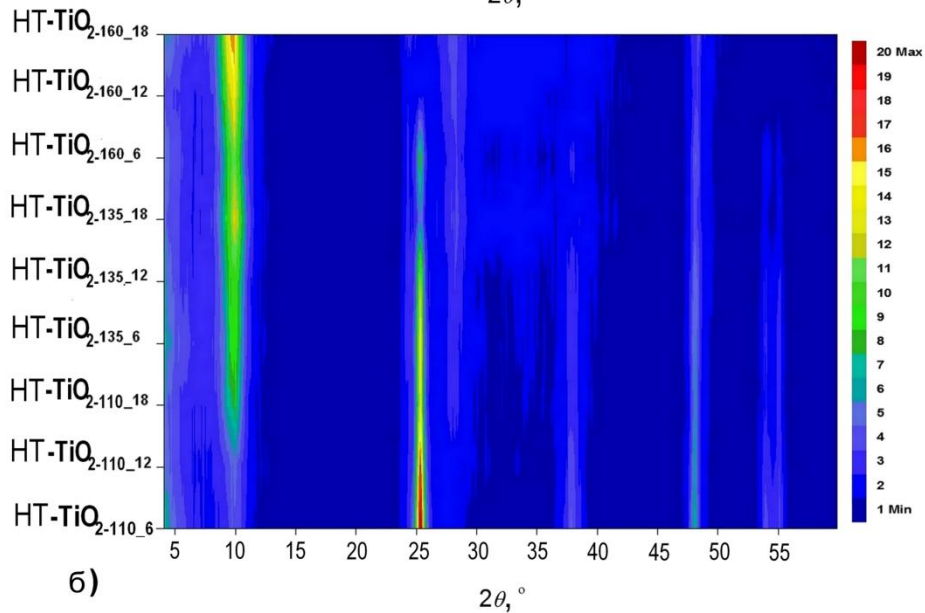
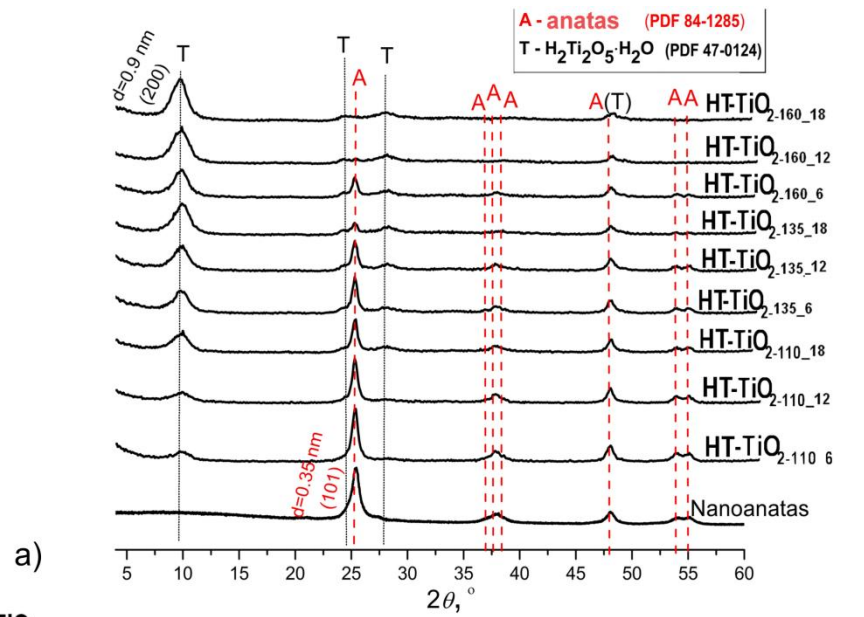
4.2.1. Хидротермални третман TiO_2

У овом поглављу, извршена је анализа резултата девет производа добијених хидротермалним третманом наноанатаса под различитим експерименталним условима. Полазна идеја је била да се постепено оптимизацијом третмана модификује TiO_2 , али с обзиром на то да су поред анатаса настали титанати појашњене су дуго присутне дилеме и разлике између TiO_2 и титаната. Испитан је утицај времена (t) и температуре (T) третмана на структурна, микроструктурна, спектрална, текстурална и фотокаталитичка својства добијених производа. Добијени наноструктурни титанат је након детаљне карактеризације тестиран као сензор влаге.

4.2.1.1. Структурна, морфолошка, оптичка и текстурална својства

Дифрактограми узорака добијених при различитим температурама и дужинама трајања хидротермалног третмана приказани су на сликама 4.30.а и б. При најблажем третману, поред јасних рефлексија анатаса, уочава се појава слабог пика на око $9,8\ 2\theta$, који се може приписати појави титанатне фазе и рефлексији 200. Израчунати фазни састав то и потврђује јер је у овом узорку пронађено око 17 % титанатне фазе (табела 4.6). Са интензивирањем хидротермалног третмана, тј. са порастом T и t , интензитет најјаче рефлексије анатаса на око $25^\circ\ 2\theta$ постепено се смањује постајући једва видљив у узорку НТ- $\text{TiO}_{2-160_{12}}$. Као последица тога, количина ромбичне титанатне фазе се повећава дајући једнофазну титанатну фазу након 18 h на 160°C (слика 4.30.ц) што значи да је конверзија TiO_2 у титанат завршена тек после 18 h на 160°C . Ово показује да је енергетски интензивнији третман био неопходан да би се повећала растворљивост анатаса и изазвала хемијска реакција, тј. раскинуле Ti-O-Ti везе и формирале Ti-O-Na и Ti-O-H везе [247].

Вредност просечне величине кристалита титанатне фазе израчуната је на основу три најјаче рефлексије, тј. 200, 310 и 020 (табела 4.6). Очигледно је да су формиран кристалити сличне величине код свих узорака, без обзира на то да ли је добијен једнофазни или вишефазни узорак. Није било могуће израчунати величину кристалита титаната за узорке НТ- $\text{TiO}_{2-110_{6}}$ и НТ- $\text{TiO}_{2-110_{12}}$ због слабо изражених пикова титанатне фазе. С друге стране, разлика у величини кристалита између анатасне и титанатне фазе је очигледна као последица ниже кристаличности титаната. Најјачи пикови једнофазног титаната, означеног као НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$, се налазе на $9,77$, $24,42$, $28,18$ и $48,18\ 2\theta$ (слика 4.30.ц) и одговарају равнима (200), (110), (310) и (020) за $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (PDF картица број 47-0124) [248]. Израчунати параметри јединичне ћелије ($a = 18,188(6)$, $b = 3,7669(3)$, $c = 2,9812(6)\ \text{\AA}$) су у сагласности са објављеним литературним подацима за $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [248] (PDF картица број 47-0124, $a = 18,03$, $b = 3,784$, $c = 2,998\ \text{\AA}$) са благим одступањем параметра a . Ово издужење дуж a -осе је карактеристично за слојевите структурне материјале [59]. Детаљнијим поређењем експерименталног дифрактограма НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$ и PDF картице број 47-0124 [248] уочено је да су пикови који одговарају z -оси (тј. 301, 501) једва видљиви у поређењу са 200, 110, 310 и 020 рефлексијама (слика 4.30.ц) што може бити последица савијања ламеларних слојева титаната. Слично понашање је уочено код $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($a = 19,26$, $b = 3,78$, $c = 3,00\ \text{\AA}$) [58, 250], као и код $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [58], због савијања слојева у наноцеви. Женг (од енгл. Zhang) и сарадници [250] су показали да нису само важни положаји пикова већ и њихови интензитети. Тако на пример, дифрактограми титаната $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [248] и $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [58, 250] имају рефлексије на приближним вредностима 2θ , али различите релативне интензитете као и одсуство неких рефлексија. Ово је последица комплетне јонске измене H^+-Na^+ у $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. Како број пикова на дифрактограму НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$ одговара броју пикова код $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ [58, 249, 250], слојевита структура представљена као $A_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}$ или H) [249] може да одговара НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$.



Слика 4.30. а) Дифрактограми наноанатаса и добијених $HT-TiO_{2-T}$ узорака; б) 2D дифрактограм показује различит садржај титанатне и анатасне фазе у $HT-TiO_{2-T}$ узорцима, ц) дифрактограм једнофазног титаната $HT-TiO_{2-160-18}$.

Табела 4.6. Фазни састав хидротермално третираних прахова и просечна величина кристалита анатаса и титаната, D .

Назив узорка	Фазни састав (mas.%)		$D_{\text{анатас}}$ (nm)	$D_{\text{титанат}}$ (nm)
	Анатас	Титанат		
НТ-TiO _{2-110_6}	83,0	17,0	14,3(5)	/
НТ-TiO _{2-110_12}	72,6	27,4	16,6(7)	/
НТ-TiO _{2-110_18}	62,6	37,4	18(2)	9(1)
НТ-TiO _{2-135_6}	62,2	37,8	19(2)	9(1)
НТ-TiO _{2-135_12}	54,2	45,8	18(2)	7,9(7)
НТ-TiO _{2-135_18}	25,1	74,9	13(2)	5,0(2)
НТ-TiO _{2-160_6}	42,5	57,5	18(2)	7,5(6)
НТ-TiO _{2-160_12}	4,3	95,7	/	5,0(2)
НТ-TiO _{2-160_18}	0	100	/	6,3(3)

Три узорка означена као НТ-TiO_{2-110_6}, НТ-TiO_{2-135_12} и НТ-TiO_{2-160_18} изабрана су за даљу анализу јер НТ-TiO_{2-110_6} има максималну количину анатаса, НТ-TiO_{2-135_12} садржи приближно исте количине анатаса и титаната, док НТ-TiO_{2-160_18} представља једнофазну титанатну фазу. Да би се одредио хемијски састав сваког од ова три узорка, коришћена је EDS анализа (табела 4.7).

Табела 4.7. Фазни састав и резултати EDS анализе одабраних добјених узорка и предложене титанатне формуле.

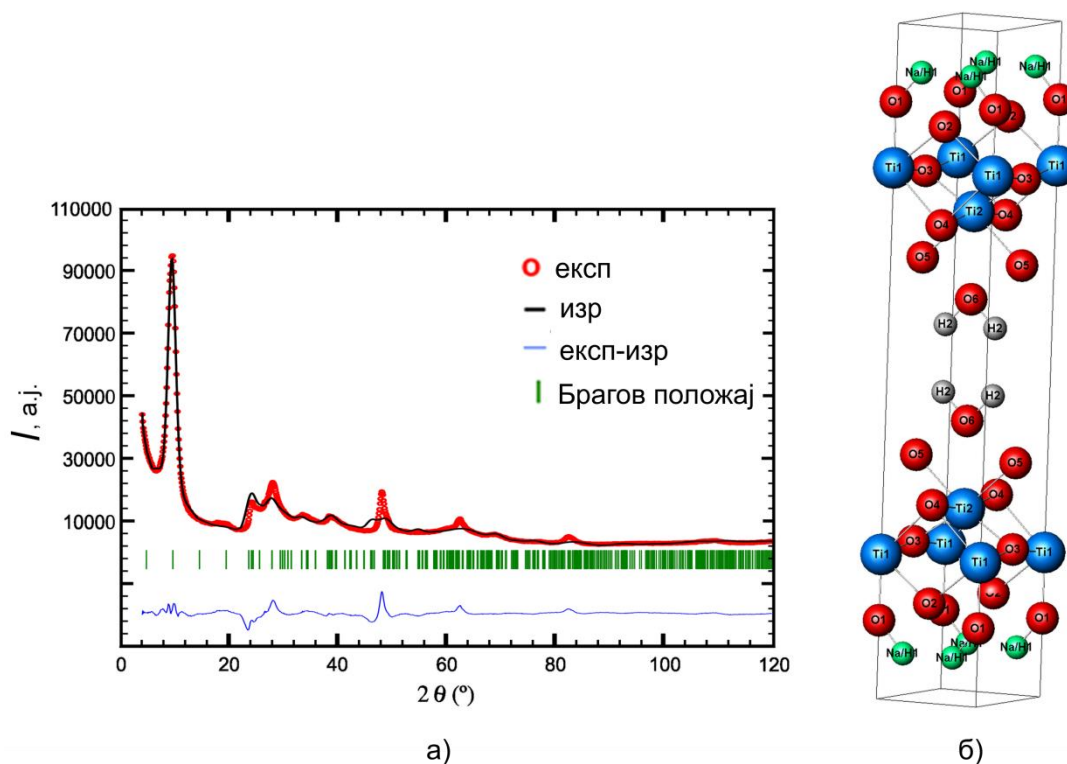
Узорак	Фазни састав, mas.%		Na (at.%) / Ti (at.%) у узорку	Предложена формула титаната
	Анатас	Титанат		
T _{110_6}	83,0	17,0	0,075	Na _{1,1} H _{0,9} Ti ₂ O ₅ ·H ₂ O
T _{135_12}	54,2	45,8	0,139	Na _{0,7} H _{1,3} Ti ₂ O ₅ ·H ₂ O
T _{160_18}	0	100	0,218	Na _{0,4} H _{1,6} Ti ₂ O ₅ ·H ₂ O

Различита количина натријума је пронађена у три одабрана узорка упркос истом поступку испирања. Најмања количина Na је пронађена у НТ-TiO_{2-110_6} због чињенице да је анатас главна фаза у овом узорку претпостављајући да анатас не садржи Na. Супротно томе, узорак који садржи само титанатну фазу, тј. НТ-TiO_{2-160_18}, има највећи садржај Na. С обзиром на то да се Ti налази и у TiO₂ и у титанату, и коришћењем фазног састава НТ-TiO_{2-110_6}, НТ-TiO_{2-135_12} и НТ-TiO_{2-160_18}, као и резултата EDS, формуле за три титанатне фазе у облику Na_{2-x}H_xTi₂O₅·H₂O [58, 251] израчунате су коришћењем једначине (4.3) и приказане су у табели 4.7.

$$\frac{\frac{(2-x) \cdot \text{mas. \% титаната}}{(2-x) \cdot A_r(\text{Na}) + x \cdot A_r(\text{H}) + 2 \cdot A_r(\text{Ti}) + 5 \cdot A_r(\text{O}) + 1 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})}}{2 \cdot \text{mas. \% титаната}}}{(2-x) \cdot A_r(\text{Na}) + x \cdot A_r(\text{H}) + 2 \cdot A_r(\text{Ti}) + 5 \cdot A_r(\text{O}) + 1 \cdot M_r(\text{H}_2\text{O})} + \frac{1 \cdot \text{mas. \% анатаса}}{1 \cdot A_r(\text{Ti}) + 2 \cdot A_r(\text{O})}} = \text{Na/Ti} \quad (4.3)$$

Према добијеним формулама титаната (табела 4.7), различита количина Na^+ замењена је H^+ што указују на делимичну замену [252] проузроковану третманом испирања хлороводоничном киселином. Ова делимична измена јона је уобичајена у слојевитим титанатима [93]. Варијације у другим радовима у односу Na/H се јављају због различитих поступака испирања и хидротермалних услова [253, 254, 255]. Како је у овом истраживању примењен исти поступак испирања за све узорке могло би се закључити да је степен инкорпорирања Na зависио од параметара хидротермалног третмана. Према добијеним формулама, титанат са најнижим садржајем Na је добијен најинтензивнијим третманом показујући да ово интензивирање доводи до слабијег везивања Na и отуда се Na лакше замењује током поступка испирања.

Пошто у литератури није пронађена детаљно решена структура титаната $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ритвелдовим поступком је утачњена структура добијеног једнофазног титаната $\text{HT-TiO}_{2-160,18}$ ($\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (слика 4.31) према структурном моделу Саи (од енгл. Tsai) и сарадника [59]. Профили пикова су описани псеудо-Фојктовом (од енгл. Pseudo-Voigt) функцијом, којом се иначе најчешће описују дифракциони пикови. У првој фази утачњавања, базна линија је моделована коришћењем линеарне интерполације између 33 одабране тачке, а у последњим циклусима коришћен је Фуријеов (од енгл. Fourier) начин филтрирања са величином прозора постављеним на 4000. Након профилног утачњавања прешло се на структурно. Међутим, због ниске кристаличности и структурне анизотропије утачњавање је било нестабилно што се очекивало за материјал у облику нанолистића. Да би се постигла конвергенција, изотропни параметри померања свих атома су фиксирани на $1,0 \text{ \AA}^2$, док окупација (табела 4.8) и координате H -атома нису утачњаване. У завршним циклусима, утачњено је укупно 18 параметара коришћењем 317 рефлексија које одговарају титанату.



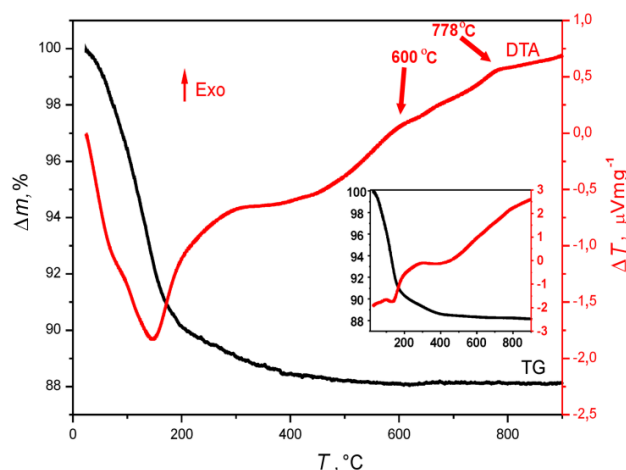
Слика 4.31. а) Ритвелдово утачњавање $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, б) јединична ћелија $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Табела 4.8. Структурни параметри добијени Ритвелдовим утачњавањем титаната $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
Просторна група: $Pm\bar{3}m$,					
$a = 18,16(7) \text{ \AA}$, $b = 3,754(7) \text{ \AA}$, $c = 2,99(1) \text{ \AA}$					
Атоми	Wyckoff положај	x	y	z	Нормализована окупација
Ti1	2i	0,214(3)	0	0	1
Ti2	2l	0,280(3)	0,5	0,5	1
O1	2i	0,116(6)	0	0	1
O2	2j	0,15(1)	0	0,5	1
O3	2k	0,226(7)	0,5	0	1
O4	2j	0,293(8)	0	0,5	1
O5	2k	0,35(1)	0,5	0	1
O6	2l	0,407(7)	0,5	0,5	1
Na1/H1	4w	0,07(1)	0	0,25	0,2/0,8
H2	4x	0,45	0,5	0,25	1

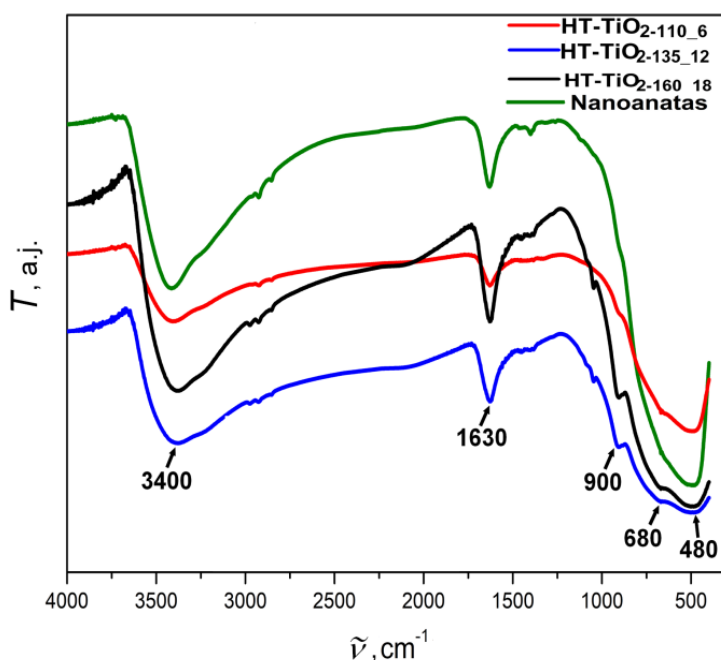
$R_{\text{wp}}=12,3 \%$ $R_{\text{p}}=7,54 \%$

TG- и DTA-криве једнофазног титаната $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представљене су на слици 4.32. Према TG анализи узорка НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$, укупни губитак масе до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ је $11,48 \text{ mas.}\%$ и може се поделити у два ступња (слика 4.32). Први се односи на губитак адсорбоване и кристалне воде све до $180 \text{ }^\circ\text{C}$ и износи $9,64 \text{ mas.}\%$, што је близу израчунатој количини воде у $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тј. $8,81 \text{ mas.}\%$. Ова мала разлика између експерименталних и израчунатих резултата показује количину адсорбоване воде. Други ступањ од 180 до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ се приписује дехидратацији интраслојевитих и интерслојевитих ОН-група [256]. Након дехидратације, два широка егзотермна пика на око 600 и $778 \text{ }^\circ\text{C}$ се могу приписати прелазима титанат \rightarrow анатас [249] и анатас \rightarrow рутил [248, 257–259], редом. TG/DTA анализе су поновљене три године касније да би се испитало старење материјала (слика 4.32, уметак). Добијене криве су скоро непромењене што показује да је синтетисан титанат потпуно стабилан. Мала разлика у почетној вредности на DTA-кривој је последица различите калибрације инструмента.



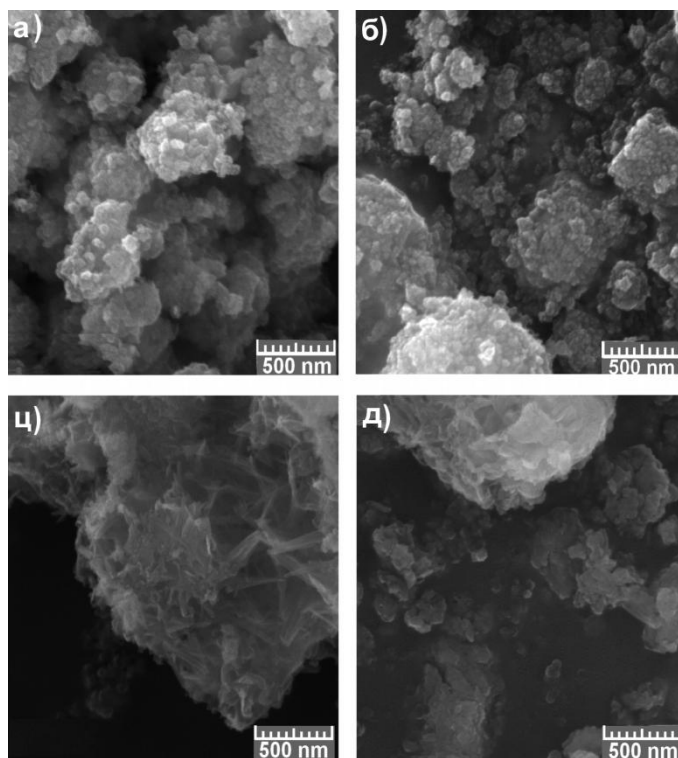
Слика 4.32. TG и DTA криве титаната НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$. Уметнута слика: TG/DTA криве након старења НТ- $\text{TiO}_{2-160_{18}}$.

Утицај услова хидротермалног третмана (T , t) на конверзију TiO_2 у базној средини праћен је и FTIR спектроскопијом за одабране узорке (слика 4.33). У свим узорцима уочено је постојање великог удела О–Н вибрације савијања на 1630 cm^{-1} и јаке О–Н вибрације истезања на 3400 cm^{-1} [258, 260]. Истакнути пик на око 900 cm^{-1} , типичан за титанатну структуру, приписује се вибрацијама истезања Ti-O веза из којих терминални атоми кисеоника интерагују са Na^+ -јонима и формирају терминалне Ti-O-Na везе [249, 258, 260]. Трака на око 680 cm^{-1} указује на вибрације мостовних атома кисеоника који су координирани са Na^+ -јонима, а пик око 480 cm^{-1} , присутан у свим спектрима, може се приписати Ti-O-Ti вибрацијама које потичу од међусобно повезаних октаедара [249]. Поређењем спектра почетног наноанатаса са хидротермално третираним узорцима уочава се његова сличност са спектром узорка НТ- TiO_2 -110_6 због одсуства пика на око 900 cm^{-1} . Структурна модификација и формирање титаната који су уочени прво XRPD анализом, могли су се и на овај начин потврдити с обзиром на то да интензитет овог пика постепено расте са интензивирањем хидротермалног третмана показујући највећи интензитет код узорка НТ- TiO_2 -160_18 због највећег садржаја титанатне фазе (табела 4.6) [260, 261].



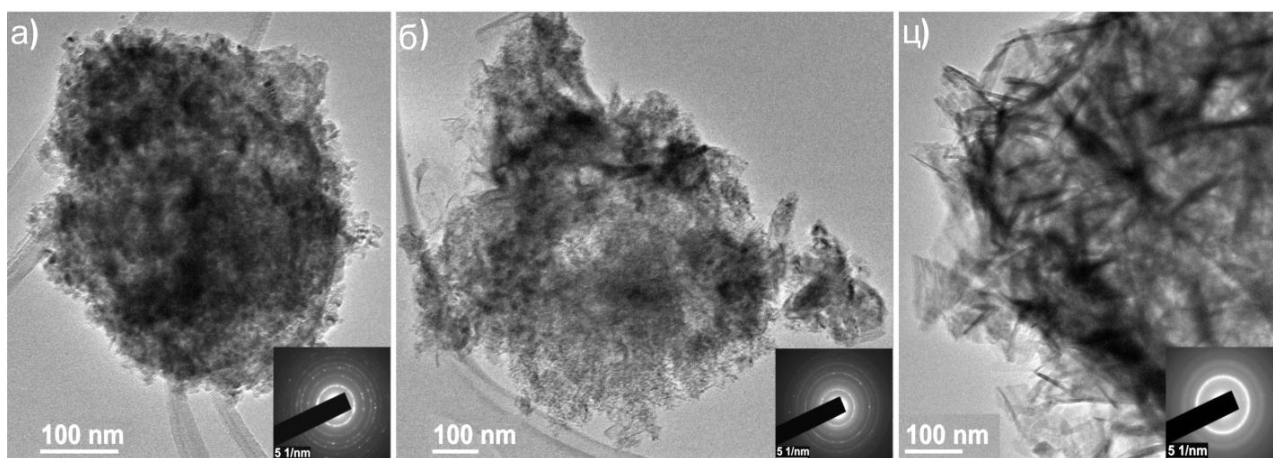
Слика 4.33. FTIR спектри наноанатаса и одабраних НТ- TiO_2 -160_18 узорака.

Морфологија почетног наноанатаса и одабраних хидротермално добијених узорака, НТ- TiO_2 -110_6, НТ- TiO_2 -135_12 и НТ- TiO_2 -160_18, анализирана је FESEM методом (слика 4.34). Почетни комерцијални наноанатас (слика 4.34.а) се састоји од приближно сферних честица сличних величина ($D < 25\text{ nm}$). Примећено је да у сваком узорку хидротермално модификованог анатаса, наночестице неправилног облика формирају агломерате који су различите величине до $1\text{ }\mu\text{m}$ (слика 4.34.б, ц, д) при чему је морфологија НТ- TiO_2 -110_6 најсличнија комерцијалном наноанатасу што је било очекивано с обзиром на то да овај узорак садржи 83 мас.% анатаса.



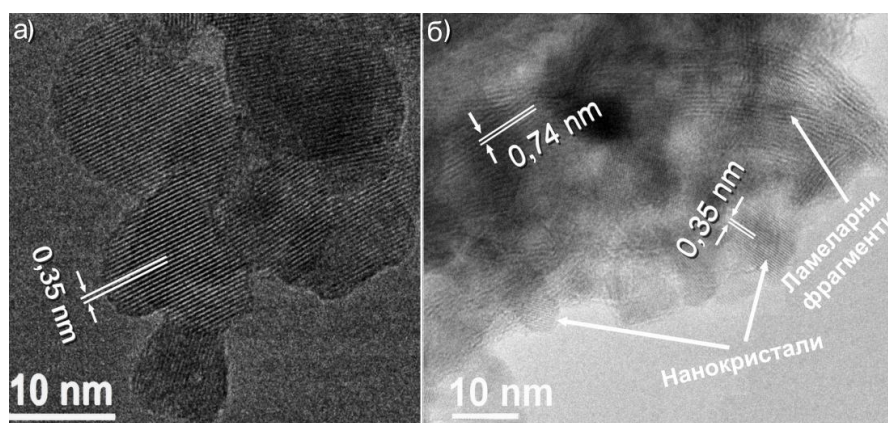
Слика 4.34. FESEM микрографије а) комерцијалног наноанатаса, б) $HT-TiO_2-110_6$,
 ц) $HT-TiO_2-135_{12}$ и д) $HT-TiO_2-160_{18}$.

Детаљнији увид у морфологију одабраних узорка добијен је ТЕМ анализом (слика 4.35). Потврђено је да су се честице приближно сферног облика задржале у узорку $HT-TiO_2-110_6$. На SAED (уметак са слике 4.35.а) су уочене дифракције које одговарају равнима (101), (004) и (200) анатаса према PDF картици бр. 84-1285. Код узорка $HT-TiO_2-135_{12}$ постаје видљиво присуство издужених облика, док код $HT-TiO_2-160_{18}$ ти облици су једино присутни, јер овај узорак садржи само титанатну фазу. SAED узорка $HT-TiO_2-135_{12}$ (уметак на слици 4.35.б) је потврдио присуство равни обе фазе, јер су се поред дифракције са равни (101), (004) и (200) анатаса јавиле и дифракције са равни (110) и (310) титаната (користећи теоријску картицу према моделу Саи и сарадника [59]). Ова анализа је такође потврдила да је $HT-TiO_2-160_{18}$ једнофазан, јер су уочене само дифракције које припадају титанатној фази (уметак на слици 4.35.ц).



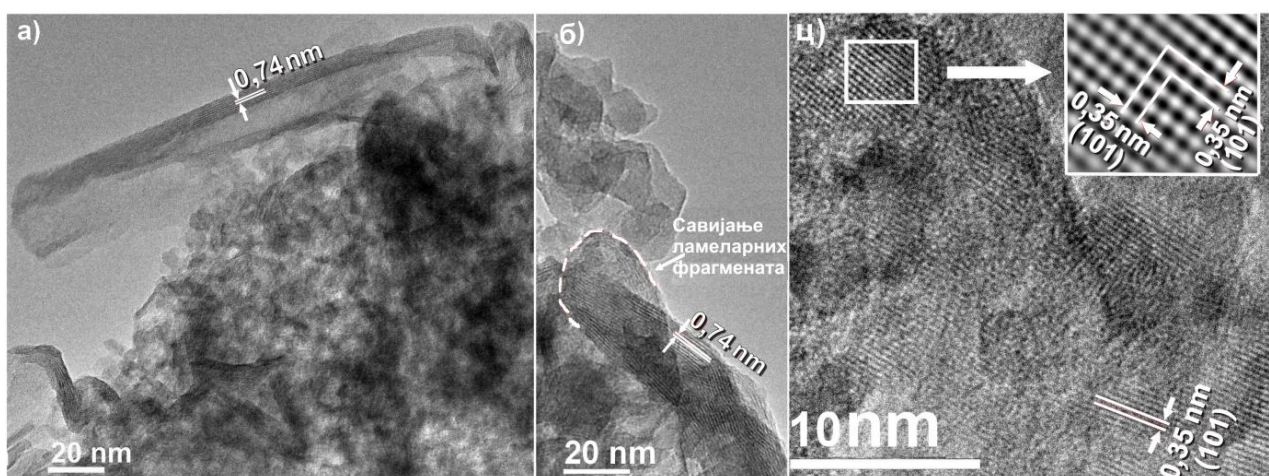
Слика 4.35. TEM и SAED одабраних $HT-TiO_2-T_t$ узорка: а) $HT-TiO_2-110_6$, б) $HT-TiO_2-135_{12}$ и
 ц) $HT-TiO_2-160_{18}$.

Морфологија титанатних листова је на крају разјашњена помоћу HRTEM. Сферне честице NT-TiO_{2-110,6} (слика 4.36) су просечне величине око 14 nm што је у складу са XRPD анализом (табела 4.6). Лако је уочено међураванско растојање од 0,35 nm што одговара (101) равни анатаса. Поред тога се види и почетак формирања ламеларне структуре тј. почетак стварања титаната, чиме је потврђено да и у овом узорку постоји одређени удео ове фазе (слика 4.36.б). Међутим, израчунато растојање између слојева од 0,74 nm је мање од теоријског (0,90 nm) [59] за раван (200) титаната H₂Ti₂O₅·H₂O. Уочена разлика је вероватно настала услед дехидратације изазване високим вакуумом коморе TEM и високом енергијом зрачења електронског снопа [262, 263].



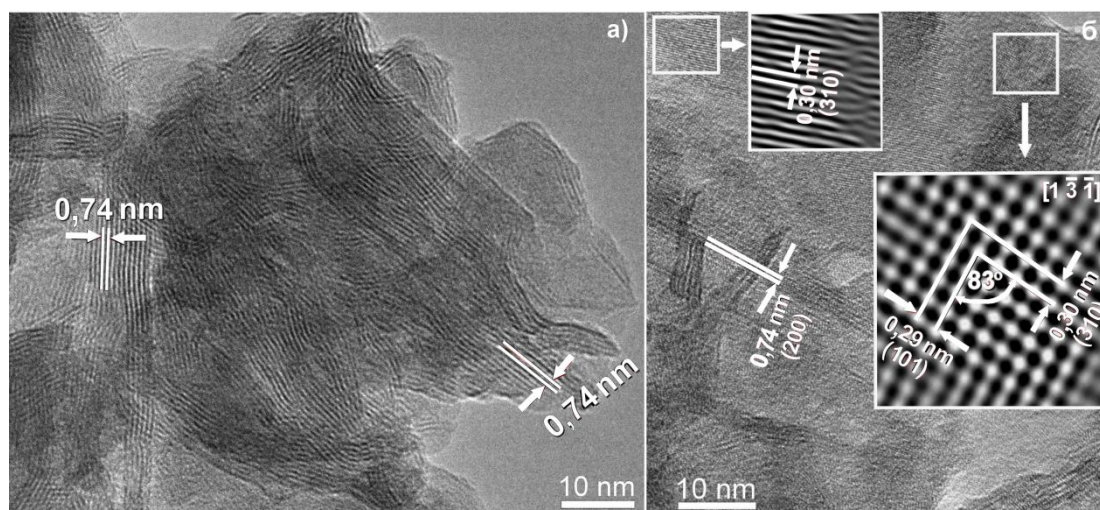
Слика 4.36. HRTEM микрографије узорка NT-TiO_{2-110,6}.

Удео ламеларних фрагмената у узорку NT-TiO_{2-135,12} је видљиво већи него у узорку NT-TiO_{2-110,6} (слика 4.37), али не преовлађује, што је и очекивано на основу фазног састава (табела 4.6). Измерене *d*-вредности од 0,35 (слика 4.37.ц) и 0,74 nm (слика 4.37.а и б), које одговарају (101) равни анатаса и (200) равни титаната, редом, потврђују присуство обе фазе. Иако, на први поглед издужена морфологија личи на наноцев (слика 4.37.а), ово је у ствари нанолист који је настао као резултат одвајања линеарних фрагмената, (-Ti-O-Ti-O)_x, са честице TiO₂. Ови линеарни фрагменти који су настали услед прекидања дужих Ti-O веза помоћу OH⁻ јона [58], вероватно су повезани заједно O⁻-Na⁺-O⁻ и O⁻-H⁺-O⁻ везама формирајући ламеларне листиће титаната. Савијање ових ламеларних фрагмената (слика 4.37.б) је изазвано разликом у концентрацији H⁺- или Na⁺-јона на различитим странама нанолиста и различитом ширином слојева [7, 49, 97]. Према литератури [49], даље кривљење и ролање нанолистића могу бити покретачка снага за формирање наноцеви.



Слика 4.37. HRTEM узорка NT-TiO_{2-135,12}: а) међураванско растојање (200) равни титанатног нанолиста, б) савијање ламеларних фрагмената и ц) међураванско растојање (101) равни анатаса.

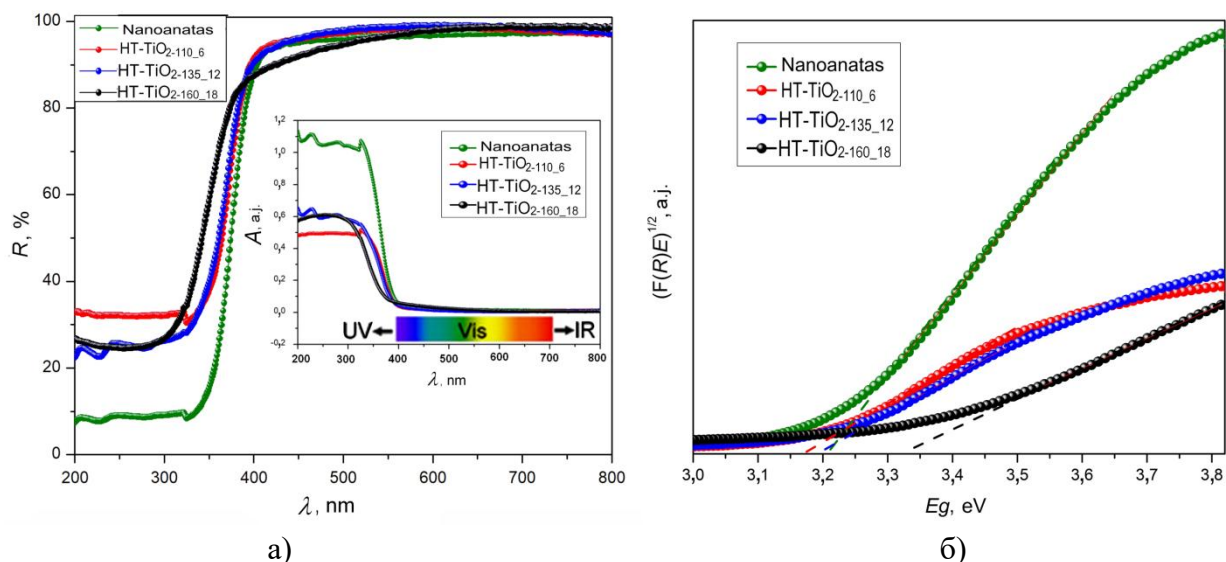
Агломерисане слојевите титанатне структуре са 2-D морфологијом нанолистића су доминантне у случају узорка НТ- $\text{TiO}_2\text{-160}_{18}$ (слика 4.35.ц и 4.38). HRTEM узорка НТ- $\text{TiO}_2\text{-160}_{18}$ показао је морфологију титаната у облику нанолистава (слика 4.38.а), који се криве и савијају, али ипак не прелазе у типичну нанотубуларну морфологију јер је за то вероватно потребан дужи хидротермални третман. Ово вијугање нанолистава може бити потврда гашења 301 и 501 рефлексија које су примећене код XRPD анализе узорка НТ- $\text{TiO}_2\text{-160}_{18}$ (слика 4.30.ц). Ако симулирамо теоријску картицу [59] у PowderCell програму, мењајући a -вредност са 18,03 на 14,8 Å да би вредност $d(200)$ износила 0,74, а не 0,90 nm, уочава се мали померај свих рефлексија са h различитим од 0 према нижим d вредностима. Другим речима, вредности $d(310)$ и $d(101)$ су се промениле са 0,32 и 0,30 на 0,30 и 0,29 nm, редом. Ово смањење међураванског растојања је уочено и на HRTEM слици (уметак на слици 4.38.б) и одговара (200), (310) и (101) равнима титаната [59]. Као што је већ споменуто раније, ово померање је последица дехидратације услед вакуумирања. Да би се потврдили ови резултати, мерен је угао између (310) и (101) (уметак на слици 4.38.б). Добијени угао $82,94^\circ$ одлично одговара израчунатом из симулиране теоријске картице $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [59] ($83,06^\circ$) што додатно потврђује претпостављену потпуну конверзију TiO_2 у слојевиту структуру титаната.



Слика 4.38. HRTEM микрографије титанатних нанолистића узорка НТ- $\text{TiO}_2\text{-160}_{18}$ показују њихову а) слојевиту природу (ламеларну структуру) и савијање танких слојева, б) смањење међураванског растојања (200), (310) и (101) равни.

Према литератури, формирање различитих издужених морфологија углавном зависи од концентрације NaOH, температуре и времена хидротермалног третмана, као и начина испирања. С обзиром на то да је у овом истраживању c_{NaOH} била иста при свим третманима, као и то да је поступак испирања био исти, показано је да само температура и време утичу на формирање нанолистава. Као што је споменуто у уводу, и даље се полемисхе око хемије ових издужених морфологија, будући да су негде означени као титанати [49, 259, 264], а негде као TiO_2 [92, 265, 266], те је резултатима у овој дисертацији потврђено да су добијене издужене морфологије титанати, а не TiO_2 .

На UV-Vis дифузионо-рефлексионим спектрима одабраних узорака може се уочити изражена апсорпција у UV области [252] (слика 4.39.а, уметак). Ови нанопрахови апсорбују светлост таласних дужина испод 400 nm. Примећен је померај према мањим таласним дужинама са порастом температуре хидротермалног третмана који је највише изражен код НТ- $\text{TiO}_2\text{-160}_{18}$ (слика 4.39). Овај ефекат потиче због присуства само титанатне фазе у овом узорку.



Слика 4.39. а) UV-Vis дифузиона рефлектанса и апсорпциони спектри, б) Таук график $(F(R)E)^{1/2}$ у функцији фотонске енергије, за индиректни прелаз анатаса и одабраних HT-TiO_{2-T,t} узорака.

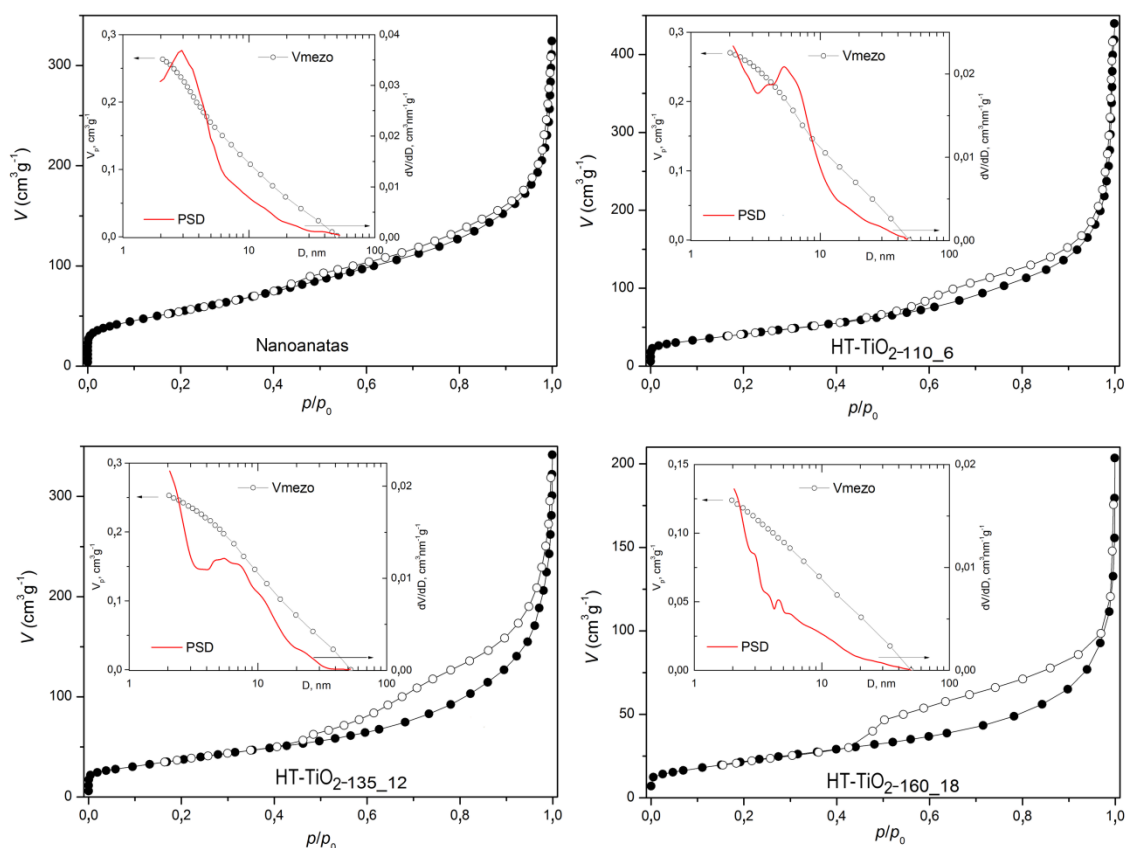
Вредности ширине забрањене зоне израчунате су Кубелка-Мунк трансформацијом и Таук линеаризацијом за дозвољене индиректне прелазе (слика 4.39.б). Када је присутан анатас у узорцима вредности ширине забрањене зоне су приближно једнаке, док је вредност E_g за једнофазни титанат већа (табела 4.9), што је у сагласности са тврдњом да су титанатни материјали полупроводници са широком забрањеном зоном од 3,3–3,9 eV [9,49] иако у неким истраживањима постоје и ниже вредности ширине забрањене зоне титаната у односу TiO₂ [267, 268].

Табела 4.9. Ширина забрањене зоне одабраних HT-TiO_{2-T,t} узорака.

Узорци	Nanoanatas	HT-TiO _{2-110_6}	HT-TiO _{2-135_12}	HT-TiO _{2-160_18}
E_g (eV)	3,20	3,18	3,19	3,31

Изотерме азота на -196 °C комерцијалног наноанатаса и хидротермално модификованих анатаса приказане су на слици 4.40. Мерења физисорпције азота су спроведена да би се појаснио утицај различитих услова хидротермалног третмана (температуре и времена) на текстуална својства почетног нанопраха као што су специфична површина, пречник најчесталијих пора и запремина пора. Расподеле величине пора приказани су на уметку слике 4.40, док су у табели 4.10. приказане вредности за пречник најчесталијих пора (D_p) које одговарају максимуму на кривој PSD. С обзиром на то да се више од 80 % запремине пора налази у мезопорозној области (табела 4.10), установљено је да је добијен титанат претежно мезопорозан материјал.

Изотерме (слика 4.40) почетног нанопраха и хидротермално третираних материјала се могу класификовати као неревверзибилне изотерме типа II (IIб или псеудо тип II) [208]. Све изотерме имају хистерезисну петљу типа H3 која се јавља код материјала који су састављени од меких агломерата са плочастим обликом честица међу којима преовлађују слабо уређене поре сличне пукотинама [208]. Иако су поре у мезопорозном опсегу (2–50 nm) код свих узорака (слика 4.40, уметак), очигледна је разлика у њиховој расподели величине. Док почетни узорак има оштар максимум пречника до око 2,9 nm, последица хидротермалног третмана је ширење и померање максимума PSD ка већим вредностима.



Слика 4.40. Изотерме физисорпције азота комерцијалног наноанатаса и хидротермално модификованих наноанатаса ($\text{HT-TiO}_2\text{-}_{110_6}$, $\text{HT-TiO}_2\text{-}_{135_12}$, $\text{HT-TiO}_2\text{-}_{160_18}$) на -196°C . Обојени симболи представљају адсорпцију, а безбојни представљају десорпцију; Уметак: расподела величине мезопора израчуната коришћењем адсорпционог огранка изотерми [269].

Опет, највеће промене се уочавају код узорак добијених током најинтезивнијих услова синтезе, са једва приметним постојањем PSD максимума. Ове промене су повезане са знатним падом S_{BET} и V_{meso} узорак, посебно за узорак $\text{HT-TiO}_2\text{-}_{160_18}$ (табела 4.10) који има око 2,4 пута мању специфичну површину и запремину пора у односу на комерцијални анатас. Иако је могуће да се ове промене могу десити због делимичног блокирања мезопора, највероватније је да се тај ефекат постиже као последица формирања титаната.

Табела 4.10. Порозна својства одабраних узорак $\text{HT-TiO}_2\text{-}_{T-1}$ и комерцијалног наноанатаса: специфична површина (S_{BET}), запремина мезо и микро пора (V_{meso} и V_{mic} , редом), и пречник најучесталијих пора (D_p).

Узорак	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{meso} (cm^3g^{-1})	V_{mic} (cm^3g^{-1})	D_p (nm)
Nanoanatase	202	0,264 (80 %)	0,064	2,9
$\text{HT-TiO}_2\text{-}_{110_6}$	154	0,270 (85 %)	0,047	5,2
$\text{HT-TiO}_2\text{-}_{135_12}$	140	0,253 (85 %)	0,044	5,5
$\text{HT-TiO}_2\text{-}_{160_18}$	82,8	0,124 (82 %)	0,026	4,6

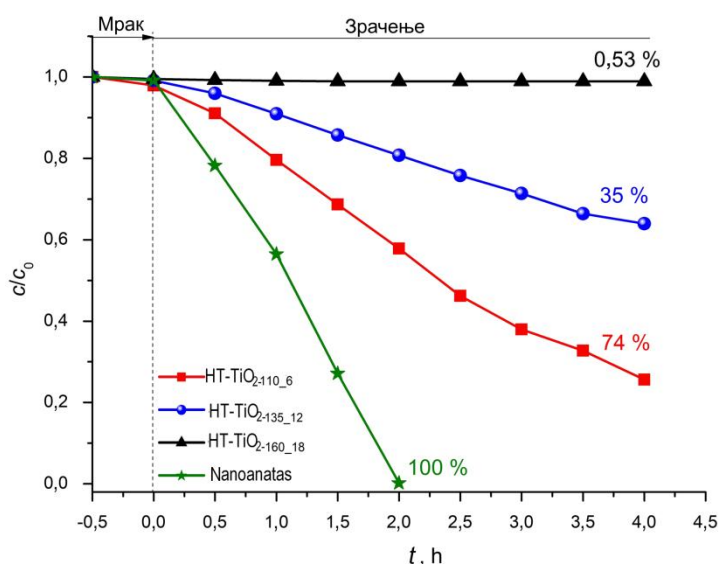
Најчешћа грешка која се може наћи у литератури је погрешно тумачење изотерме тип Пб као типа IV. Приметно је да су изотерме добијених материјала сличне изотермама које су у раду приказали Мозија (од енгл. Mozia) и сарадници [264], који одговарају титанатним

наноцевима (доказане ТЕМ микрографијом). Једина разлика у изотермама у њиховом случају је присутност ограничавајуће адсорпције у области високог притиска, због чега су их Мозиа и сарадници тачно класификовали као тип IV. Ово може довести до могућности употребе N_2 физисорпције као средства за процену типа титаната. Тамо где је процес добијања титанатних наноцеви успешан, изотерма би била тип IV, а ако наноцевчице не постоје, изотерма би била тип IIб.

4.2.1.2. Фотокаталитичка својства

Претходни радови везани за употребу титаната за фотодеградацију неких боја показују контрадикторне резултате. Неки истраживачи инсистирају на томе да титанати ефикасно фотодеградирају органске загађујуће материје с тим да њихова ниска кристалиничност и присуство Na^+ смањује активност [49, 252, 270], док су други закључили да су ови материјали инертни при фотокаталитичким реакцијама [49]. У циљу провере фотокаталитичких својстава титаната добијених у овој дисертацији, праћена је разградња боје RO16 помоћу НТ- TiO_2 - $_{110_6}$ (83 % анатас + 17 % $Na_{1,1}H_{0,9}Ti_2O_5 \cdot H_2O$), НТ- TiO_2 - $_{135_12}$ (54 % анатас + 46 % $Na_{0,7}H_{1,3}Ti_2O_5 \cdot H_2O$) и НТ- TiO_2 - $_{160_18}$ (100 % $Na_{0,4}H_{1,6}Ti_2O_5 \cdot H_2O$). Литературни подаци о разградњи ове боје титанатима не постоје.

Адсорпциона моћ испитиваних узорка и фотодеградација RO16 приказана је на слици 4.41. У поглављу 4.1.2. код узорка S-Ag/ZnO је показано да адсорпција боје RO16 зависи од величине пора и била је задовољавајућа услед већих димезија пора (табела 4.3). Међутим, адсорпција ове боје помоћу прахова НТ- TiO_2 - $_{T_T}$ и наноанатаса је занемарљива (слика 4.41) као последица малог пречника пора (табела 4.10). Осим тога, новија истраживања показују да су титанати негативно наелектрисани [270], што може бити додатни разлог зашто није дошло до електростатичког привлачења између негативно наелектрисаних јона анјонске боје и негативно наелектрисане површине титаната. Површина честица наноанатаса је такође негативно наелектрисана у испитиваном раствору боје при рН-вредности (рН = 6,7) већој од изоелектричне тачке комерцијалног наноанатаса (рН_{zpc} = 5,5) [165], што и у том случају спречава успостављање контакта између загађујуће материје и катализатора.



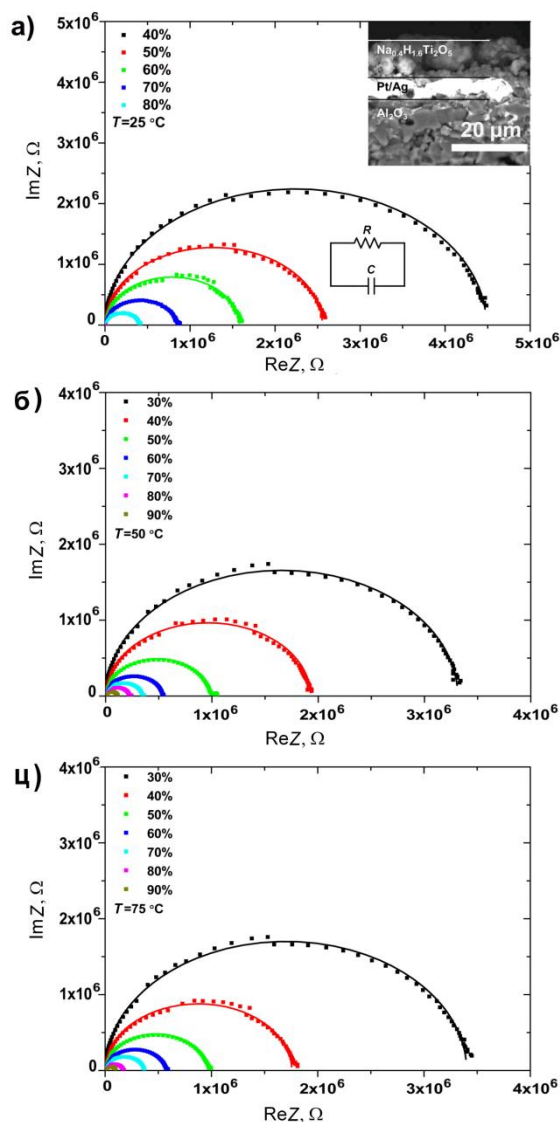
Слика 4.41. Брзина фотодеградације боје RO16 у воденим суспензијама одабраних узорка НТ- TiO_2 - $_{T_T}$ и комерцијалног TiO_2 .

Фотокаталитички експерименти су показали да се са повећањем садржаја титанатне фазе $Na_{2-x}H_xTi_2O_5 \cdot H_2O$ смањује фотокаталитичка активност добијених материјала. На пример, узорак НТ- TiO_2 - $_{110_6}$ за 4 сата обезбоји 74 % боје RO16, НТ- TiO_2 - $_{135_12}$ разгради 35 %, а наноанатас 100 %.

док $\text{HT-TiO}_2\text{-}_{160-18}$ разгради само 0,53 % iste боје у истом временском интервалу. Ови резултати показују да је добијени једнофазан титанат $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ неактивна фаза за разградњу анијонске боје RO16, вероватно због његове ниске кристалиничности, већег енергетског процепа, мање специфичне површине и запремине пора у поређењу са наноанатасом. С обзиром на то да се добијени титанат $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ показао као потпуно инертан при фотокаталитичким реакцијама, стога је употребљен за прављење филма који је даље тестиран као потенцијални сензор влаге што би могла бити његова замена примена.

4.2.1.3. Добијени титанат као сензор влаге

Познато је да је површина титаната хидрофилне природе те се титанати могу користити у сензорима влаге [9]. У ту сврху, по први пут је тестиран сензор фабрикован од титаната $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$. Електрохемијска импеданса сензора од $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ мерена је на три радне температуре (25, 50, 75 °C) и релативној влажности у распону од 30–90 %. Одговарајући Најквистови дијаграми су приказани на слици 4.42. Вредности отпорности и капацитивности добијене утачавањем EIS резултата дате су у табели 4.11.

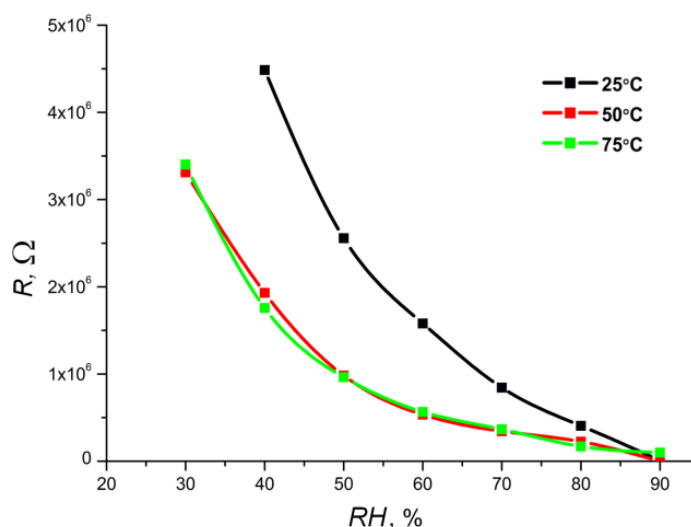


Слика 4.42. Најквистови дијаграми сензора фабрикованог од $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ на различитим температурама а) 25, б) 50 и ц) 75 °C. Измерени спектри су означени симболима, док су фитоване вредности исцртане линијом; Уметак: SEM микрографија сензора од $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ и предложено еквивалентно електрично коло су приказани на слици 4.42.а.

Као што се може видети по Најквистовим дијаграмима (слика 4.42) и вредностима R и C добијених SEI анализом (табела 4.11) утицај влаге је значајан (слика 4.43). Ово се може објаснити физичко-хемијским процесима који се дешавају када је површина титаната $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у контакту са водом.

Табела 4.11. Вредности отпорности и капацитивности сензора направљеног од $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$T, ^\circ\text{C}$	Влажност, %	$R \cdot 10^{-6}, \text{M}\Omega$	$C \cdot 10^{11}, \text{F}$
25	40	4,4849	4,9763
	50	2,5566	4,9419
	60	1,5792	5,1136
	70	0,8428	5,1659
	80	0,4053	5,1772
	90	0,0086	5,2815
50	30	0,3312	4,8878
	40	0,1929	4,5394
	50	0,9819	5,295
	60	0,53365	5,1458
	70	0,3437	5,1632
	80	0,2244	5,2077
	90	0,00000086	5,2327
75	30	3,4011	4,9118
	40	1,7565	4,4932
	50	9,6346	5,1698
	60	0,5641	5,207
	70	0,3659	5,2149
	80	0,1689	5,2668
	90	0,0991	5,3341

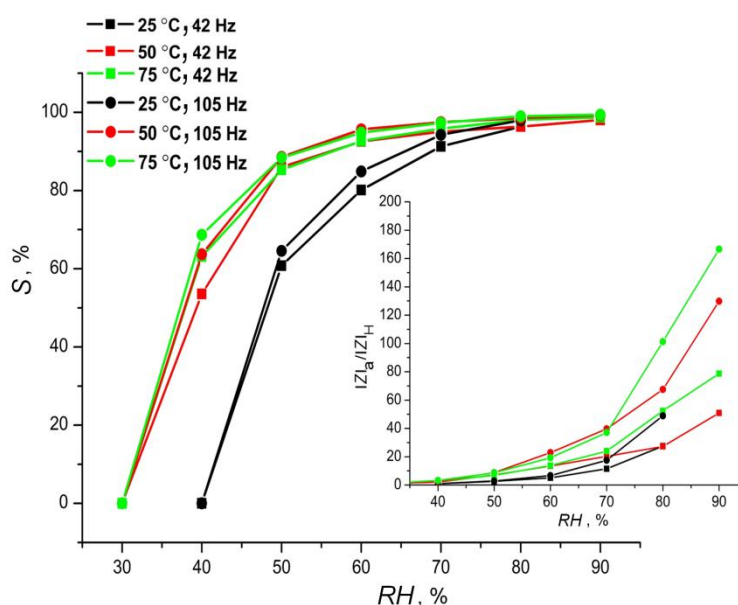


Слика 4.43. Отпорност сензора добијеног од $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у функцији од влажности за три радне температуре.

Израчуната је осетљивост добијеног титанатног сензора према једначини:

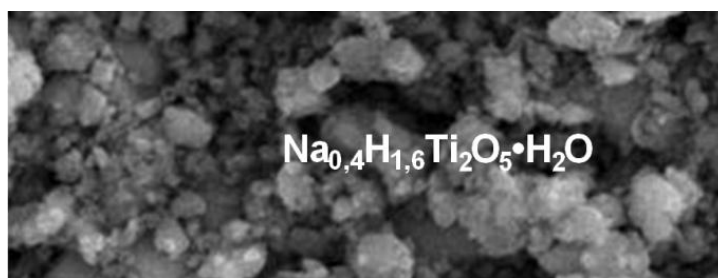
$$S = \frac{|Z|_{LH} - |Z|_H}{|Z|_{LH}} \times 100 \quad (4.4)$$

где је $|Z|_{LH}$ импеданса измерена на најнижој испитаној вредности релативне влажности и $|Z|_H$ је импеданса која се мери за различите вредности релативне влажности у комори [211]. Одговарајући дијаграми приказани су на слици 4.44. Лако се може приметити да се осетљивост сензора $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значајно повећава у односу на релативну влажност. Шта више, повећање радне температуре и коришћене фреквенције позитивно утичу на осетљивост синтетисаног сензора. Поред тога, представљен је одговор сензора (слика 4.44, уметак) као однос између почетне импедансе, забележене за највећу вредност релативне влажности, и импедансе забележене за одређену влажност, илуструјући горе описано понашање сензора на већој релативној влажности и последично ниској импеданси.



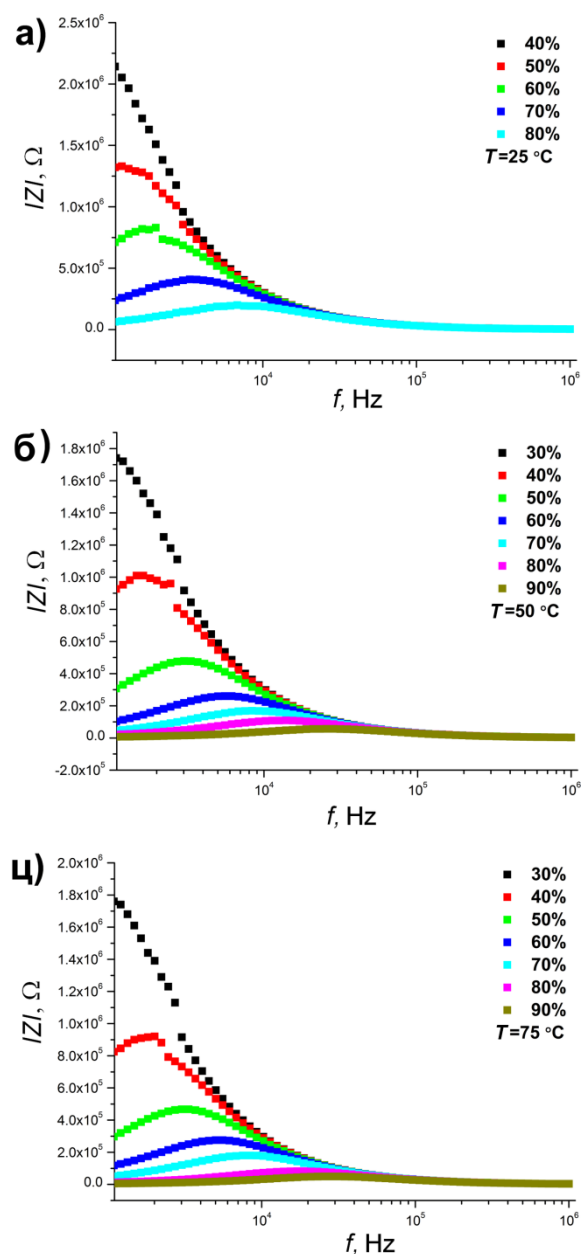
Слика 4.44. Осетљивост сензора од $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Уметак: одговор сензора израчунат као однос између почетне импедансе и импедансе на одговарајућој влажној на 42 и 105 Hz.

Микроскопска анализа титанатног дебелог филма (слика 4.45) показала је његову порозну структуру, јер су се поре формирале између агломерата. Интеракција титаната $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ са молекулима воде (влаге) може се описати пре свега помоћу два основна процеса: хемисорпције и физисорпције о чему је било речи у теоријском делу у поглављу 2.5. У средини са малом вредношћу релативне влажности када се формира једнослојни хемисорбовани слој хидроксида потребна је велика енергија за прелазак протона између хидроксилних група, тако да је мерена импеданса била велика. Даљим повећавањем



Слика 4.45. SEM микрографија титанатног филма.

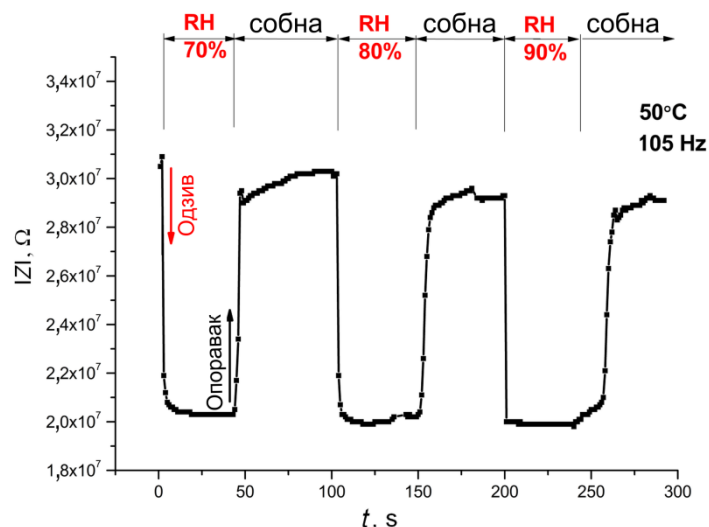
влажности након формирања првог физисорбованог слоја, формира се други физисорбован слој и повећава се покретљивост молекула воде што доводи до значајног смањења отпорности [193, 194]. У условима високе влажности потребно је мало енергије за прелазак протона и тада течна вода почиње да се кондензује у порозну структуру према Келвиновом закону [193, 211]. На пример у овом случају, измерена вредност укупне импедансе на 105 Hz и 25 °C се смањи 49 пута са повећањем релативне влажности са 40 на 80 % (слика 4.44, уметак). Уз то, са повећањем температуре од 25 до 50 °C (слика 4.46), укупна импеданса се смањује са 321 до 82 kΩ, на 42 Hz за RH = 40 %, због повећања броја носиоца наелектрисања сензорног материјала и H₃O⁺ [271].



Слика 4.46. Промена укупне импедансе са фреквенцијом на различитим температурама: а) 25 °C, б) 50 °C, ц) 75 °C, у односу на релативну влажност у комори за сензор направљен од $Na_{0,4}H_{1,6}Ti_2O_5 \cdot H_2O$.

На крају је испитано време одзива и време опоравка титанатног сензора у високотемпературној влажности и собним условима (слика 4.47). У свим посматраним

случајевима, време одзива је веома кратко, приближно 3 s. Што се тиче времена опоравка, оно зависи од садржаја влаге којој је сензор изложен пре уклањања из климатске коморе. Измерене вредности су 6, 9 и 15 s при уклањању сензора из коморе са 70, 80 и 90 % RH, редом. Добијена времена одзива и опоравка су врло обећавајућа са аспекта потенцијалне комерцијализације предложеног сензора јер су приближна наноструктурном ZnO и TiO₂ [193] и доста боља од конвенционалних сензора влаге [193, 194, 272]. Тако на пример, време одзива ZrO₂ је 130 s [271], Al₂O₃ 188 s, угљеничних наноцеви 45 s, силицијумских наножица 132 s [272]. Време одзива добијеног титанатног сензора је за 11–47 s краће и у односу на времена одзива композита на бази оксида метала и 1–4 s краће у односу на титанате са 1-D морфологијом као што су Na₂Ti₃O₇, CdTiO₃ и BaTiO₃ који се такође последњих година користе за фабриковање сензора влаге [193].



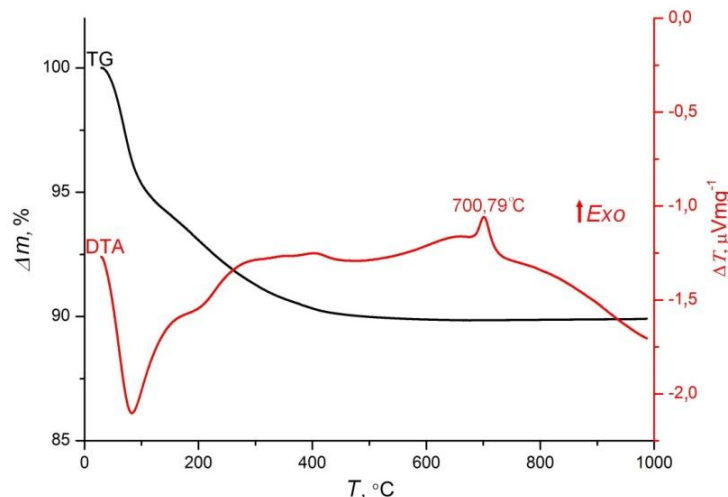
Слика 4.47. Времена одзива и опоравка предложеног сензора направљеног од $Na_{0,4}H_{1,6}Ti_2O_5 \cdot H_2O$.

4.2.2. Хидротермална синтеза TiO₂ из титан(IV)-бутоксида

Пошто хидротермалним третманом комерцијалног TiO₂ није добијен анатас добрих фотокаталитичких својстава, синтеза TiO₂ из титан(IV)-бутоксида је имала за циљ синтезу једнофазног анатаса који ће показати задовољавајуће фотокаталитичке карактеристике. Ово је битно јер би се синтезом таквог материјала, отворила могућност за синтезу нанокompозита. О њиховој важности је било речи у поглављу 2.3.5. и биће речи у поглављу 4.4. Показало се да титанати настају у концентрованим базним срединама и на повишеним температурама, а да наночестице једнофазног TiO₂ настају хидротермалном синтезом из титан(IV)-алкоксида у слабо базном раствору на ниским температурама (поглавље 2.2.2). Да би се избегло настајање титаната, а циљано добио једнофазни TiO₂, хидротермална синтеза је вршена под благим условима тј. на ниској температури и у неутралној средини уз помоћ титан(IV)-бутоксида који је релативно јефтин, једноставан за рад и погодан за добијање фотокаталитички активних наночестица анатаса [76, 77].

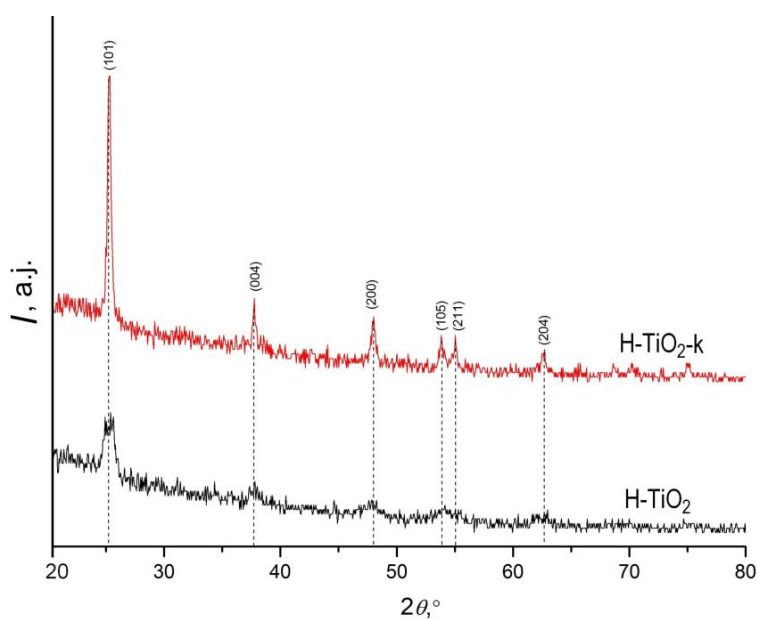
С обзиром на то да је при овој синтези постојала могућност да застане непрореаговани титан(IV)-бутоксид, најпре је проверено на којој температури је потребно калцинисати узорак. У ту сврху је коришћена TG/DTA (слика 4.48). За оптималну температуру калцинације узима се она после које се на TG-кривој не уочава промена масе, а то говори да је дошло до потпуног испаравања влаге и разградње заосталих трагова органске фазе. Паралелно се анализира и DTA-крива на којој се мора уочити пик који одговара фазном

прелазу. Анализирајући добијену TG-криву може се закључити да маса постаје константна на ~ 450 °C, док се на DTA-кривој уочава егзотермни пик са максимумом на око 700 °C. У теоријском делу је поменуто да анатас прелази у рутил на вишим температурама [44, 45], тако да овај пик може одговарати управо овом фазном прелазу. Зато је за температуру калцинације узето 500 °C да би се избегао овај прелаз и да би се уклониле заостале нечистоће, а да уједно величина кристалита не порасте превише.



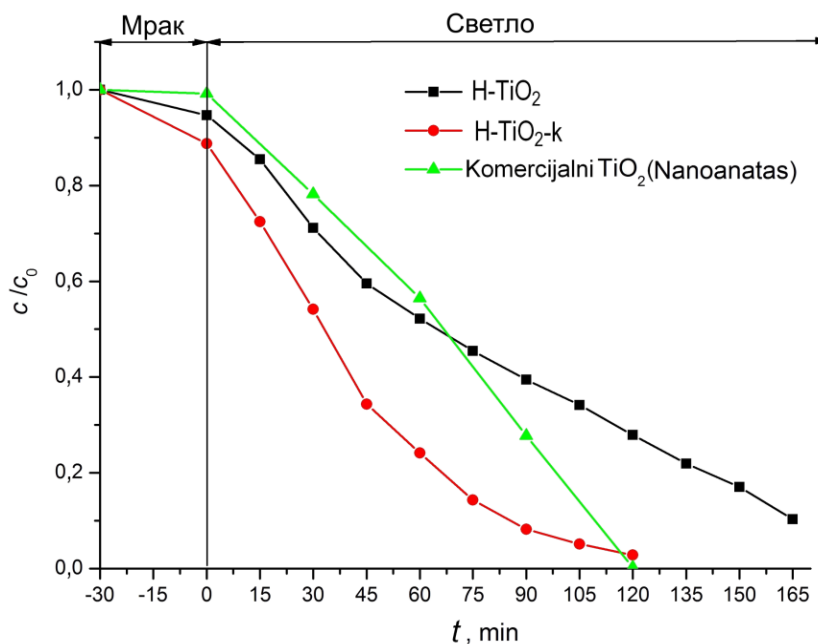
Слика 4.48. TG- и DTA-криве некалцинисаног TiO_2 добијеног из титан-бутоксида (H-TiO_2).

Дифрактограми некалцинисаног (H-TiO_2) и калцинисаног праха ($\text{H-TiO}_2\text{-k}$) приказани су на слици 4.49. Након хидротермалног третмана појавио се недовољно искристалисали анатас на шта указује широк пик на око $25,3^\circ 2\theta$. Након калцинације на 500 °C рефлексије анатаса (PDF картица бр. 84-1285, тетрагонална структура, просторна гупа $I4_1/amd$) се јасније уочавају, што значи да је узорак $\text{H-TiO}_2\text{-k}$ боље искристалисао. Није било могуће израчунати просечну величину кристалита и параметре јединичне ћелије за некалцинсан TiO_2 , док просечна величина кристалита за калцинисан TiO_2 износи 29(2) nm, а параметри и запремина јединичне ћелије: $a = 3,7897(2)$, $c = 9,5330(8)$ Å и $V = 136,91(2)$ Å³, што је у сагласности са параметрима датим на PDF картици бр. 84-1285.



Слика 4.49. Дифрактограми некалцинисаног (H-TiO_2) и калцинисаног TiO_2 ($\text{H-TiO}_2\text{-k}$).

Фотокаталитичка ефикасност (слика 4.50) добијених узорака испитана је на боји RO16 и упоређена са комерцијалним TiO_2 . Адсорпциона моћ калцинисаног TiO_2 је већа од некалцинисаног узорка јер заостале нечистоће очигледно блокирају активна места фотокатализатора. У овом случају се показало да је калцинација хидротермално синтетисаног узорка пожељна. Калцинисан TiO_2 разгради боју RO16 за приближно исто време као и комерцијални TiO_2 нанопрах, тј. након 2 h зрачења (слика 4.50), док некалцинисан TiO_2 разгради за 3 h. Може се рећи да је уз добро одабрану температуру калцинације произведен ефикасан фотокатализатор са оптималном кристаличношћу и величином кристалита. Тиме је потврђено да кристални материјали показују већу фотокаталитичку активност од аморфних (видети поглавље 2.3), што се може приписати њиховој уређеној структури тј. одсуству дефеката и микронапрезања. Из ових разлога, калцинација на $500\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 1 h узета је у разматрање приликом хидротермалне синтезе нанокompозита TiO_2/ZnO о чему ће даље бити речи.



Слика 4.50. Уклањање боје RO16 у воденим суспензијама синтетисаних нанопрхова TiO_2 и комерцијалног TiO_2 .

Анализирајући материјале на бази TiO_2 добијене у овој дисертацији, треба истаћи да хидротермалним третманом комерцијалног анатаса настају титанати који смањују фотокаталитичку активност добијених материјала приликом разградње боје RO16. Ипак, једнофазни титанат $\text{Na}_{0,4}\text{H}_{1,6}\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ се може искористити за производњу сензора за детекцију влаге. С друге стране, једнофазни TiO_2 синтетисан хидротермалном методом (H-TiO₂-k) је ефикасан за разградњу боје RO16, приближно исте фотокаталитичке активности као комерцијални наноанатас и као немодификовани ZnO синтетисани солвотермалном и преципитационом методом. Зато је исти поступак хидротермалне синтезе примењен и за добијање нанокompозита TiO_2/ZnO (поглавље 4.4.2).

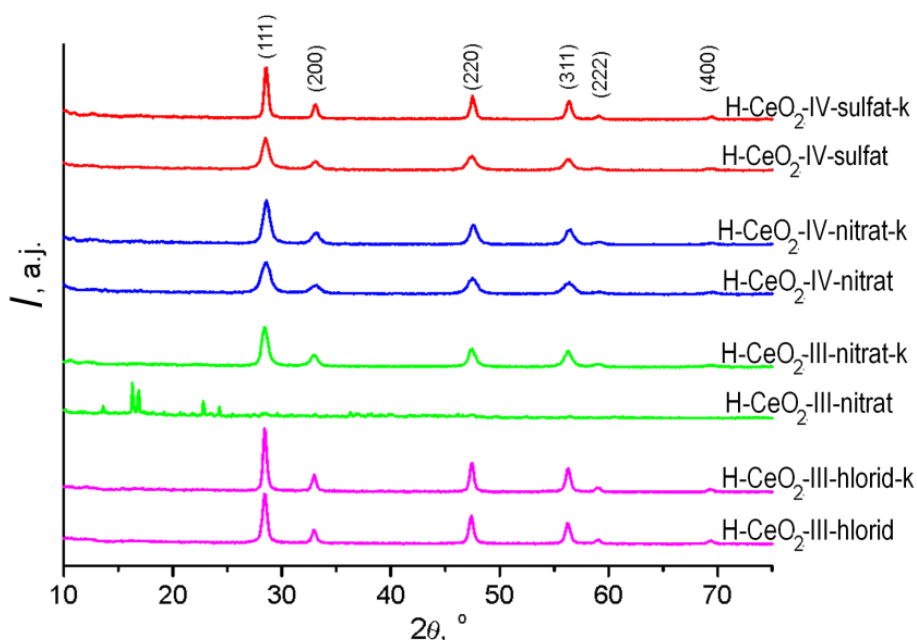
4.3. Нанопрхови CeO_2 добијени хидротермалном методом

CeO_2 је јако перспективан материјал због своје ниске цене и добрих својстава о којима је било речи у теоријском делу. Оптимална текстурална и фотокаталитичка својства CeO_2 углавном се јављају код малих честица ($< 10\text{ nm}$) [62, 79, 273]. Због тога се и даље истражују

методе за добијање монодисперзних честица са малим степеном агломерације. Хидротермална метода је изабрана као погодна синтеза за добијање нанопрахова CeO_2 . Као што је детаљно описано у поглављу 3.1.4, за хидротермалну синтезу CeO_2 у овој дисертацији, коришћене су две церијум(III)-соли, тј. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и две церијум(IV)-соли, тј. $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, редом (слика 3.3). Оскудна литература о адсорпционој моћи и фотокаталитичким својствима CeO_2 приликом уклањања боја показала је да он може да се користи као материјал за уклањање боја из воде [15,151]. Та чињеница подстакла је да се током израде ове дисертације синтезом CeO_2 из различитих прекурсора уради оптимизација његове микроструктуре у циљу побољшања адсорпционих и фотокаталитичких својстава наноматеријала на бази CeO_2 . У ту сврху, испитан је утицај различитих прекурсора на величину и морфологију производа добијених хидротермалном методом под истим експерименталним условима, а потом и на адсорпциону и фотокаталитичку активност добијених CeO_2 при уклањању боје RO16.

4.3.1. Структурна, морфолошка и спектрална својства

Дифрактограми добијених узорака пре и после жарења су представљени на слици 4.51. Са изузетком H-CeO_2 -III-nitrat, све рефлексије се могу приписати флуоритској кубној структури CeO_2 (PDF 65-2975, $a = 5,411 \text{ \AA}$, просторна група $Fm\bar{3}m$). У случају узорка H-CeO_2 -III-nitrat, није било могуће идентификовати производ јер се добијене рефлексије нису могле приписати ни једном једињењу које садржи церијум или оксалат-јоне. Сличан проблем са идентификовањем су имали Женг и сарадници [274] при хидротермалној синтези CeO_2 који су индицирањем добијеног дифрактограма утврдили да је настала смеша кристалохидрата церијум(III)-оксалата са различитим садржајима кристалне воде. ТГ анализом је израчунато да је просечан садржај воде био 2,6 молекула воде по формулској јединици церијум(III)-оксалата. Накнадном калцинацијом добијен је CeO_2 .



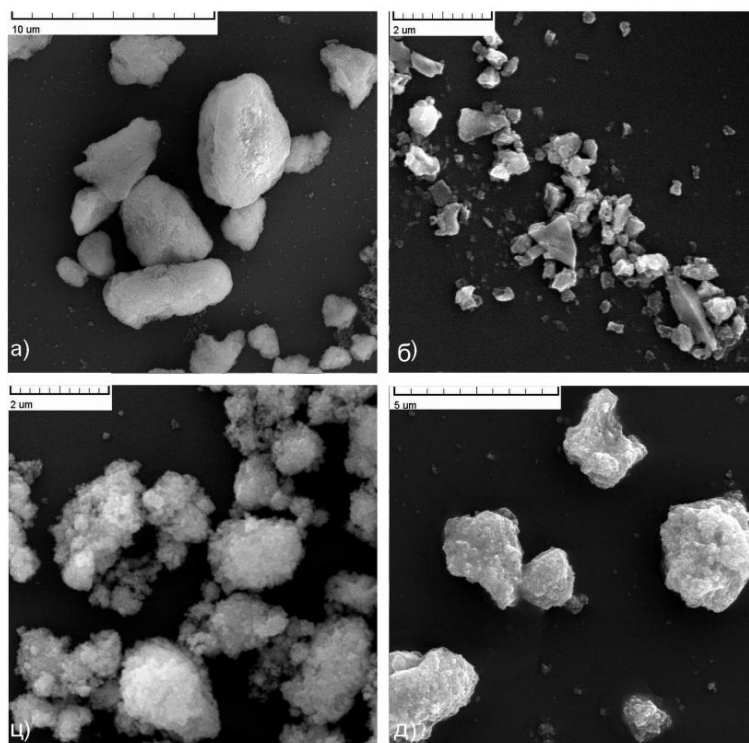
Слика 4.51. Дифрактограми добијених узорака пре (H-CeO_2) и после калцинације (H-CeO_2 -k): H-CeO_2 -III-hlorid, H-CeO_2 -III-hlorid-k; H-CeO_2 -III-nitrat, H-CeO_2 -III-nitrat-k; H-CeO_2 -IV-nitrat, H-CeO_2 -IV-nitrat-k; H-CeO_2 -IV-sulfat, H-CeO_2 -IV-sulfat-k. Ознаке узорака су уведене на слици 3.3.

Величина кристалита (табела 4.12) израчуната помоћу Шерерове формуле и Вилијамсон-Холове методе је у сагласности са изгледом дифрактограма на којима се уочава да су пикови за калцинисане узорке оштрији и ужи, што указује на повећање кристаличности. Вредности одређене овим два метода су сличне, осим за узорке припремљене из прекурсора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (H-CeO₂-IV-sulfat, H-CeO₂-IV-sulfat-k) који имају највеће микронапрезање. У поређењу са осталим узорцима, ови прахови вероватно садрже веће концентрације дефеката. Најмања величина кристалита је израчуната за прахове добијене из воденог раствора нитрата, а посебно за узорак H-CeO₂-IV-nitrat-k (табела 4.12). То може бити последица употребе површински активне супстанце током његове синтезе, као што је примећено у неким ранијим истраживањима [104, 105]. Примећена је занемарљива разлика у израчунатим параметрима јединичне ћелије свих припремљених узорака независно од врсте прекурсора.

Табела 4.12. Параметри јединичне ћелије, просечна величина кристалита и микронапрезање добијени помоћу Шерерове формуле и V-H методе.

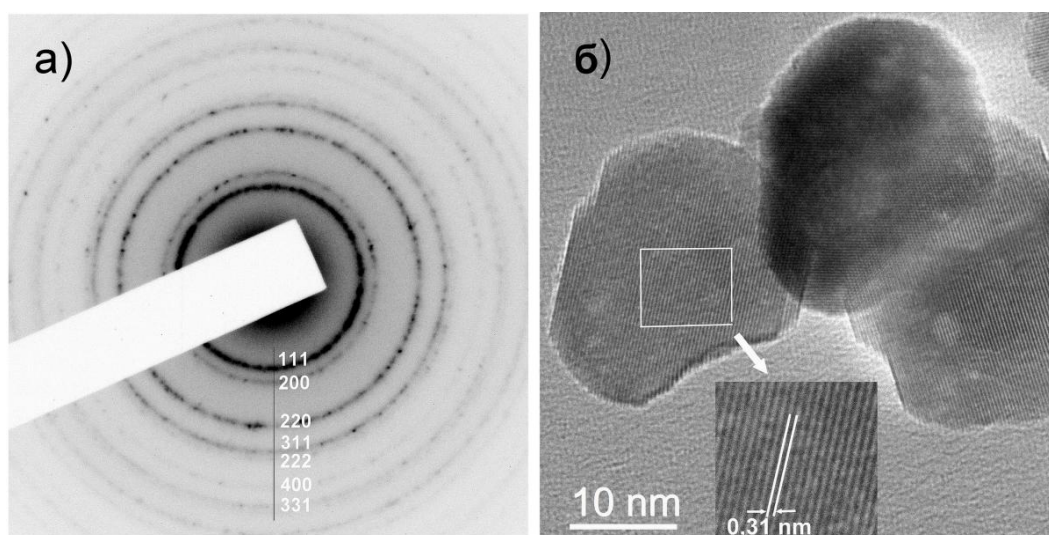
Назив узорка	Параметри јединичне	Шерерова	V-H формула	
	ћелије a (Å)	формула D (nm)	D (nm)	Напрезање (%)
<i>H-CeO₂-III-hlorid</i>	$a = 5,4192(1)$	20,3(3)	20,6(9)	0,01(2)
<i>H-CeO₂-III-hlorid-k</i>	$a = 5,4224(1)$	26,0(7)	27,5(3)	0,02(4)
<i>H-CeO₂-III-nitrat</i>	–	–	–	–
<i>H-CeO₂-III-nitrat-k</i>	$a = 5,4129(2)$	13,6(2)	13,8(9)	0,01(5)
<i>H-CeO₂-IV-nitrat</i>	$a = 5,4144 (1)$	8,6(2)	9,6(7)	0,12(8)
<i>H-CeO₂-IV-nitrat-k</i>	$a = 5,4094(1)$	11,6(2)	13,0(7)	0,09(4)
<i>H-CeO₂-IV-sulfat</i>	$a = 5,4231(2)$	11,2(2)	15,3(1)	0,26(6)
<i>H-CeO₂-IV-sulfat-k</i>	$a = 5,4120(1)$	20,6(4)	29,1(3)	0,16(3)

SEM микрографије за узорке након калцинације приказане су на слици 4.52. Сви узорци се састоје од неправилних честица које граде агломерате различитих димензија. Величина агломерата варира од 2 до 8 μm за H-CeO₂-III-hlorid-k и од 1 до 4 μm за H-CeO₂-IV-sulfat-k (слике 4.52.a и 4.52.d), а за узорке H-CeO₂-III-nitrat-k и H-CeO₂-IV-nitrat-k је мања од 3 μm (слике 4.52.b и 4.52.c). Може се уочити да узорак H-CeO₂-IV-nitrat-k са изражено меким агломератима садржи веома мале честице (50–200 nm) у облику слепљених пахуљица (слика 4.52.c).



Слика 4.52. SEM микрографије а) $H-CeO_2$ -III-hlorid-k, б) $H-CeO_2$ -III-nitrat-k, у) $H-CeO_2$ -IV-nitrat-k, и д) $H-CeO_2$ -IV-sulfat-k.

ТЕМ у комбинацији са SAED анализом потврдио је присуство флуоритске структуре церијум-диоксида у свим жареним узорцима што је у сагласности са резултатима XRPD анализе. Ово запажање је илустровано на слици 4.53, где одабране SAED и HRTEM слике показују одговарајуће рефлексије и међураванско растојање карактеристичне за церијум-диоксид. Просечно измерено међураванско растојање је 0,31 nm што одговара (111) равни CeO_2 (слика 4.53.б).

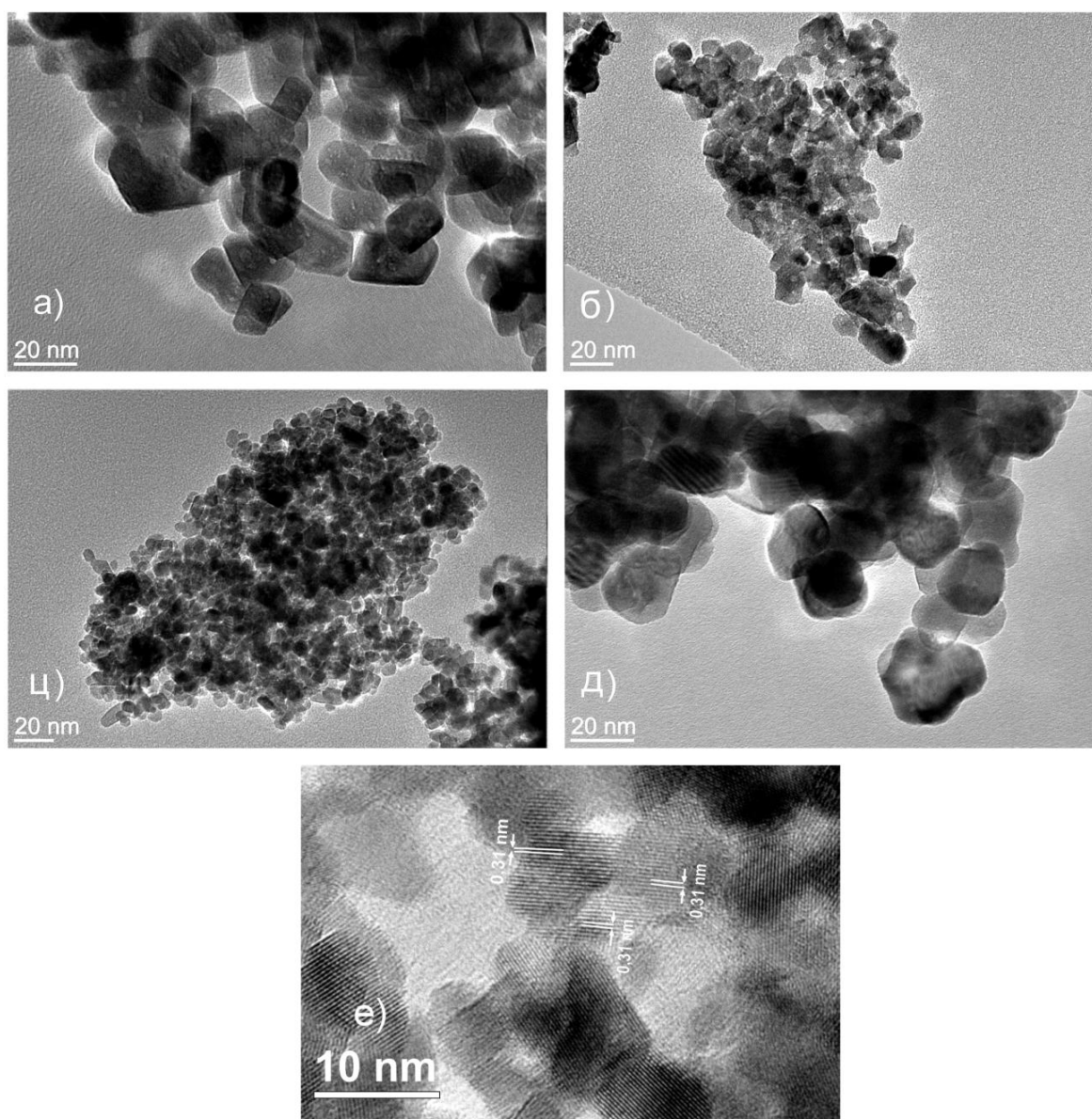


Слика 4.53. а) SAED узорка $H-CeO_2$ -III-nitrat-k, и б) HRTEM микрографија узорка $H-CeO_2$ -IV-sulfat-k са приказаним (111) међураванским растојањем.

ТЕМ микрографије на слици 4.54. показују да се сви жарени узорци састоје од појединачних, у основи хексагоналних плочастих кристалита благо заобљених подсећајући на ромбичне наноплоче. Софтверски израчунато, у случају $H-CeO_2$ -III-hlorid-k величина

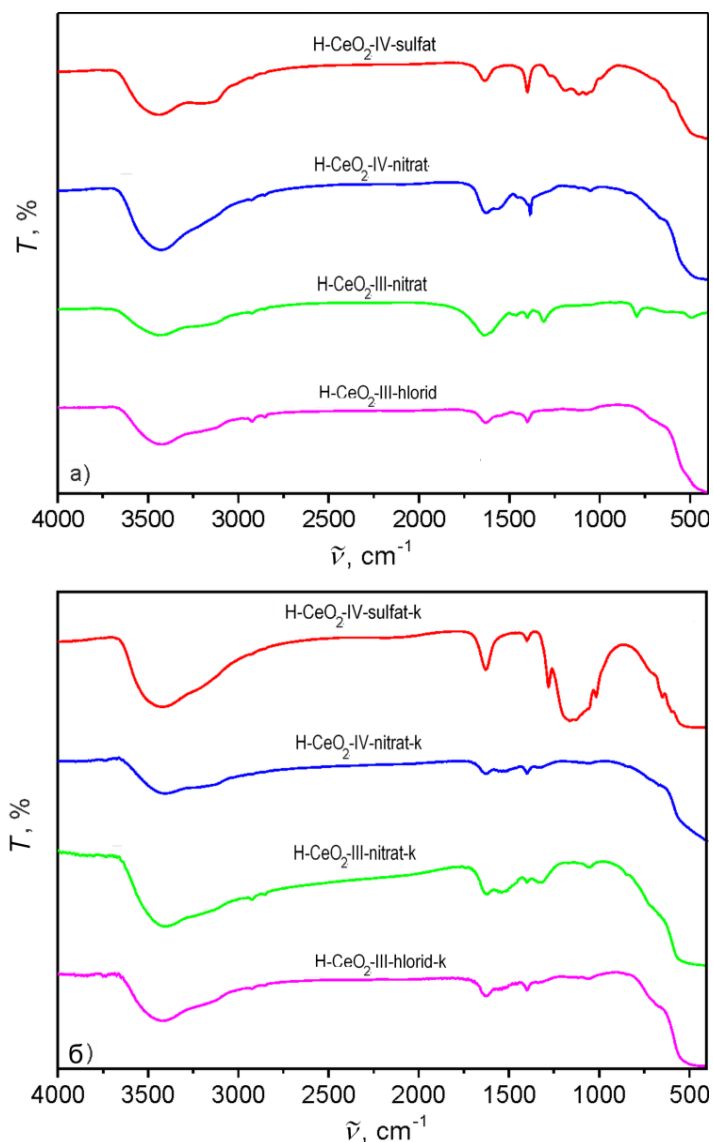
кристалита варира између приближно 10 и 35 nm са просечном величином кристалита око 25 nm. У другим случајевима је пронађена прилично уједначена расподела величине, са просечном величином кристалита око 10 nm за узорке H-CeO₂-III-nitrat-k и H-CeO₂-IV-nitrat-k, и приближно 20 nm за узорак H-CeO₂-IV-sulfat-k. Дакле, постоји одлично слагање између просечне величине кристалита израчунате XRPD анализом (табела 4.12) и величине одређене TEM анализом.

Треба споменути да узорци H-CeO₂-III-nitrat-k и H-CeO₂-IV-nitrat-k показују тенденцију ка самоуређивању, која је била више изражена у случају узорка H-CeO₂-III-nitrat-k (слика 4.54.е). С обзиром на то да су оба узорка добијена из воденог раствора нитрата и у присуству органских супстанци које су иначе погодне за самоуређивање кристалита, очигледно је да и NO₃⁻-јони повољно утичу на уређивање нанокристалита [275]. Осим тога, ови узорци имају најмању величину кристалита, а самим тим већу површинску енергију коју због термодинамичке стабилности теже да смање заузимајући положаје дуж (111) равни са минималном површинском енергијом и највећом стабилношћу [276].



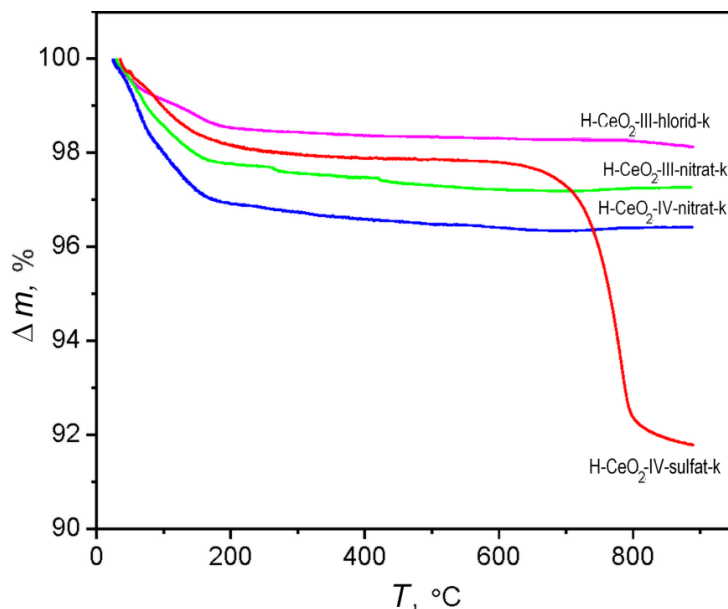
Слика 4.54. TEM микрографије жерених узорака а) H-CeO₂-III-hlorid-k, б) H-CeO₂-III-nitrat-k, ц) H-CeO₂-IV-nitrat-k, д) H-CeO₂-IV-sulfat-k, е) увећана TEM микрографија узорка H-CeO₂-III-nitrat-k показује неколико самоуређених кристалита.

За детаљнију карактеризацију добијених узорка примењена је FTIR анализа да би се утврдило да ли су у синтетисаним наноправима CeO_2 присутне заостале нечистоће, и ако јесу, да ли то има утицаја на брзину уклањања текстилне боје. FTIR спектри узорка приказани су на слици 4.55. Сви спектри имају широку траку на приближно 3450 cm^{-1} , што одговара O–H вибрацијама истезања од заостале воде и хидроксилних група. FTIR спектри H-CeO₂-III-hlorid и H-CeO₂-III-hlorid-k су практично идентични и слажу се са литературним подацима за CeO_2 [273]. Исто важи и за узорке H-CeO₂-III-nitrat-k и H-CeO₂-IV-nitrat-k, међутим, FTIR спектри ова два узорка пре жарења (H-CeO₂-III-nitrat и H-CeO₂-IV-nitrat) показују присуство неких преосталих нечистоћа. Спектар узорка H-CeO₂-III-nitrat указује на присуство оксалат-јона, што потврђују траке на 1625 , 1311 и 794 cm^{-1} , где прве две фреквенције одговарају моду истезања COO-група у оксалат-јону, а последња се односи на вибрације савијања ових група [277]. Широке траке на 3400 , 1630 и 1400 cm^{-1} приписују се PEG у узорку H-CeO₂-IV-nitrat. После калцинације (слика 4.55.б) интензитети свих споменутих трака се значајно смањују, што потврђује уклањање органске фазе. Заостале слабе траке између 1300 и 1600 cm^{-1} у узорку H-CeO₂-III-nitrat-k могу се се приписати накнадној апсорпцији влаге и CO_2 [277] или траговима оксалат-јона. Код узорка H-CeO₂-IV-sulfat и H-CeO₂-IV-sulfat-k се уочавају додатне траке око 1100 , 1060 и 980 cm^{-1} . Ове траке одговарају вибрацијама SO_4^{2-} -јона [277]. Ово се објашњава јаком адсорпцијом SO_4^{2-} на површини наночестице CeO_2 [273, 277].



Слика 4.55. FTIR спектри а) некалцинисаних и б) калцинисаних наноправова CeO_2 .

Пошто је FTIR анализа показала присуство SO_4^{2-} -јона у узорку H-CeO₂-IV-sulfat-k и након калцинације на 500 °C, TG анализа је коришћена за испитивање термичке стабилности и процеса разлагања у узорцима H-CeO₂-k (слика 4.56). Према анализи калцинисаних узорака, губитак масе до 300 °C је између 1,6 % за H-CeO₂-III-hlorid-k и 3,2 % за H-CeO₂-IV-nitrat-k. Губитак масе је мањи од претходно објављеног за прекурсор церијум-оксалат (7,9 mas.% [274]) и могао би се приписати адсорбованој влази из ваздуха. У узорку H-CeO₂-IV-sulfat-k, према литератури [278] нагли губитак масе од 6,2 mas.% у интервалу од 700 до 900 °C највероватније одговара разлагању преосталих сулфата до SO₂.

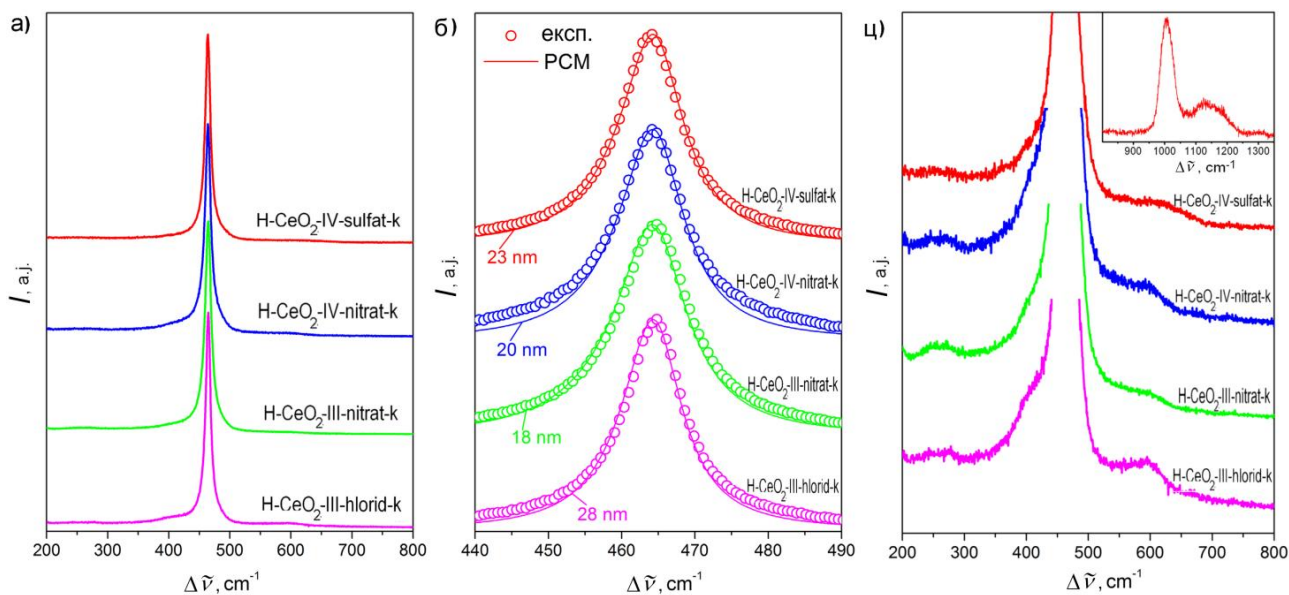


Слика 4.56. TG-криве узорака CeO₂ након калцинације на 500 °C током 2 h.

Детаљнија анализа калцинисаних узорака CeO₂ урађена је раманском спектроскопијом која поред идентификације компоненти у узорку и величине честица даје и додатне информације о присуству кисеоничних ваканција локализованих на површини честица CeO₂, а које су одговорне за фотокаталитичке реакције. Добијени спектри H-CeO₂-k прахова приказани су на слици 4.57.а. У свим спектрима доминира изражен пик близу 464,5 cm⁻¹ који одговара главном F_{2g} моду флуоритске структуре CeO₂ [279]. У испитиваним узорцима, F_{2g} трака је мало померена (~0,8 cm⁻¹) ка нижим енергијама и проширена (~5 cm⁻¹) у односу на конадни CeO₂ што указује на присутну nestехиometriју у узорцима. Употребом Камбл РСМ методе на F_{2g} моду (слика 4.57.б), добијена је средња величина честица од 28 и 23 nm за H-CeO₂-III-hlorid-k и H-CeO₂-IV-sulfat-k, и ови жарени узорци имају веће честице. Ове вредности су у добром слагању са резултатима добијеним ТЕМ и ХRPD анализама. Међутим, просечне величине честица од 18 и 20 nm за узорке H-CeO₂-III-nitrat-k и H-CeO₂-IV-nitrat, одређене РСМ методом, су нешто веће од вредности утврђених ХRPD и ТЕМ анализом што може бити потврда поменутог самоуређивања у овим узорцима.

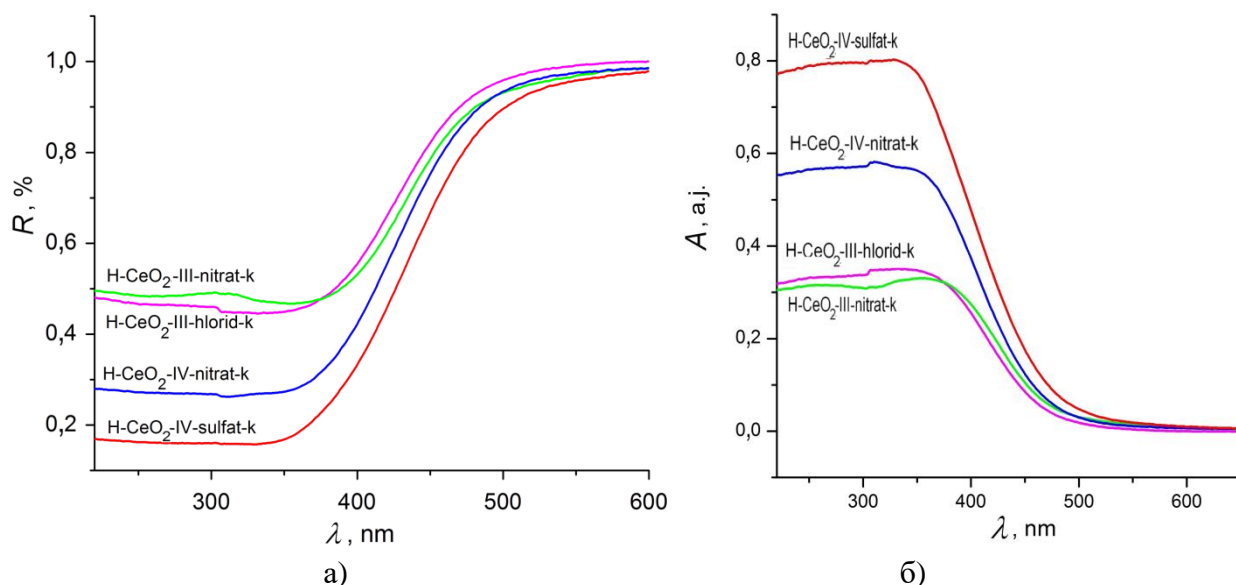
У свим узорцима, примећује се такође слаб, широк пик на приближно 260 cm⁻¹, као и слабо раме на приближно 370 cm⁻¹ (слика 4.57.ц) који одговарају тракама CeO₂ [204, 279]. Слаб пик близу 600 cm⁻¹ се приписује својственим кисеоничним ваканцијама које потичу од nestехиometriјског нанокристалиничног праха CeO₂ [204, 280]. Како је интензитет овог пика слаб у свим узорцима то указује да је садржај кисеоничних ваканција мали тако да се очекује занемарљива фотокаталитичка активност добијених прахова. Спектар узорка H-CeO₂-IV-sulfat-k, поред слабе траке на ~1180 cm⁻¹ карактеристичне за CeO₂, садржи и траке близу 1007 cm⁻¹ и 1123 cm⁻¹ (уметак на слици 4.57.ц.) које се могу доделити ν_1 симетричном [281] и ν_3 асиметричном [282] истезању SO_4^{2-} групе, редом. Овај резултат је у складу са

результатима FTIR спектроскопије и TG анализе, које су указале на присуство SO_4^{2-} -јона у узорку.



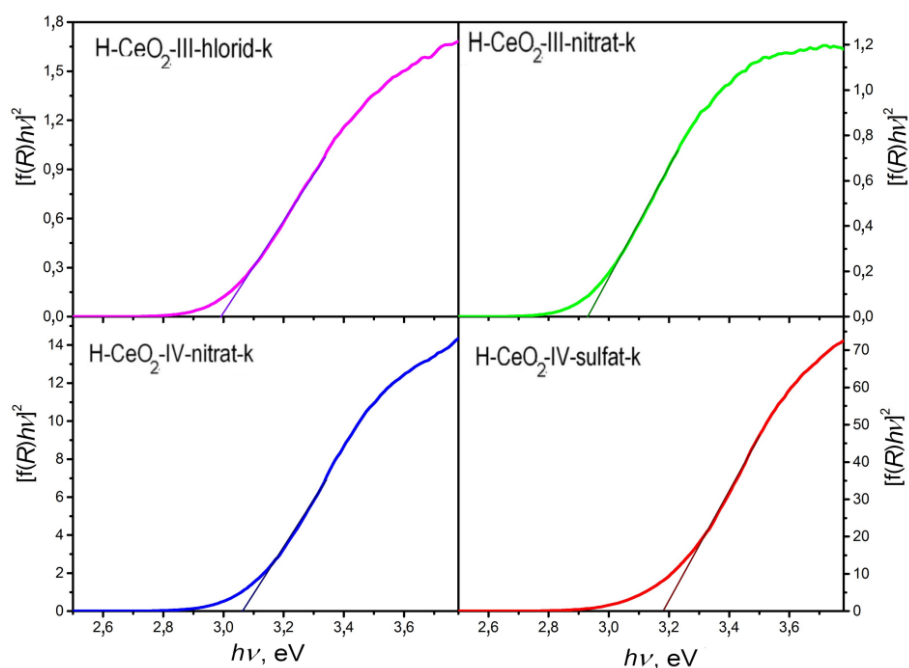
Слика 4.57. Нормализовани рамански спектри жарених узорака CeO_2 у опсегу $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, б) експериментални и симулирани F_{2g} рамански мод за жарене узорке, ц) проширени поглед на спектре жарених узорака који показују модове који се односе на ваканциона места.
Уметак: рамански спектар узорка $\text{H-CeO}_2\text{-IV-sulfat-k}$ у опсегу $800\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$.

Рефлексиони и апсорпциони спектри жарених узорака приказани су на слици 4.58. Ови нанопрахови апсорбују светлост таласних дужина испод 500 nm , апсорбујући поред ултраљубичастог и део видљивог зрачења. Међутим, може се приметити да је код свих узорака доминантна апсорпција у UV области.



Слика 4.58. а) Рефлексиони и б) апсорпциони спектри жарених наноправова CeO_2 .

Вредности ширине забрањене зоне израчунате су Таук линеаризацијом за директне дозвољене прелазе као што је приказано на слици 4.59.



Слика 4.59. Таук график $(F(R)E)^2$ у зависности од фотонске енергије за жарене прахове CeO_2 .

Ранија истраживања наноматеријала показују обрнуту зависност између енергије забрањене зоне и величине примарних честица [115]. У случају наноструктурног CeO_2 такође се указује повећање вредности ширине забрањене зоне са смањењем величине честица због тзв. ефеката квантног ограничења [284]. С друге стране, неке студије наводе да наночестице CeO_2 показују супротно понашање јер како честице постају мање, смањује се и ширина забрањене зоне због повећане концентрације кисеоничних ваканција и Ce^{3+} -јона [67, 284]. Литературни подаци о ширини забрањене зоне CeO_2 показују различите вредности (види поглавље 2.3.4), али ове вредности су обично веће од 3 eV [283, 284]. Вредности добијене у овом истраживању (табела 4.13) варирају у уском опсегу око 3 eV, са изузетком H-CeO₂-IV-sulfat-k, чиме се показало да величина честица није значајно утицала на ширину забрањене зоне. Вредност ширине забрањене зоне за H-CeO₂-IV-sulfat-k је већа од вредности E_g осталих узорака вероватно услед присуства нечистоћа у овом узорку [285, 286].

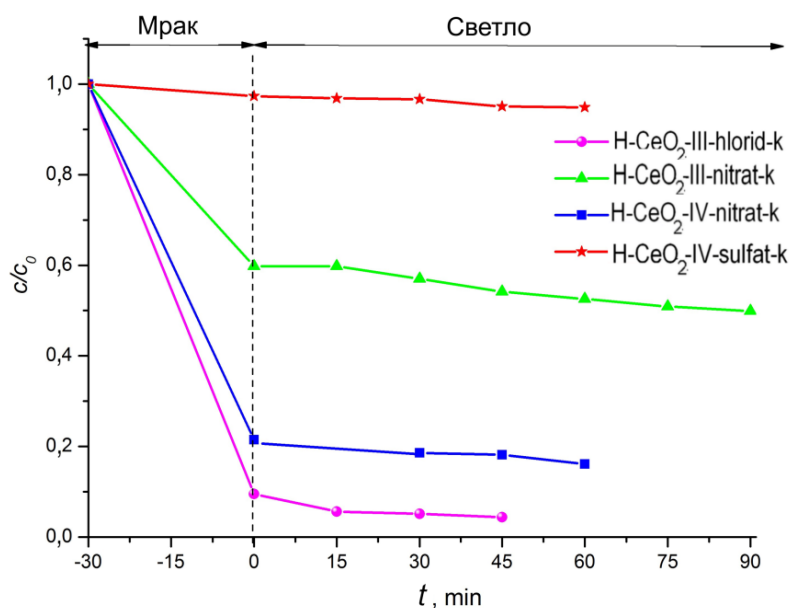
Табела 4.13. Вредности ширине забрањене зоне, E_g , за жарене узорке CeO_2 .

Узорак	H-CeO ₂ -III-hlorid-k	H-CeO ₂ -III-nitrat-k	H-CeO ₂ -IV-nitrat-k	H-CeO ₂ -IV-sulfat-k
E_g , eV	2,98	2,92	3,06	3,18

4.3.2. Фотокаталитичка ефикасност

На слици 4.60. представљена је адсорпциона моћ хидротермално добијених CeO_2 и њихова фотокаталитичка ефикасност тестирана на боји RO16. Адсорпција ове боје током стајања 30 минута у мраку варира од одличне (H-CeO₂-III-hlorid-k и H-CeO₂-IV-nitrat-k уклоне 90 и 80 % RO16, редом) преко умерене (H-CeO₂-III-nitrat-k адсорбује 40 % RO16) до занемарљиве (H-CeO₂-IV-sulfat-k адсорбује 3 % RO16). Према литератури [276] површине

(311) и (111) имају прве слојеве који су више позитивни него што је то случај код других површина CeO_2 и као такве имају већи афинитет према негативним јонима. Иако је према ТЕМ анализи површина (111) доминантна код свих узорака очекивано је да сви узорци имају одличну адсорпцију, међутим услед присуства нечистоћа у појединим узорцима долази до различите адсорпције ањонске боје. FTIR анализа је потврдила присуство SO_4^{2-} -јона у узорку H-CeO₂-IV-sulfat-k и заостале трагове COO^- -јона у узорку H-CeO₂-III-nitrat-k. Узорак H-CeO₂-IV-sulfat-k има највеће микронапрезање услед велике концентрације дефеката изазваних присуством SO_4^{2-} -јона адсорбованих по површини наночестица [273]. То би могло бити објашњење зашто H-CeO₂-IV-sulfat-k не адсорбује RO16 боју и зашто H-CeO₂-III-nitrat-k слабије адсорбује боју у односу на друге добијене нанопрахове. Тачније, негативни јони COO^- и SO_4^{2-} присутни на површини CeO_2 спречавају или потпуно блокирају адсорпцију ањонске боје RO16 (R-SO_3^-) због електростатичког одбијања између истоимено наелектрисаних јона, а уједно могу да блокирају активна места на површини адсорбента (види поглавље 2.3.6.6). Ово запажање је супротно закључку Ксу (од енгл. Xu) и сарадника [273], који тврде да је церијум(IV)-сулфат погоднији за производњу CeO_2 наночестице него, на пример, церијум(III)-нитрат. Због поменутих разлога, прекурсор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ипак није коришћен у даљем раду за синтезу нанокompозита CeO_2/ZnO . Прекурсор $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ нису такође даље коришћени јер дају CeO_2 који има велику адсорпциону моћ, те би код композита адсорпција тј. уклањање боје би постало доминантније у односу на њену разградњу и не би могла да се прати фотокаталитичка активност у задовољавајућем временском интервалу. Према томе, церијум(III)-нитрат је одабран као најпогоднији прекурсор за синтезу композита CeO_2/ZnO .



Слика 4.60. Адсорпција и фотодеградација боје RO16 у присуству жарених CeO_2 .

Током тестирања фотокаталитичке активности материјала утврђено је да су се сви добијени CeO_2 показали као неефикасни фотокатализатори у разградњи боје RO16 независно од прекурсора и сурфактаната из којих су добијени што је у сагласности са истраживањима која тврде да је CeO_2 мање фотокаталитички активан од других оксида. Синтетисани прахови имају добре карактеристике као што су мала величина кристалита и ширина забрањене зоне које су пожељни у фотокатализи, међутим концентрација површинских својствених кисеоничних ваканција и Ce^{3+} -јона који спречавају рекомбинацију је мала у свим узорцима, што је пресудан фактор зашто добијени CeO_2 имају занемарљиву фотокаталитичку активност (поглавље 2.3 и 2.3.4).

4.4. Наноконтрозити

У циљу побољшања фотокаталитичких својстава једнофазних полупроводника у овој дисертацији су хидротермално синтетисани наноконтрозити и детаљно су испитана њихова структурна, микроструктурна, оптичка и фотокаталитичка својства. Као што је већ споменуто у поглављу 2.3.5.2. до побољшања фотокаталитичке активности контрозита може доћи услед синергијског ефекта појединачних оксида у смислу повећања адсорпције, смањења брзине рекомбинације и ширења области могућих таласних дужина за апсорпцију светлости. Стога се при синтези наноконтрозита ишло у два правца. Први је синтеза наноконтрозита који ће бити комбинација доброг адсорбента и доброг фотокатализатора, тј. CeO_2 и ZnO (поглавље 4.4.1). Други правац је синтеза наноконтрозита као комбинација добрих фотокатализатора на бази ZnO и TiO_2 (поглавље 4.4.2).

С обзиром на то да је солвотермалном методом добијен ZnO који је само 0,34 % фотокаталитички ефикаснији од хидротермално синтетисаног ZnO и пошто хидротермално синтетисан TiO_2 има приближну ефикасност као солвотермално синтетисан ZnO , а хидротермално синтетисан CeO_2 има добру адсорпциону моћ, за синтезу наноконтрозита је одабрана економична, једноставна и еколошки прихватљива хидротермална метода. Идеја је била да се утврди да ли се и без примене органских растварача могу добити фотокаталитички активни контрозити који ће имати побољшана фотокаталитичка својства у односу на појединачне оксиде.

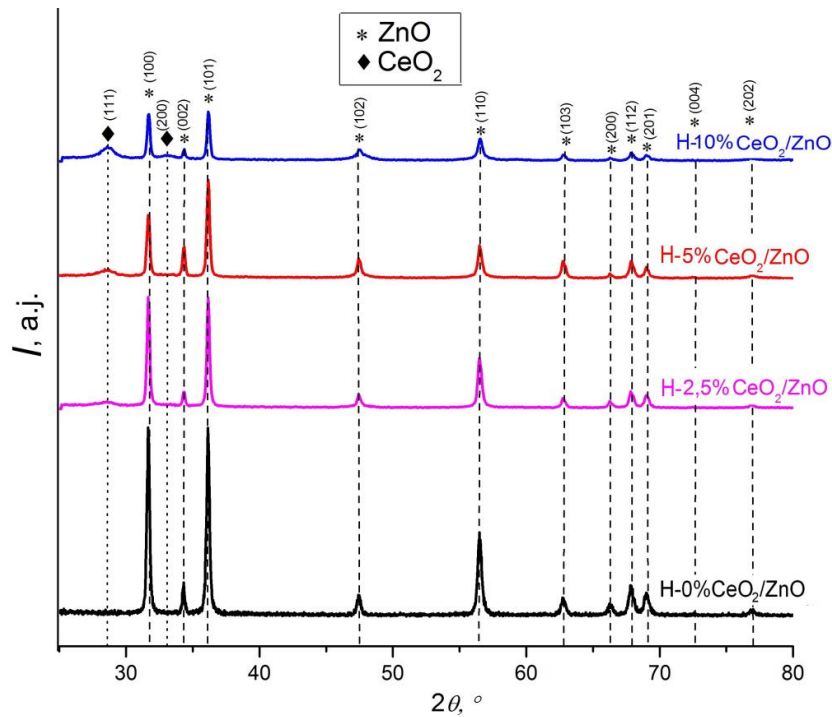
4.4.1. CeO_2/ZnO наноконтрозити добијени хидротермалном синтезом

4.4.1.1. Структурна, морфолошка и оптичка својства

Дифрактограми добијених контрозита (слика 4.61) показују да у свим узорцима преовлађује фаза ZnO који кристалише у хексагоналној структури вирцита и просторној групи $P63mc$ (бр. 186) (број PDF картице 80-0074). Слабе рефлексije CeO_2 уочавају се и за узорак са најмањим садржајем овог оксида и могу се индицирати у $Fm\bar{3}m$ просторној групи и флуоритској структури (PDF картица број 65-2975). Израчунати фазни састави производа (табела 4.14) добро одговарају полазним саставима, у границама грешке ове методе карактеризације, чиме је потврђено настајање контрозита $\text{H-CeO}_2/\text{ZnO}$ са различитим моларним односима (узорци $\text{H-2,5\% CeO}_2/\text{ZnO}$, $\text{H-5\% CeO}_2/\text{ZnO}$, $\text{H-10\% CeO}_2/\text{ZnO}$).

Неке израчунате структурне и микроструктурне карактеристике приказане су у табели 4.14. Може се уочити благо смањење запремине јединичне ћелије ZnO и параметара јединичне ћелије што се види и по томе да није дошло до значајног помераја експерименталних пикова. Ово је очекивано јер се Ce^{4+} не може уградити у структуру ZnO као замена Zn^{2+} пошто не постоје подаци да се Ce^{4+} може наћи у тетраедарском окружењу као Zn^{2+} [229]. Занемарљиво микронапрезање добијених узоракa је вероватно последица ниске концентрације дефеката што значи да су добијене структуре добро уређене. Крајњи фазни састав (табела 4.14), као и ненарушена структура ZnO указује на то да је CeO_2 распршен на површини ZnO .

Просечна величина кристалита ZnO израчуната је на основу свих рефлексija. Величина кристалита ZnO према Шереровој методи благо опада са порастом садржаја CeO_2 и износи око 50 ± 3 nm (табела 4.14). Величина кристалита ZnO израчуната за рефлексiju (002) је већа у односу на друге рефлексije и износи око 100 nm за све узорке (табела 4.14) што значи да су кристалити ZnO издужени дуж z -осе. Величина кристалита CeO_2 израчуната је на основу најјаче рефлексije, тј. 111. Није било могуће израчунати величину кристалита за узорак $\text{H-2,5\% CeO}_2/\text{ZnO}$ због мањег садржаја CeO_2 фазе (2,34 mol.%). Кристалити CeO_2 су приближне величине око 5 ± 1 nm.

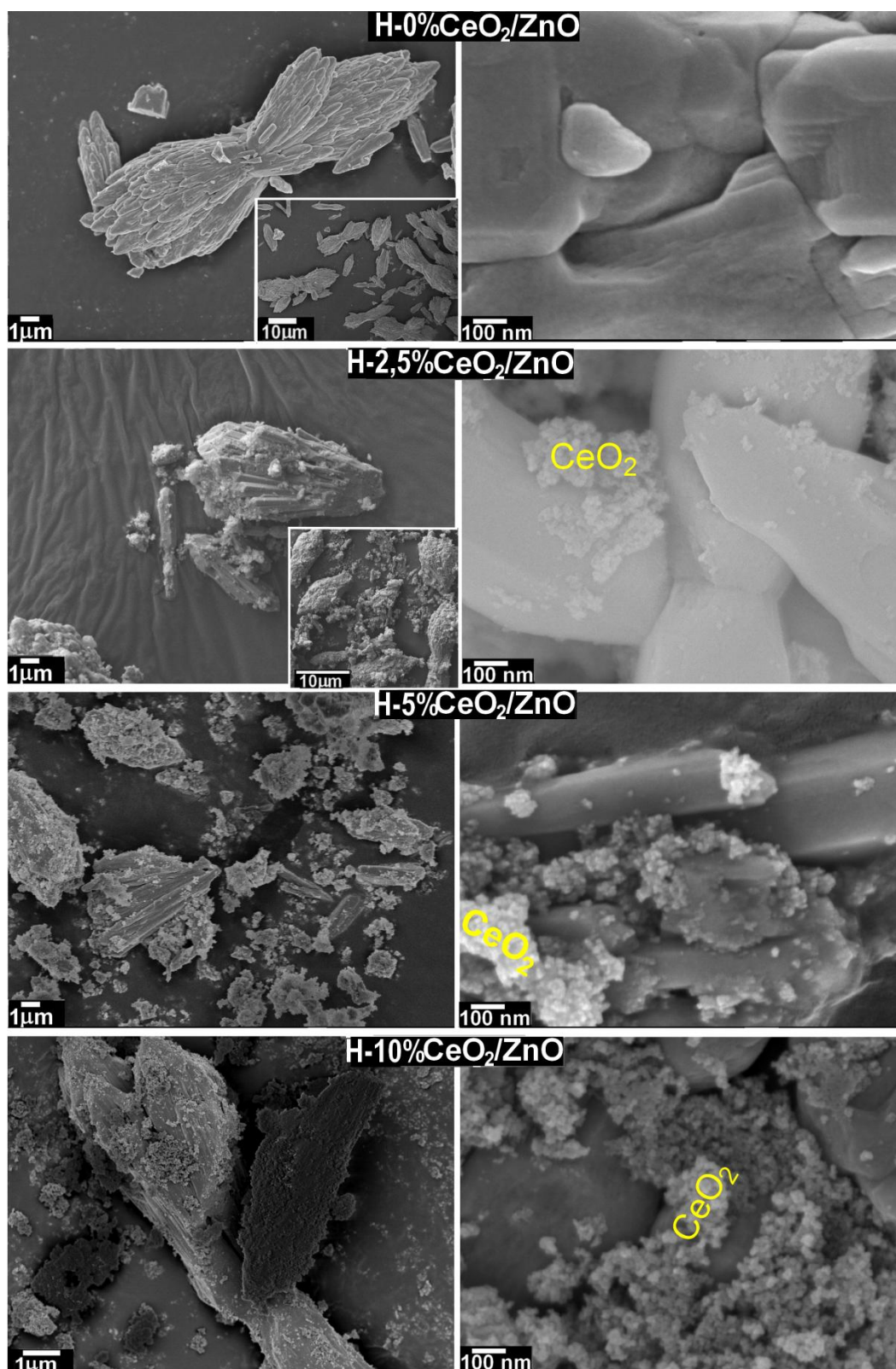


Слика 4.61. Дифрактограми синтетисаног ZnO и нанокмпозита H-CeO₂/ZnO.

Табела 4.14. Садржај CeO₂, параметри (*a* и *c*) и запремина (*V*) јединичне ћелије ZnO, просечна величина кристалита (*D*) и напрезање испитиваних H-CeO₂/ZnO узорака израчунати Шереровом и V-H методом.

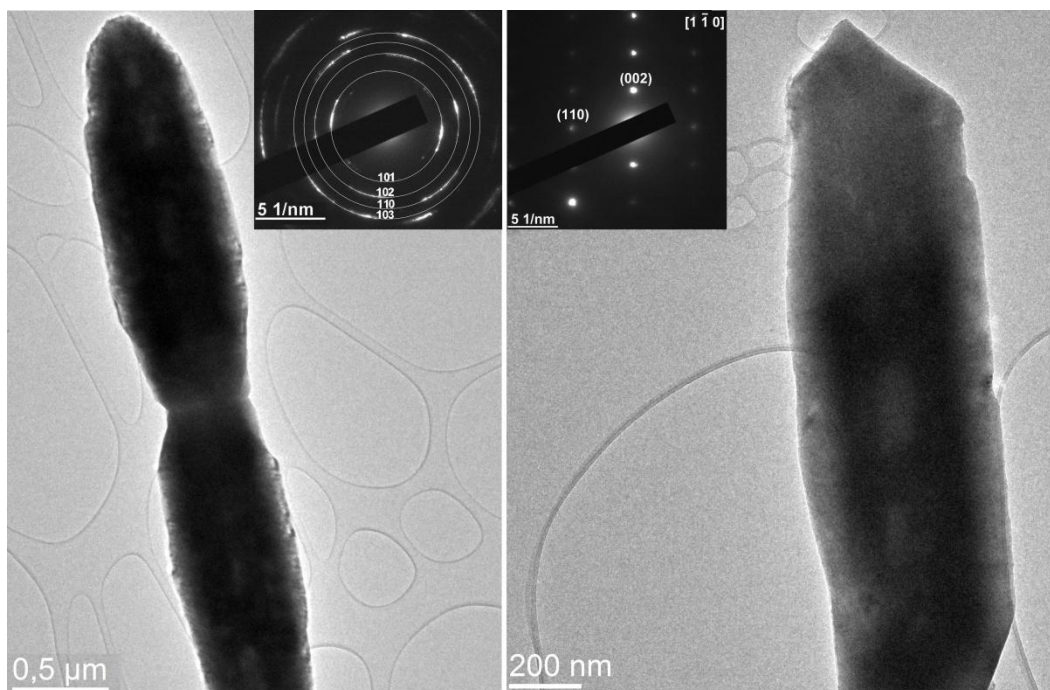
Назив узорка	CeO ₂ (mol.%)	Параметри (Å) и запремина (Å ³)	Шерерова метода		V-H метода <i>D</i> _{ZnO} (nm)	V-H метода Напрезање (%)	Шерерова метода <i>D</i> _{CeO2} (nm)
			<i>D</i> _{ZnO} (nm)	<i>D</i> _{ZnO(002)} (nm)			
H-0%CeO ₂ /ZnO		<i>a</i> = 3,2566(1) <i>c</i> = 5,2206(4) <i>V</i> = 47,950(4)	47(1)	95(10)	61(5)	0,05(1)	
H-2,5%CeO ₂ /ZnO	2,3	<i>a</i> = 3,2543(1) <i>c</i> = 5,2158(4) <i>V</i> = 47,837(4)	50(1)	81(7)	68(6)	0,05(1)	/
H-5%CeO ₂ /ZnO	4,9	<i>a</i> = 3,2537(1) <i>c</i> = 5,2165(4) <i>V</i> = 47,826(4)	47(1)	99(8)	66(7)	0,06(2)	4(1)
H-10%CeO ₂ /ZnO	9,9	<i>a</i> = 3,2519(1) <i>c</i> = 5,2114(4) <i>V</i> = 47,726(4)	45(1)	> 100	66(7)	0,08(2)	6(1)

FESEM микрографије узорака приказане су на слици 4.62. Добијени ZnO састоји се од штапића који граде 3-D морфологију у облику машини. Додавањем CeO₂, микроструктуре у облику машини се нарушавају што доводи до појаве мекших агломерата. Сферне честице CeO₂ су нанодимензија (10–25 nm) и формирају меке агломерате на површини ZnO. Да је CeO₂ на површини, претпоставило се и након XRPD анализе.



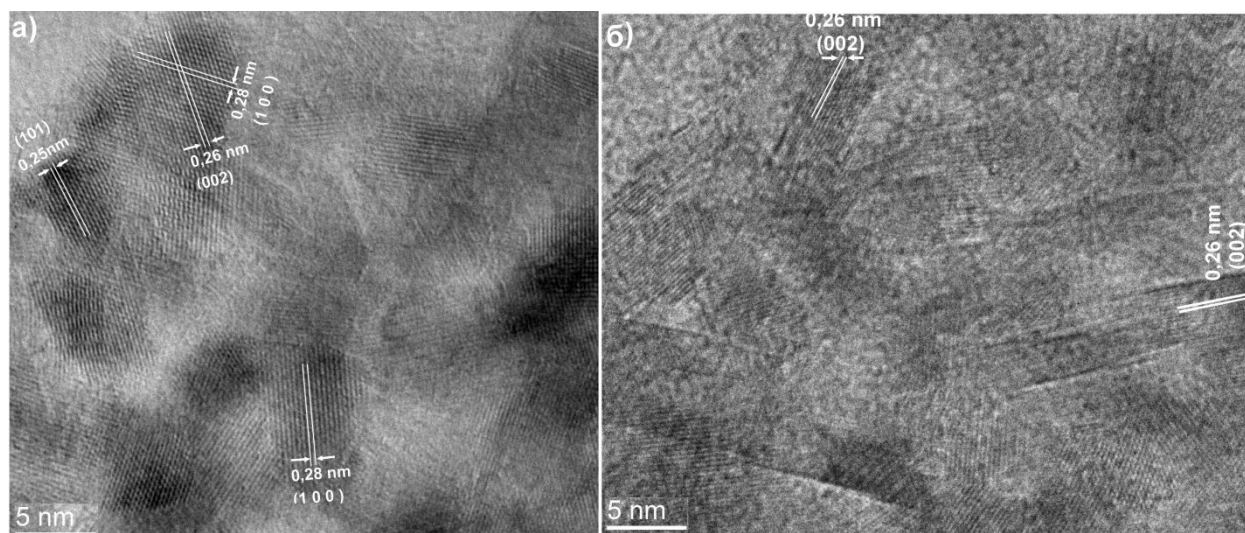
Слике 4.62. FESEM микрографије H-CeO₂/ZnO на различитим увећањима.

ТЕМ микрографије једнофазног ZnO (слика 4.63) су потврдиле да ZnO гради издужене морфологије (штапиће) дужине до 4 μm и пречника 800 nm. SAED анализа (слика 4.63, уметак) је потврдила присуство равни (101), (102), (110) и (103) ZnO. У правцу [1-10] уочене су рефлексије ZnO (110) и (002).



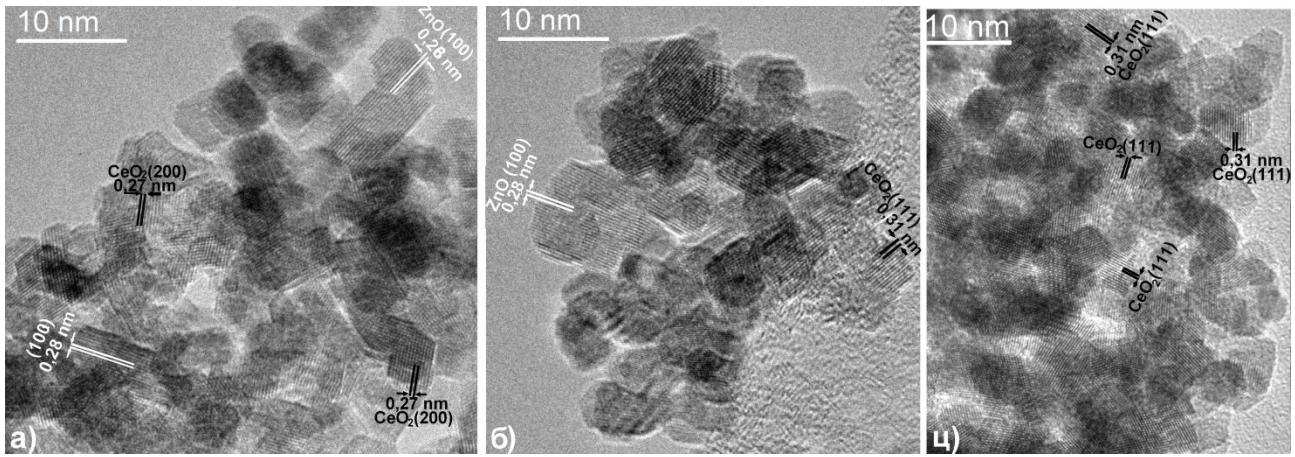
Слика 4.63. ТЕМ микрографије $H-0\%CeO_2/ZnO$. Уметак: SAED $H-0\%CeO_2/ZnO$.

ТЕМ микрографије високе резолуције једнофазног ZnO (слика 4.64) показују бимодалну расподелу величине кристалита од малих (5–25 nm) до великих издужених кристала. HRTEM анализом потврђено је да су кристалити ZnO више издужени дуж z -осе (слика 4.64.б) што је у сагласности са XRPD анализом.



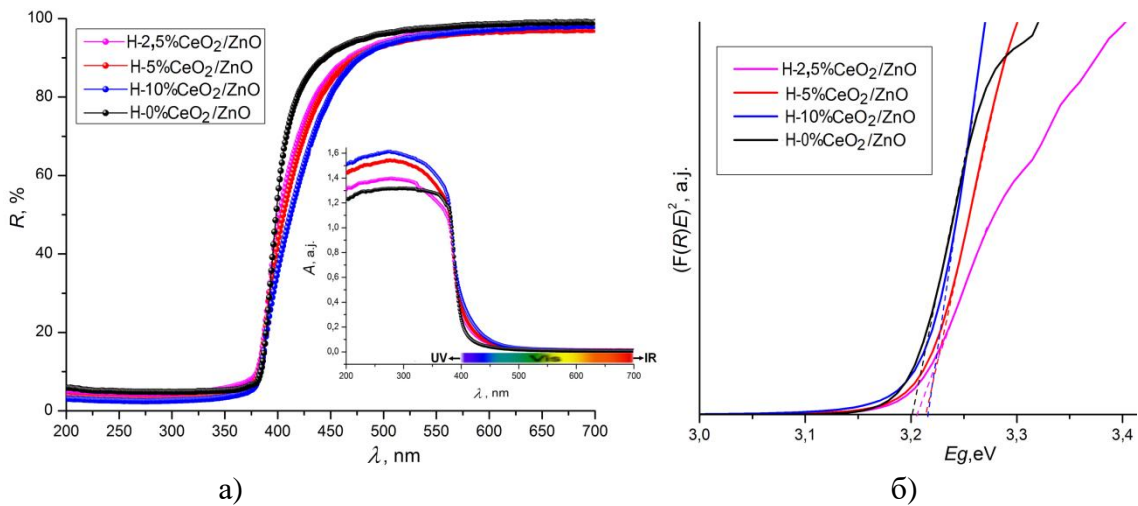
Слика 4.64. HRTEM микрографије $H-0\%CeO_2/ZnO$ са а) међураванским растојањима која одговарају равнима ZnO и б) (002) раван ZnO .

HRTEM микрографије нанокompозита CeO_2/ZnO показују претежно заобљене нанокристалите (слика 4.65). Одређивањем међураванског растојања у свим композитима потврђене су равни CeO_2 . Код композита са мањим садржајем CeO_2 , поред уочених равни CeO_2 код мањих сферних кристалита, потврђена је и раван (100) код нешто већих издужених кристалита која одговара ZnO . Просечна величина кристалита CeO_2 је око 5 nm у свим нанокompозитима CeO_2/ZnO што је у одличној сагласности са величином израчунатом XRPD анализом.



Слика 4.65. HRTEM микрографије композита: а) H-2,5%CeO₂/ZnO, б) H-5%CeO₂/ZnO, ц) H-10%CeO₂/ZnO.

Оптички спектри синтетисаних узорака дати су на слици 4.66.а. Као што се може приметити, апсорпциони спектри узорака CeO₂/ZnO су благо померени ка видљивој области, ка већим таласним дужинама у односу на једнофазни ZnO, чиме је потврђено да се добијени наноконтроли активирају и у малом делу видљивог спектра. Међутим, може се приметити да је код свих узорака доминантна апсорпција у UV области.



Слика 4.66. а) UV-Vis дифузиона рефлектанса и апсорпциони спектри узорака H-CeO₂/ZnO, б) Таук графика $F(R)E^2$ у функцији енергије за директни прелаз за узорке H-CeO₂/ZnO.

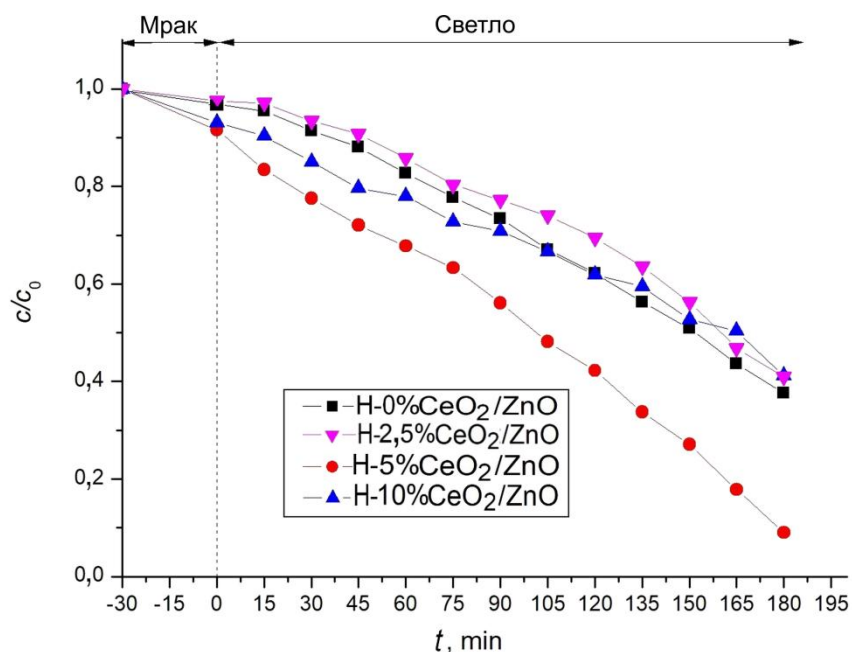
Вредности забрањене зоне су израчунате на основу Таук графика (слика 4.66.б). Није примећена значајна промена забрањене зоне са порастом удела CeO₂ (табела 4.15) јер добијене вредности варирају у уском опсегу око 3,2 eV за све синтетисане узорке.

Табела 4.15. Ширина забрањене зоне добијених узорака.

Узорак	H-0%CeO ₂ /ZnO	H-2,5%CeO ₂ /ZnO	H-5%CeO ₂ /ZnO	H-10%CeO ₂ /ZnO
E_g , eV	3,20	3,21	3,21	3,22

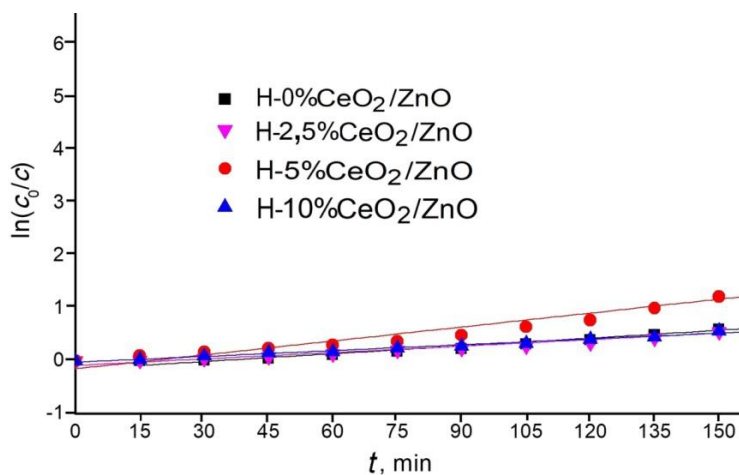
4.4.1.2. Фотокаталитичка својства

Адсорпциона моћ фотокатализатора CeO_2/ZnO и фотокаталитичка разградња RO16 приказани су на слици 4.67. Може се приметити да наноконтропозити са 5 % и 10 mol.% CeO_2 боље адсорбују боју за 7 % од једнофазног ZnO док узорак H-2,5% CeO_2/ZnO има приближно исту адсорпциону моћ као H-0% CeO_2/ZnO . Наноконтропозит H-5% CeO_2/ZnO , поред тога што има највећу адсорпциону моћ, има и већу фотокаталитичку активност од једнофазног ZnO и од других наноконтропозита H- CeO_2/ZnO . Узорак H-10% CeO_2/ZnO на почетку такође има већу активност од H-0% CeO_2/ZnO , али након 105 минута почиње да му опада ефикасност у односу на друге узорке. Након 3 h фотокаталитичка ефикасност опада следећим редоследом: H-5% CeO_2/ZnO > H-0% CeO_2/ZnO > H-2,5% CeO_2/ZnO \approx H-10% CeO_2/ZnO . Узорак H-5% CeO_2/ZnO има бољу ефикасност од осталих узорака за $\sim 30\%$.



Слика 4.67. Адсорпција и фотодеградиција боје RO16 у присуству ZnO и наноконтропозита CeO_2/ZnO .

График на слици 4.68. приказује зависност $\ln(c_0/c)$ од времена зрачења за фотокаталитичку деградацију воденог раствора боје RO16 на испитиваним праховима.



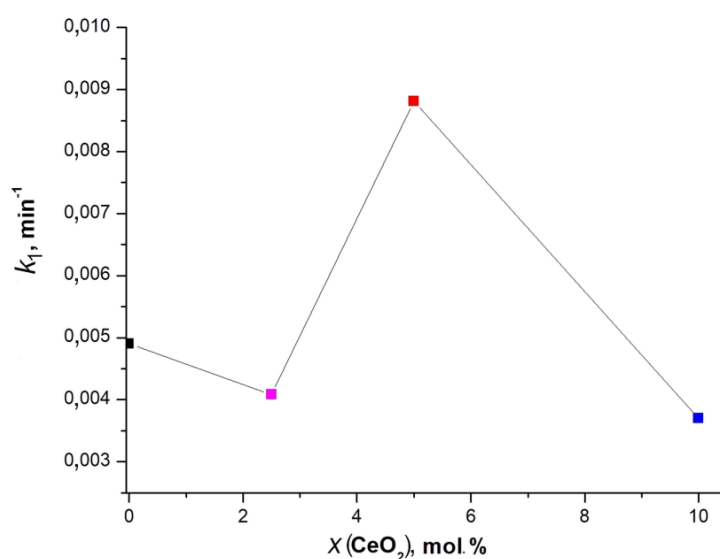
Слика 4.68. Зависност $\ln(c_0/c)$ од времена за деградацију воденог раствора боје RO16 помоћу H- CeO_2/ZnO .

Вредности R^2 за испитовану линију су у опсегу од 0,905 до 0,984 (табела 4.16), што потврђује да кинетика деградације боје RO16 прати модел псеудо-првог реда као у претходно испитиваним системима. Редослед опадања вредности k_1 је сагласан са опадајућим редоследом фотокаталитичке ефикасности прахова (табела 4.15).

Табела 4.15. Вредности константе брзине реакције (k_1) и корелационог фактора (R^2) узорак Н-СеО₂/ЗнО.

Узорак	k_1, min^{-1}	R^2
Н-0% СеО ₂ /ЗнО	0,0049(3)	0,955
Н-2,5% СеО ₂ /ЗнО	0,0041(4)	0,915
Н-5% СеО ₂ /ЗнО	0,0088(8)	0,905
Н-10% СеО ₂ /ЗнО	0,0037(1)	0,984

Као код ZnO модификованих сребром (S-Ag/ZnO и P-Ag/ZnO) где је била потребна оптимизација садржаја Ag, и у овом случају се показало да треба одредити оптималну количину СеО₂ на ZnO површини (слика 4.69). Мала количина (2,5 mol.%) СеО₂ није побољшала фотокаталитичку ефикасност ZnO јер је вероватно недовољна да значајно побољша адсорпциону моћ и смањи брзину рекомбинације фотокатализатора. Такође, ни већа количина (10 mol.%) СеО₂ није унапредила фотокаталитичку активност ZnO јер се са порастом садржаја СеО₂ блокира светлост која треба да падне на површину ZnO тј. смањује се апсорпција фотона и заузимају се активна места потребна за фотокаталитичке реакције. Такође, када је садржај СеО₂ 10 mol.%, СеО₂ почиње да делује као рекомбинациони центар носилаца наелектрисања и на тај начин се смањује ефикасно раздвајање наелектрисања [158, 287]. Иако сви синтетисани узорци имају сличне вредности величине кристалита, микронапрезања и ширине забрањене зоне, узорак Н-10%СеО₂/ЗнО има благо повећање величине кристалита СеО₂, микронапрезања и енергије енергетског процепа што додатно може да допринесе смањењу брзине фотодеградације боје.



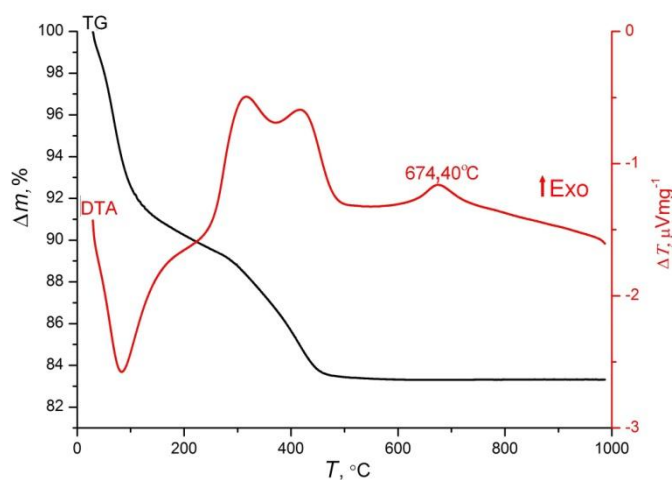
Слика 4.69. Константа брзине (k_1) деградације RO16 помоћу Н-СеО₂/ЗнО са различитим садржајем СеО₂.

Дакле, може се закључити да код узорка Н-СеО₂/ЗнО оптималан садржај СеО₂ износи 5 mol.% за разградњу боје RO16. Узорак који садржи 5 mol.% СеО₂ достиже максималну фотокаталитичку активност са константом брзине (k_1) од 0,0088(8) (табела 4.15) разградивши 91 % ове боје за 180 минута. Један од разлога његове најбоље фотокаталитичке ефикасности је боља адсорпција боје у односу на друге добијене узорке. Показало се да узорак Н-5%СеО₂/ЗнО има за 29 % бољу фотокаталитичку ефикасност у односу на једнофазни ЗнО због синергијског ефекта ове две фазе којим се спречава рекомбинација фотостворених носиоца наелектрисања услед погодног односа СеО₂ и ЗнО. Ово побољшање фотокаталитичких перформанси може се приписати присуству пара Се³⁺/Се⁴⁺. Се⁴⁺ се понаша као „хватач” електрона и самим тим се фотогенерисани електрони из проводне зоне ЗнО преносе у проводну зону СеО₂ [18] смањујући брзину рекомбинације. Такође, изразито мала величина кристалита СеО₂ олакшава пренос е⁻ и додатно побољшава активност катализатора. За разлику од СеО₂ добијених у претходном поглављу (Н-СеО₂-к) који не показују фотокаталитичку активност, наноконтролит Н-5%СеО₂/ЗнО показује задовољавајућу фотокаталитичку ефикасност. Међутим, у односу на комерцијални ЗнО и остале ЗнО прахове синтетисане у овој дисертацији, Н-5%СеО₂/ЗнО спорије разграђују RO16 услед већих честица ЗнО формираних у одсуству сурфактаната и органских растварача на вишој температури која је одабрана у овом случају да би се обезбедило настајање наночестица СеО₂.

4.4.2. TiO₂/ZnO наноконтролит добијен хидротермалном синтезом

4.4.2.1. Структурне и микроструктурне карактеристике

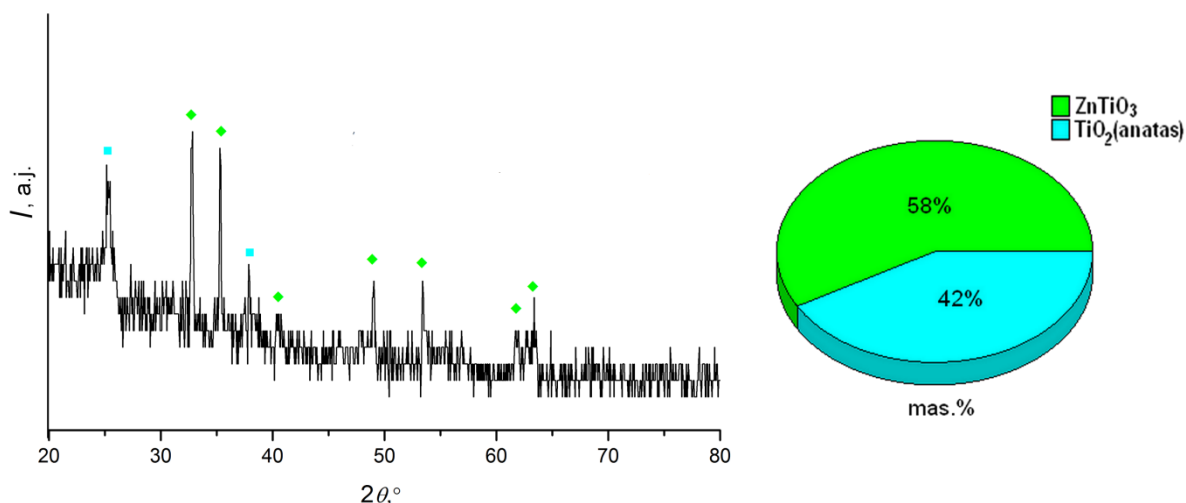
Потребна температура калцинације хидротермално добијеног праха опет је одређена на основу TG/DTA анализе (слика 4.70). Са TG-криве се види да маса постаје константна на температури изнад 450 °C, док се на DTA-кривој уочава егзотермни пик када анатас прелази у рутил на око 674 °C. Како би се избегао овај фазни прелаз и да би се уклонили трагови нечистоћа, за добијање чистог контролита Н-50%TiO₂/ЗнО-к је изабрана температура калцинације 500 °C као што је то био случај код добијања чистог Н-TiO₂-к (поглавље 4.2.2).



Слика 4.70. TG/DTA криве хидротермално добијеног TiO₂/ZnO (Н-50%TiO₂/ЗнО).

Иако је циљ било добијање контролита TiO₂/ЗнО, рендгенском анализом праха је утврђено да након хидротермалног третмана и калцинације настаје наноконтролит који поред TiO₂ садржи и фазу ZnTiO₃ (слика 4.71). Идентификација пикова добијеног праха извршена је помоћу PDF картице број 26-1500 за цинк-метатитанат (ромбодарска струкура, просторна

група $R\bar{3}(148)$, $a = 5,079 \text{ \AA}$, $c = 13,927 \text{ \AA}$) и PDF картице бр. 84-1285 за анатас. Анализом фазног састава добијеног композита Н-50%TiO₂/ZnO-к показано је да овај узорак садржи 42 мас.% анатаса и 58 мас.% цинк-метатитаната. Синтеза композита TiO₂/ZnO често је праћена добијањем термодинамички стабилних цинк-титаната као што су Zn₂TiO₄ (цинк-ортотитанат), ZnTiO₃ (цинк-метатитанат) и Zn₂Ti₃O₈ (цинк-полититанат) у зависности од температуре калцинације и моларног односа прекурсора [288]. ZnTiO₃ може настати при еквивалентним моларним односима TiO₂ и ZnO [289] и на $T \geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ [290], што су управо били услови у овом истраживању. Настали ZnTiO₃ има велики потенцијал у фотокатализи јер сузбија рекомбинацију фотогенерисаних e^- и h^+ , а такође може да се користи и као адсорбент и антибактеријско средство [288].



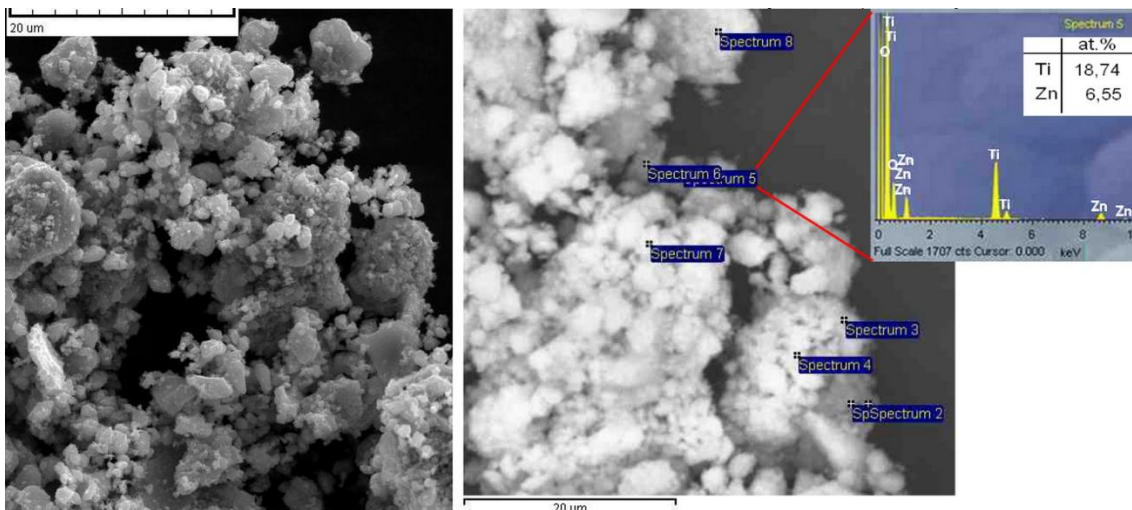
Слика 4.71. Дифрактограм нанопраха Н-50%TiO₂/ZnO-к са израчунатим фазним саставом.

Док је код једнофазног TiO₂ (Н-TiO₂-к, поглавље 4.2.2) просечна величина кристалита анатаса око 29 nm, код нанокompозита Н-50%TiO₂/ZnO-к величина кристалита анатаса је око 19 nm, док су кристалити цинк-метатитаната око 29 nm (табела 4.16).

Табела 4.16. Параметри (a и c) и запремина (V) јединичних ћелија, величина кристалита (D) композита Н-50%TiO₂/ZnO-к израчуната Шереровом методом.

Назив узорка	Параметри (\AA) и запремина (\AA^3) анатаса	D_{TiO_2} (nm)	Параметри (\AA) и запремина (\AA^3) ZnTiO ₃	D_{ZnTiO_3} (nm)
Н-50%TiO ₂ /ZnO-к	$a = 3,7833(3)$ $c = 9,491(1)$ $V = 135,85(2)$	19(5)	$a = 5,0834(2)$ $c = 13,927(2)$ $V = 311,68(4)$	29(9)

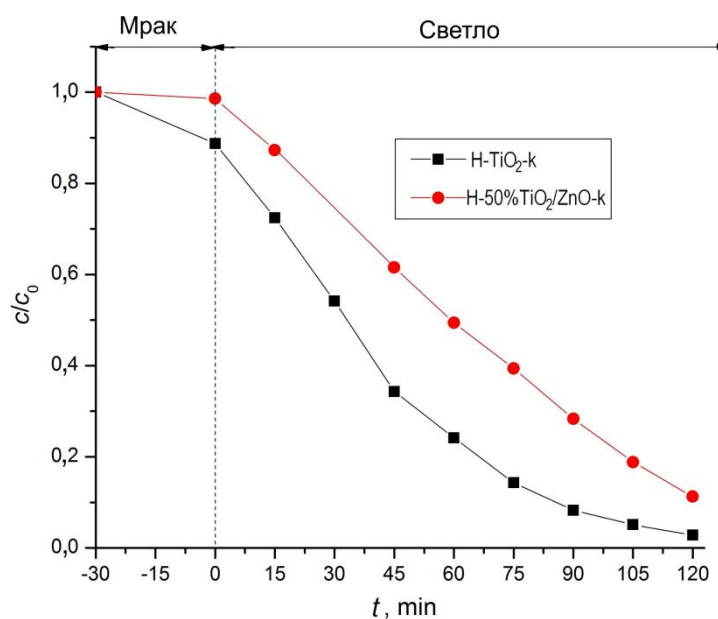
SEM микрографије добијеног нанокompозита након калцинације приказане су на слици 4.72. Нанокompозит Н-50%TiO₂/ZnO-к се састоји од неправилних честица које граде агломерате. Величина агломерата варира од 1 до 5 μm . Атомски проценти Ti (16,1 at.%) и Zn (7,6 at.%) прорачунати из фазног састава добијеног XRPD анализом (слика 4.71) су у сагласности са атомским процентима Ti и Zn добијених помоћу EDS анализе (уметак на слици 4.72).



Слика 4.72. SEM микрографије узорка H-50% TiO₂/ZnO-k. Уметак: EDS анализа.

4.4.2.2. Фотокаталитичка својства

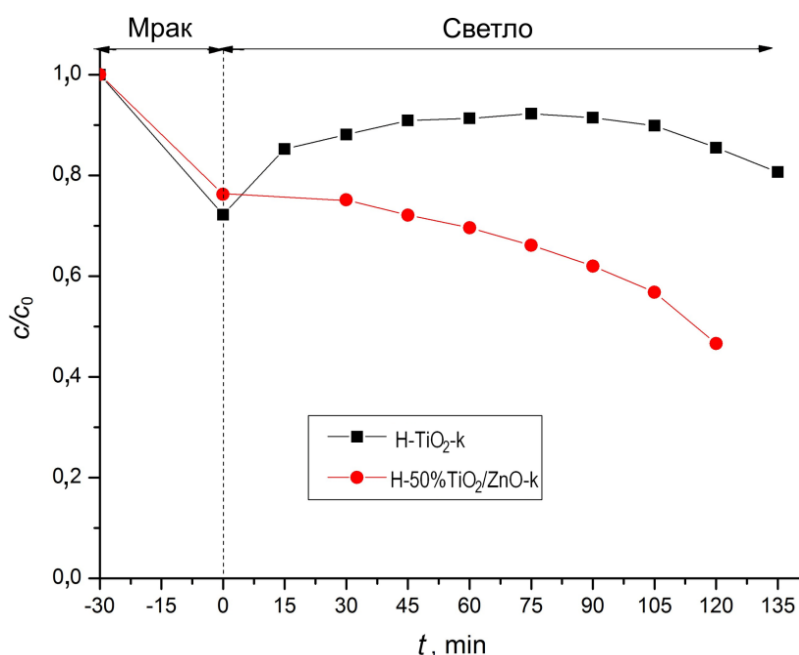
Посматрајући разградњу боје RO16 може се закључити да хидротермално добијени једнофазан TiO₂ у форми анатаса (H-TiO₂-k) разгради 97 % ове токсичне боје за 120 минута зрачења (слика 4.50 и 4.73). Овај материјал, осим што показује добру фотокаталитичку активност, показује и задовољавајућу адсорпцију ове боје. Наноконтрол H-50% TiO₂/ZnO-k (42 мас.% анатас и 58 мас.% ZnTiO₃) такође поседује добре фотокаталитичке карактеристике тј. за исто време обезбоји 89 % боје. Међутим, његова адсорпција ове боје је занемарљива што утиче на смањење укупне фотокаталитичке ефикасности у односу на једнофазни анатас H-TiO₂-k. У поглављу 4.2.1.2. је показано да Na_{2-x}H_xTi₂O₅·H₂O титанат смањује фотокаталитичку активност анатаса приликом фотодеградације RO16. Тако на пример, узорак HT-TiO₂-135-12 (54 мас.% анатас + 46 мас.% Na_{0,7}H_{1,3}Ti₂O₅·H₂O) разгради само ~19 % боје RO16 за 120 минута (слика 4.41). Иако је велика разлика у фотокаталитичкој активности узорака H-50% TiO₂/ZnO-k и HT-TiO₂-135-12, може се закључити да присуство обе титанатне фазе, у мањој или већој мери, неповољно утиче на разградњу RO16 вероватно због одсуства адсорпције ове боје у оба случаја.



Слика 4.73. Адсорпција и фотодеградација боје RO16 у присуству H-TiO₂-k и наноконтрола H-50%TiO₂/ZnO-k

Не може се тврдити да је један катализатор универзалан за уклањање свих загађујућих материја због његових различитих површинских ефеката и адсорпционих моћи према различитим супстанцама и због различитих механизма који су укључени у фотодеградацију одређених загађујућих супстанци. Из ових разлога, будући да наноккомпозит H-50%TiO₂/ZnO-k није унапредио разградњу боје RO16, ради поређења испитана је и фотодеградација других боја употребом добијених наноматеријала H-TiO₂-k и H-50%TiO₂/ZnO-k под истим условима.

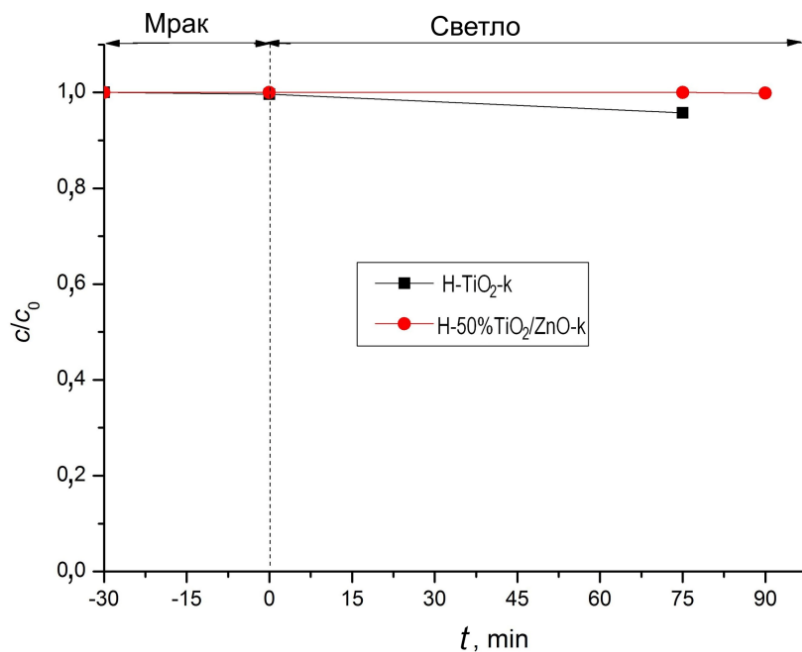
Са слике 4.74. се види да H-TiO₂-k не показује задовољавајућу фотокаталитичку ефикасност приликом деградације боје AG25 иако има добру адсорпциону моћ током 30 минута мешања у мраку. Међутим, после тога је уследила десорпција побуђена зрачењем која је проузроковала одсуство директног контакта фотокатализатора и боје што је успорило њену фотодеградацију. Након 75 минута зрачења раствор боје поново почиње да се обезбојава јер почиње да се одиграва фотодеградација, али вероватно у непосредној близини фотокатализатора. Наноккомпозит H-50%TiO₂/ZnO-k има нешто слабију адсорпциону моћ од H-TiO₂-k, али показује бољу фотодеградацију боје AG25 разградивши 53 % од почетне концентрације раствора боје након 120 минута, док H-TiO₂-k за исто време разгради само 14 % боје. Може се закључити да је у случају фотодеградације AG25 фотокаталитичка ефикасност једнофазног TiO₂ унапређена синтезом наноккомпозита H-50%TiO₂/ZnO који садржи 42 мас.% анатаса и 58 мас.% ZnTiO₃. Ово показује да је цинк-метатитанат побољшао разградњу боје AG25 што потврђује да ова фаза може имати фотокаталитичку активност као што се спомиње у неким радовима у којима су разграђиване неке друге боје попут метиленско плава [288], родамин Б [290] и конго црвена [291].



Слика 4.74. Адсорпција и фотодеградација боје AG25 у присуству H-TiO₂-k и наноккомпозита H-50%TiO₂/ZnO-k.

Са слике 4.75. се види да код оба узорка готово да нема адсорпције боје EV током 30 минута проведених у мраку. Узорак H-TiO₂-k показује занемарљиву фотокаталитичку активност тек након 75 минута зрачења, док узорак H-50%TiO₂/ZnO не показује фотокаталитичку активност чак ни после 90 минута. Разлог томе је што је боја EV катјонска, те добијени материјали према таквим супстанцама не показују афинитет. Може се претпоставити да је површина добијених прахова позитивно наелектрисана у испитиваном раствору боје EV при рН-вредности (рН_(EV) = 5,3) која је мања од њихових изоелектричних

тачки [288], па је нису могли ни адсорбовати ни ефикасно разградити. Поред тога, EV спада у триарилметанске боје које су јако интензивне и њена разградња до потпуне минерализације подразумева бројна међустања, односно бројне интермедијарне производе фотодеградације. Стога је разградња EV [292] много комплекснија, а самим тим и спорија него што је то случај за боје RO16 [179], AG25 [293] и MB9 [294] чија разградња пролази кроз мањи број интермедијара.



Слика 4.75. Адсорпција и фотодеградација боје EV у присуству $H-TiO_2-k$ и нанокмозита $H-50\%TiO_2/ZnO$.

5. ЗАКЉУЧАК

У овој докторској дисертацији представљене су различите методе синтезе (хидротермална, солвотермална и преципитациона) појединачних ZnO, TiO₂ и CeO₂, али и нанокмпозита базираних на наведеним оксидима, у циљу добијања наноматеријала првенствено са што бољим фотокаталитичким својствима који би се даље користили као катализатори за уклањање разних загађујућих супстанци из воде. Синтетисано је 37 узорака, који су детаљно окарактерисани рендгенском дифракцијом, термијском анализом, различитим микроскопским и спектроскопским техникама.

Немодификовани прахови ZnO добијени хидротермалном и солвотермалном синтезом су показали велику ефикасност при фотодеградацији текстилне боје RO16. Независно од врсте синтезе, некалцинисани узорци су били активнији и од комерцијалног ZnO и од Degusse P-25. Међусобно поредећи, солвотермално добијене некалцинисане наночестице ZnO су се показале као незнатно ефикасније од хидротермално припремљених микроштапића. Примена сурфактанта PVP у овом случају допринела је малој величини кристалита и честица.

Сребром модификовани нанопрахови ZnO добијени солвотермалном и преципитационом методом садрже честице Ag које су дисперговане по површини ZnO. Просечне величине кристалита ZnO су 20 и 25 nm за S-Ag/ZnO и P-Ag/ZnO, редом, са претежно сферном морфологијом за све узорке невезано од методе синтезе. Сви узорци имају занемарљиво микронапрезање због ниске концентрације дефеката што значи да су добијене фазе са добро уређеним структурама. Узорци са већим садржајем сребра имају веће честице Ag (S-Ag/ZnO до ~ 100 nm, P-Ag/ZnO до ~ 500 nm) што има негативан ефекат на фотокатализу. Узорци S-Ag/ZnO су ефикаснији од узорака P-Ag/ZnO у разградњи боје RO16 због мекших агломерата, мањих честица сребра и боље адсорпције боје. Преципитациона метода због неопходне додатне калцинације на 400 °C доводи до формирања већих честица Ag и до стварања чврстих агрегата који су такође непожељни у фотокатализи. Солвотермално синтетисани узорци са мањим садржајем Ag (0,75 и 1,5 %), су се показали као најбољи фотокатализатори, са готово истим степеном ефикасности. То је због малих ($D < 40$ nm) и равномерно распоређених нанозрна Ag по површини наночестица ZnO и услед повећања средњег радијуса пора. S-0,75%Ag/ZnO показује велику ефикасност у фотодеградацији анјонских боја разградивши RO16, AG25 и MB9 за 75 минута, што је два пута брже од комерцијалног ZnO. Већа издужена зрна комерцијалног ZnO и постојање значајног микронапрезања у овом материјалу услед велике концентрације унутрашњих дефеката успорава фотокаталитичке реакције. Такође, S-0,75%Ag/ZnO поред изузетног антибактеријског дејства на бактерије *E.coli* и *S. aureus*, готово у потпуности спречава раст гљивице *C. Albicans* за разлику од немодификованог и комерцијалног ZnO који не показују антигљивично дејство.

Хидротермални третман TiO₂ у раствору NaOH концентрације 5 mol dm⁻³, што је знатно разблаженији раствор него што је то уобичајено за ове врсте третмана, проузиковао је да се садржај анатаса унутар производа смањује како температура и време хидротермалног третмана расту. Интензивирање хидротермалног третмана значајно повећава растворљивост TiO₂ при чему долази до фазне трансформације од приближно сферних наночестица анатаса до издужених нанолистова титаната. У UV-Vis спектрима је примећен померај ка краћим таласним дужинама са порастом температуре хидротермалног третмана, такође потврђујући потпун прелаз полазног наноанатаса у једнофазни титанат након најинтензивнијег третмана (160 °C и 18 h). Вредности специфичних површина смањују се са повећањем температуре хидротермалног третмана као последица формирања титаната. Утврђено је да присуство титанатне фазе Na_{2-x}H_xTi₂O₅·H₂O неповољно утиче на фотокаталитичка својства хидротермално третираног анатаса. Настали једнофазни титанат Na_{0,4}H_{1,6}Ti₂O₅·H₂O је

потпуно неактивна фаза за разградњу боје RO16 због његове ниске кристаличности, већег енергетског процепа, мање специфичне површине и запремине пора у поређењу са наноанатасом, али је добар сензор за влагу.

Нанопрахови CeO_2 добијени хидротермалном методом из различитих прекурсора се састоје од кристалита CeO_2 сличне морфологије налик на ромбичне и хексагоналне наноплочице. Добијена је прилично уједначена расподела величине кристалита (10–35 nm). Ипак, најмањи кристалити (~ 10 nm) са занемарљивим микронапрезањем су добијени од Ce(III) или Ce(IV) -соли које садрже нитрат-јоне, а нарочито уз додатак полиетилен-гликола као сурфактанта који је утицао на добијање најмање величине кристалита. Нанопрах CeO_2 добијен из $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ садржи адсорбоване SO_4^{2-} -јоне, што је довело до појаве дефеката и микронапрезања. Сви добијени нанопрахови CeO_2 су неефикасни фотокатализатори у разградњи боје RO16 што је последица мале концентрације површинских кисеоничних ваканција које су одговорне за одвијање фотокатализе код CeO_2 . С друге стране, адсорпција ове боје варира у зависности од врсте употребљених прекурсора. Заостали COO^- и SO_4^{2-} -јони на површини CeO_2 добијених из прекурсора церијум(III)-оксалата и церијум(IV)-сулфата, смањују или потпуно спречавају адсорпцију анјонске боје RO16. Међутим, потпуно чисти CeO_2 добијени из прекурсора церијум(III)-хлорида и церијум(IV)-нитрата уз употребу сурфактаната СТАВ и PEG за само 30 минута адсорбују 90 и 80 % раствора боје RO16, редом, те се убудуће могу користити као потенцијални адсорбенти.

CeO_2/ZnO нанокмозити добијени хидротермалном синтезом са различитим садржајем CeO_2 садрже наночестице CeO_2 које су распоређене по површини ZnO. Утврђено је да у свим узорцима величина сферних кристалита CeO_2 износи ~ 5 nm, док немодификован ZnO има бимодалну расподелу величине кристалита од 5 nm до 4 μm . Стога, морфологија ZnO варира од издужених нанозрна до микроштапића који граде 3-D морфологију сличну машнама, која се нарушава додавањем CeO_2 . Добијени нанокмозити H- CeO_2/ZnO са 2,5 и 10 mol.% CeO_2 имају сличну фотокаталитичку активност као немодификовани ZnO приликом разградње боје RO16. Иако сви синтетисани узорци имају сличне структурне, микроструктурне и оптичке карактеристике, узорак који садржи 5 mol.% CeO_2 има за 29 % бољу фотокаталитичку ефикасност у поређењу са осталим синтетисаним узорцима разградивши 90 % боје RO16 за 180 минута. То је последица синергијског ефекта CeO_2 и ZnO услед оптималног односа ове две фазе чиме је успорена рекомбинација носиоца наелектрисања и побољшана адсорпција у односу на једнофазни ZnO услед присуства CeO_2 као доброг адсорбента. У овом случају, изразито мала величина кристалита CeO_2 додатно је побољшала активност фотокатализатора.

Нанокмозит на бази TiO_2 и ZnO добијен хидротермалном синтезом (H-50% TiO_2/ZnO -k) садржи 42 mas.% анатаса и 58 mas.% цинк-метатитаната. Утврђено је да је добијен нанокристалинични композит с обзиром на то да величина кристалита код обе фазе није већа од 29 nm. Синтетисан нанокмозит H-50% TiO_2/ZnO -k, успешно разграђује анјонске боје RO16 и AG25, док приликом разградње катјонске боје EV показује занемарљиву фотокаталитичку активност. Овај нанокмозит има за 8 % мању ефикасност него хидротермално синтетисан наноанатас H- TiO_2 -k приликом уклањања RO16. Међутим, за уклањање AG25 бољи се показао нанокмозит H-50% TiO_2/ZnO -k, који је за 39 % ефикаснији од H- TiO_2 -k. У случају разградње катјонске боје EV, синтетисани једнофазни H- TiO_2 -k и нанокмозит H-50% TiO_2/ZnO -k показали су занемарљива адсорпциона и фотокаталитичка својства јер добијени наноматеријали због своје позитивно наелектрисане површине према таквим супстанцама немају афинитет, па је не могу ефикасно адсорбовати ни разградити.

Поређење свих узорака. Анализирајући све резултате, закључено је да се солвотермалном синтезом добија нешто ефикаснији фотокатализатор на бази ZnO него

хидротермалном и преципитационом методом. Ипак, може се рећи да добијени једнофазни нанопрахови ZnO имају међусобно приближне степене ефикасности независно од методе синтезе, врсте прекурсора и сурфактаната. Међутим, приликом синтезе ZnO фотокатализатора модификованог Ag препоручује се солвотермална техника пре него метода преципитације. Међу свим синтетисаним катализаторима у овој дисертацији, утврђено је да је солвотермално добијен нанопрах ZnO са малим садржајем Ag (0,75 %) најбољи за фотодеградацију боје RO16. Исти прах је исто толико ефикасан у разградњи других анијонски боја (AG25, MB9), затим погодан и за деградацију тешко разградиве катјонске боје EV, као и за уклањање бактерија и гљивица што га чини перспективним и мултифункционалним наноматеријалом јер може истовремено да обезбеди физичко-хемијски и биолошки третман прераде воде. Његова изузетна ефикасност огледа се и у томе што је бољи од Degusse P-25 TiO₂ (за 4%), од комерцијалног наноанатаса (за 42 %) и комерцијалног ZnO (за 22 %). Због свега тога, фотокаталитичка разградња текстилних боја помоћу S-0,75%Ag/ZnO може бити изузетно ефикасан, економичан и еколошки прихватљив третман за пречишћавање отпадних вода. Хидротермално синтетисан титан-диоксид, у форми анатаса, такође је фотокаталитички активан за разградњу боје RO16, приближно исте ефикасности као комерцијални наноанатас и као немодификовани ZnO синтетисани солвотермалном и преципитационом методом. Међутим, тако синтетисан TiO₂ је мање ефикасан за разградњу боја RO16 (за 15 %), AG25 (за 91 %) и EV (за 40 %) у односу на S-0,75%Ag/ZnO. С друге стране, утврђено је да су хидротермално добијени чисти нанопрахови CeO₂ одлични адсорбенти за уклањање боје RO16. Анализирајући фотокаталитичку активност синтетисаних нанокompозита, закључено је да присуство цинк-метатитанатне фазе у нанокompозиту H-50%TiO₂/ZnO убрзава фотодеградацију боје AG25 у односу на чист анатас, али успорава разградњу боје RO16. Хидротермално синтетисан композит CeO₂/ZnO са 5 mol.% CeO₂ показује бољу фотокаталитичку ефикасност у поређењу са хидротермално синтетисаним CeO₂ (H-CeO₂-k) и ZnO (H-0%CeO₂/ZnO). Међутим, у односу на комерцијални ZnO и све остале ZnO прахове синтетисане у овој дисертацији, H-5%CeO₂/ZnO спорије разграђује RO16 услед већих честица ZnO формираних на вишој температури у одсуству сурфактаната и органских растварача. Зато се приликом синтезе модификованих фотокатализатора препоручују релативно ниске температуре или употреба сурфактаната и органских растварача, док се приликом синтезе једнофазног оксидног фотокатализатора могу користити хидро-, солвотермална и преципитациона метода, а да добијени фотокатализатори буду приближно ефикасни.

Резултати проистекли из ове дисертација показали су да ZnO који се лако синтетише на температурама нижим од температура синтезе TiO₂ и CeO₂, може бити добра алтернатива титан-диоксиду који важи за најбољи комерцијално доступан фотокатализатор. Иако је модификовање ZnO сребром дало најбоље резултате чинећи га активним у видљивом делу спектра, свакако се и модификовање другим оксидима препоручује за даља истраживања, унапређивања и дизајнирања. Узимајући све синтетисане материјале у обзир и бројне факторе од којих зависи фотокатализа, у овој дисертацији је утврђено да је за фотокаталитичку активност нанопрахова битнија мала величина и добра расподела честица и велики пречник пора, него мала ширина забрањене зоне и велика специфична површина. Код материјала на бази ZnO и TiO₂ уочена је и директна зависност између адсорпције и фотодеградације боје. Ова дисертација је управо пример како се оптимизацијом услова синтезе може постићи контрола структурних, микроструктурних, оптичких и текстуралних карактеристика нанопрахова, а самим тим се може дириговати адсорпциона, фотокаталитичка и антимикробна активност ради њихове даље примене у пречишћавању отпадних вода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen, Chapter 2, *Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis*, 2017, 19–40.
- [2] R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art*, *Catalysis Today*, 39 (1997) 219–231.
- [3] C.C. Kaan, A.A. Aziz, S. Ibrahim, M. Matheswaran, P. Saravanan, *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment, A Review*, *Studies on Water Management Issues*, Chapter 9, Intech Publishers, USA, 2012, 219–236.
- [4] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, *Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review*, *Water, Air, & Soil Pollution*, 215 (2011) 3–29.
- [5] A.O. Ibhadon, P. Fitpatrick, *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*, *Catalysts*, 3 (2013) 189–218.
- [6] J. Zdravković, B. Simović, A. Golubović, D. Poleti, I. Veljković, M. Šćepanović, G. Branković, *Comparative Study of CeO₂ Nanopowders Obtained by Hydrothermal Method from Various Precursors*, *Ceramics International*, 41 (2015) 1970–1979.
- [7] D.V. Bavykin, F.C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications*, RSC Nanoscience and Nanotechnology, Cambridge, UK, 2009.
- [8] G.-S. Guo, C.-N. He, Z.-H. Wang, F.-B. Gu, D.-M. Han, *Synthesis of titania and titanate nanomaterials and their application in environmental analytical chemistry*, *Talanta*, 72 (2007) 1687–1692.
- [9] K. Kordas, M. Mohl, Z. Konya, A. Kukovec, *Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation*, *Translational Materials Research*, 2 (2015) 015003/1–18.
- [10] S.M. Lam, J.C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review*, *Desalination and Water Treatment*, 41 (2012) 131–169.
- [11] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*, *Materials*, 7 (2014) 2833–2881.
- [12] B. Simović, A. Golubović, I. Veljković, D. Poleti, J. Zdravković, D. Mijin, A. Bjelajac, *Hydro- and solvothermally-prepared ZnO and its catalytic effect on photodegradation of Reactive Orange 16 dye*, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 79 (2014) 1433–1443.
- [13] B. Simović, D. Poleti, A. Golubović, A. Matković, M. Šćepanović, B. Babić, G. Branković, *Enhanced photocatalytic degradation of RO16 dye using Ag modified ZnO nanopowders prepared by the solvothermal method*, *Processing and application of ceramics*, 11 (2017) 27–38.
- [14] N.M. Tomić, Z.D. Dohčević-Mitrović, N.M. Paunović, D.Ž. Mijin, N.D. Radić, B.V. Grbić, S.M. Aškračić, B.M. Babić, D.V. Bajuk-Bogdanović, *Nanocrystalline CeO_{2-δ} as effective adsorbent of azo dyes*, *Langmuir*, 30 (2014) 11582–11590.
- [15] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (2009) 148–154.
- [16] S.M. Gupta, M. Tripathi, *A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route*, *Central European Journal of Chemistry*, 10(2) (2012) 279–294.
- [17] D. Chen, H. Zhang, S. Hu, J. Li, *Preparation and Enhanced Photoelectrochemical Performance of Coupled Bicomponent ZnO-TiO₂ Nanocomposites*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 117–122.
- [18] J. Kaur, S. Bhukal, K. Gupta, M. Tripathy, S. Bansal, S. Singhal, *Nanocomposite of CeO₂ and ZnO: An active material for the treatment of contaminated water*, *Materials Chemistry and Physics*, 177 (2016) 512–520.

- [19] D. Kallappa, V.T. Venkatarangiah, *Synthesis of CeO₂ doped ZnO nanoparticles and their application in Zn-composite coating on mild steel*, Arabian Journal of Chemistry, 13 (2020) 2309–2317.
- [20] Z. Jerković, G. Pavlović, *Ekološki aspekti primjene nanomaterijala-nanoekologija*, International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology, 5 (2015) 68–85.
- [21] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, *Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations*, Beilstein Journal of Nanotechnology, 9 (2018) 1050–1074.
- [22] K.E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, Doubleday, 1986.
- [23] R.W. Siegel, *Nanophase Materials*, Encyclopedia of Applied Physics, VCH Publishers: Weinheim, Germany, 11 (1994) 173–200.
- [24] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [25] H.H.M. Darweesh, *Nanomaterials: Classification and Properties-Part I*, Nanoscience, 1 (2017) 1–11.
- [26] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods*, Angewandte Chemie International Edition, 41 (2002) 1188–1191.
- [27] G.Q. Lu, X.S. Zhao, *Nanoporous materials-Science and Engineering, An overview*, Chapter I, University of Birmingham library, 2004, 1–13.
- [28] L. Wang, W. Ding, Y. Sun, *The preparation and application of mesoporous materials for energy storage*, Materials Research Bulletin, 83 (2016) 230–249.
- [29] H. Sawada, R. Wang, A.W. Sleight, *An Electron Density Residual Study of Zinc Oxide*, Journal of Solid State Chemistry, 122 (1996) 148–150.
- [30] A.R. West, *Osnovi hemije čvrstog stanja, Basic Solid State Chemistry*, prevod na srpski jezik priredio D. Poleti (u štampi).
- [31] <https://rruff.info/Sphalerite/R040136>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.
- [32] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices*, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301/1–102.
- [33] A. Alvarado J. Attapattu, Y. Zhang, C. Changfeng, *Thermoelectric properties of rocksalt ZnO from first-principles calculations*, Journal of Applied Physics, 118 (2015) 1–7.
- [34] <https://rruff.info/halite/display=default/R070534>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.
- [35] E. Wiberg, A.F. Holleman, N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, 2001.
- [36] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5818>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.
- [37] N.T. Nolan, *Sol-gel synthesis and characterisation of novel metal oxide nanomaterials for photocatalytic applications*, Doctoral thesis, Dublin Institute of Technology, Dublin, 2010.
- [38] N. Rahimi, R.A. Pax, E.M.A. Gray, *Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications*, Progress in Solid State Chemistry, 44 (2016) 86–105.
- [39] H. Sutrisno, S. Sunarto, *Polymorphic transformation of titanium dioxide caused by heat treatment of protonic lepidocrocite titanate*, Indonesian Journal of Chemistry, 10(2) (2010) 143–148.
- [40] <https://rruff.info/anatase/display=default/R120064>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.
- [41] <https://rruff.info/rutile/display=default/R040049>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.
- [42] <https://rruff.info/brookite/display=default/R050591>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.

- [43] J. Zhang, P. Sun, P. Jiang, Z. Guo, W. Liu, Q. Lu and W. Cao, *Formation Mechanism of TiO₂ Polymorphs under Hydrothermal Conditions Based on Structure Evolution of [Ti(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{4-h} Monomers*, J. Mater. Chem. C, Journal of Materials Chemistry C, 7 (2019) 5764–5771.
- [44] N. Wetchakun, S. Phanichphant, *Effect of temperature on the degree of anatase–rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method*, Current Applied Physics, 8 (2008) 343–346.
- [45] C. Byrne, R. Fagan, S. Hinder, D.E. McCormack, C. Pillai, *New Approach of Modifying the Anatase to Rutile Transition Temperature in TiO₂ Photocatalysts*, RSC Advances, 6 (2016) 95232–95238.
- [46] W. Zhang, S.Chen, S. Yu, Y. Yin, *Experimental and theoretical investigation of the pH effect on the titania phase transformation during the sol–gel process*, Journal of Crystal Growth, 308 (2007) 122–129.
- [47] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials Science, 46 (2011) 855–874.
- [48] J. Li, T. Ishigaki, *Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles*, Acta Materialia, 52 (2004) 5143–5150.
- [49] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L.Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, *Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review*, RSC Advances, 5 (2015) 79479–79510.
- [50] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Trykc, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports 63 (2008) 515–582.
- [51] M.G. Brik, Ž.M. Antić, K.Vuković, M.D. Dramićanin, *Judd-Ofelt Analysis of Eu³⁺ Emission in TiO₂ Anatase Nanoparticles*, Materials Transactions, 56 (2015) 1416–1418.
- [52] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing*, Advanced Materials, 11 (1999) 1307–1311.
- [53] A. Eguía-Barrio, E. Castillo-Martínez, M. Zarrabeitia, M.A. Muñoz-Márquez, M. Casas-Cabanas, T. Rojo, *Structure of H₂Ti₃O₇ and its evolution during sodium insertion as anode for Na ion batteries*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2015) 6988–6994.
- [54] Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L.M. Peng, *Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment*, Advanced Materials, 14 (2002) 1208–1211.
- [55] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K.J. Nishio, *Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉·H₂O in a hydrothermal treatment using various titania sources*, Journal of Materials Science volume, 39 (2004) 4239–4245.
- [56] R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, *Alkali metal cation intercalation properties of titanate nanotubes*, Chemical Communications, (2005) 948–950.
- [57] R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations*, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 6210–6214.
- [58] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂*, Dalton Transactions, (2003) 3898–3901.
- [59] C.C. Tsai, H. Teng, *Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments*, Chemistry of Materials, 18 (2006) 367–373.
- [60] B. Simović, A. Dapčević, J. Zdravković, N. Tasić, S. Kovač, J. Krstić, G. Branković, *From titania to titanates: Phase and morphological transition in less alkaline medium under mild conditions*, Journal of Alloys and Compounds, 781 (2019) 810–819.
- [61] <https://rruff.info/chem=Ce,O/display=default/R050379>, последњи пут приступљено 19.1.2022. године.
- [62] A. Younis, D. Chu, S. Li, *Cerium Oxide Nanostructures and their Applications*, Functionalized Nanomaterials, Chapter 3, InTech, 2016.
- [63] P. Koteswararao, B.M. Suresh, B.N. Wani, P.V.B. Rao, *Review on Different Components of Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of Powder Metallurgy & Mining, 6 (2017) 1–4.

- [64] W. Hayes, A.M. Stoneham, *Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids*, Courier Dover Publications, 2004.
- [65] G.M. Ganesan, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, T.K. Varadarajan, *Photocatalytic behavior of CeO₂-TiO₂ system for the degradation of methylene blue*, Indian Journal of Chemistry Section a, 48(4) (2009) 480–488.
- [66] C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects*, The Journal of Physical Chemistry, 98 (1994) 6392–6398.
- [67] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga, *Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size*, Physical Review B, 69 (2004) 125415/1–9.
- [68] T. Mihajlović, *Hidrotermalna sinteza u mineralogiji i nauci o čvrstom stanju, skripta*, Beč-Beograd (2006).
- [69] K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology for nanotechnology*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 53 (2007) 117–166.
- [70] Solvothermal Synthesis - an overview, ScienceDirect Topics <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/solvothermal-synthesis>, последњи пут приступљено 20.1.2022. године.
- [71] N. Asim, S.Ahmedi, M.A. Alghoul, F.Y. Hammadi, K. Saeedfar, K. Sopian, *Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells, Review Article*, International Journal of Photoenergy, 2014 (2014) 1–21.
- [72] B. Baruwati, D.K. Kumar, S.V. Manorama, *Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH*, Sensors and Actuators B: Chemical, 119 (2006) 676–682.
- [73] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, H.K. Seo, G.S. Kim, G. Khang, H.S. Shin, *Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers*, Materials Research Bulletin, 42 (2007) 1640–1648.
- [74] G.-S. Kim, Y.-S. Kim, H.-K. Seo, H.-S. Shin, *Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process*, Korean Journal of Chemical Engineering, 23 (2006) 1037–1045.
- [75] K. Kiatkittipong, C. Ye, J. Scott, R. Amal, *Understanding Hydrothermal Titanate Nanoribbon Formation*, Crystal Growth & Design, 10 (2010) 3618–3625.
- [76] S. Pavasupree, J. Jitputti, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO₂ nanopowders*, Materials Research Bulletin, 43 (2008) 149–157.
- [77] J. Jitputti, S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method*, Journal of Solid State Chemistry, 180 (2007) 1743–1749.
- [78] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, *Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes*, Journal of Catalysis, 229 (2005) 206–212.
- [79] G. Jayakumar, A.A. Irudayaraj, A.D. Raj, *Particle Size Effect on the Properties of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method*, Mechanics, Materials Science & Engineering Journal, Magnolithe, 9 (1) (2017).
- [80] X. Chen, S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, Chemical Reviews, 107 (2007) 2891–2959.
- [81] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32 (2004) 33–177.
- [82] J.-M. Jang, S.-D. Kim, H.-M. Choi, J.-Y. Kim, W.-G. Jung, *Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process*, Materials Chemistry and Physics, 113 (2009) 389–394.
- [83] D. Chen, X. Jiao, G. Cheng, *Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies*, Solid State Communications, 113 (2000) 363–366.

- [84] D. Yiamsawas, K. Boonpavanitchakul, W. Kangwansupamonkon, *Preparation of ZnO Nanostructures by Solvothermal Method*, Journal of Microscopy Society of Thailand, 23(1) (2009) 75–78.
- [85] A.A. Ismail, A. El-Midany, E.A. Abdel-Aal, H. El-Shall, *Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique*, Materials Letters 59 (2005) 1924–1928.
- [86] L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, S.L. Suib, *ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity*, Chemistry of Materials 21 (2009) 2875–2885.
- [87] A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.S. Ningthoujam, J.S. Ahn, R.B. Pode, *Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method*, Advanced Powder Technology, 24 (2013) 331–335.
- [88] K.M. Kumar, B.K. Mandal, E.A. Naidu, M. Sinha, K.S. Kumar, P.S. Reddy, *Synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures and its antimicrobial activity*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 104 (2013) 171–174.
- [89] W. Jia, S. Dang, H. Liu, Z. Zhang, C. Yu, X. Liu, B. Xu, *Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution*, Materials Letters, 82 (2012) 99–101.
- [90] Y. Wang, C. Ma, X. Sun, H. Li, *Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method*, Inorganic Chemistry Communications, 5 (2002) 751–755.
- [91] P. Li, Y. Wei, H. Liu, X.K. Wang, *Growth of well-defined ZnO microparticles with additives from aqueous solution*, Journal of Solid State Chemistry, 178 (2005) 855–860.
- [92] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara., *Formation of Titanium Oxide Nanotube*, Langmuir, 14 (1998) 3160–3163.
- [93] D.L. Morgan, *Alkaline hydrothermal treatment of titanate nanostructures*, PhD by Publication, Queensland, University of technology, 2010.
- [94] J.H. Kim, G.-D. Lee, S.S. Park, S.-S. Hong, *Hydrothermal synthesis of titanium dioxides using acidic and basic peptizing agents and their photocatalytic activity on the decomposition of orange II*, Studies in Surface Science and Catalysis, 159 (2006) 237-240.
- [95] G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, E.P. Melian, O.G. Diaz, J. M. Dona, *Influence of amine template on the photoactivity of TiO₂ nanoparticles obtained by hydrothermal treatment*, Applied Catalysis B: Environmental, 78 (2008) 176–182.
- [96] M. Akarsu, M. Asilturk, F. Sayilkan, N. Kiraz, E. Arpac, H. Sayilkan, *A Novel Approach to Hydrothermally Synthesis of Anatase Titania Nanoparticle and the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B*, Turkish Journal of Chemistry, 30(3) (2006) 333–343.
- [97] D.V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, *Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications*, Advanced Materials, 18 (2006) 2807–2824.
- [98] S. Muniyappan, T. Solaiyammal, K. Sudhakar, A. Karthigeyan, P. Murugakoothan, *Conventional hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: Systematic discussions on structural, optical, thermal and morphological properties*, Modern Electronic Materials, 3 (2017) 174–178.
- [99] Y. Lan, X.P. Gao, H.Y. Zhu, Z.F. Zheng, T.Y. Yan, F. Wu, S.P. Ringer, D.Y. Song, *Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder*, Advanced Functional Materials, 15 (2005) 1310–1318.
- [100] Y.X. Zhang, G.H. Li, Y.X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L.D. Zhang, *Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires*, Chemical Physics Letters, 365 (2002) 300–304.
- [101] J. Xie, X. Wang, Y. Zhou, *Understanding Formation Mechanism of Titanate Nanowires through Hydrothermal Treatment of Various Ti-Containing Precursors in Basic Solutions*, Journal of Materials Science & Technology, 28 (2012) 488–494.
- [102] Z. Chang, J. Liu, J.F. Liu, X.M. Sun, *Titanate nanosheets and nanotubes: alkalinity manipulated synthesis and catalyst support application*, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 277–282.

- [103] Ö. Kepenekci, *Hydrothermal preparation of single crystalline CeO₂ nanoparticles and the influence of alkali hydroxides on their structure and optical behavior*, MS Thesis, Izmir Institute of Technology, 2009.
- [104] C. Pan, D. Zhang, L. Shi, *CTAB assisted hydrothermal synthesis, controlled conversion and CO oxidation properties of CeO₂ nanoplates, nanotubes, and nanorods*. *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1298–1306.
- [105] B. Tang, L. Zhuo, J. Ge, G. Wang, Z. Shi, J. Niu, *A surfactant-free route to single-crystalline CeO₂ nanowires*, *Chemical Communications*, 28 (2005) 3565–3567.
- [106] P.X. Huang, F. Wu, B.L. Zhu, X.P. Gao, H.Y. Zhu, T.Y. Yan, W.P. Huang, S.H. Wu, D.Y. Song, *CeO₂ nanorods and gold nanocrystals supported on CeO₂ nanorods as catalyst*, *Journal of Materials Chemistry*, 109 (2005) 19169–19174.
- [107] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R.-Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *Shape selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 24380–24385.
- [108] A.D. Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst*, *Review, Catalysts* 3 (2013) 36–73.
- [109] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59.
- [110] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, *Applied Catalysis A: General*, 389 (2010) 1–8.
- [111] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, *Pesticide chemical oxidation: state-of-art, review paper*, *Water Research*, 34 (2000) 366–377.
- [112] D. Chen, Z. Wang, T. Ren, H. Ding, W. Yao, R. Zong, Y. Zhu, *Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 15300–15307.
- [113] W. Zhou, H. Fu, *Defect-Mediated Electron–Hole Separation in Semiconductor Photocatalysis*, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5 (2018) 1240–1254.
- [114] A. Gnanaprakasam, V.M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, *Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review*, *Indian Journal of Materials Science*, 2015 (2015) 16 pages.
- [115] M. Henderson, *A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis*, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185–297.
- [116] A. Kumar, G. Pandey, *A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials*, *Material Science & Engineering International Journal*, 1(3) (2017) 106–114.
- [117] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 224 (2000) 202–207.
- [118] Y. Sakata, T. Yamamoto, T. Okazaki, H. Imamura, S. Tsuchiya, *Generation of Visible Light Response on the Photocatalyst of a Copper Ion Containing TiO₂*, *Chemistry Letters*, 27 (1998) 1253–1257.
- [119] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86 (2005) 309–348.
- [120] K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha, *Electrochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles*, *Nano-Micro Letters*, 4 (2012) 14–24.
- [121] Y. Dong, C. Feng, P. Jiang, G. Wang, K. Li, H. Miao, *Simple one-pot synthesis of ZnO/Ag heterostructures and the application in visiblelight-responsive photocatalysis*, *RSC Advanced*, 4 (2014) 7340–7346.
- [122] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, *Antibacterial and photocatalytic activities of sonochemically prepared ZnO and Ag-ZnO*, *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2010) 587–591.

- [123] C. Wang, E. Shen, E. Wang, L. Gao, Z. Kang, C. Tian, Y. Lan, C. Zhang, *Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature*, *Materials Letters*, 59 (2005) 2867–2871.
- [124] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77 (2003) 65–82.
- [125] A. Pandurangam, P. Kamala, S. Uma, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Degradation of basic yellow auramine O-A textile dye by semiconductor photocatalysis*, *Indian Journal of Chemical Technology*, 8(6) (2001) 496-499.
- [126] T.W. Gebreslassie, M. Pattabi, R.M. Pattabi, *Review on the Photocatalytic Degradation of Dyes and Antibacterial Activities of Pure and Doped-ZnO*, *International Journal of Science and Research*, 4 (2015) 2255–2264.
- [127] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts*, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental*, 34 (1999) 1829–1838.
- [128] C.A.K. Gouvea, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Duran, N. Nagata, P. Peralta-Zamora, *Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution*, *Chemosphere*, 40 (2000) 433–440.
- [129] B. Dindar, S. Icli, *Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140 (2001) 263–268.
- [130] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, *Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 54 (2004) 19–24.
- [131] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2004) 317–322.
- [132] N. Daneshvar, S. Aber, M.S.S. Dorraji, A.R. Khataee M.H. Rasoulifard, *Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light*, *Separation and Purification Technology*, 58 (2007) 91–98.
- [133] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, *Nature*, 238 (1972) 37–38.
- [134] A. Stoyanova, H. Hitkova, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova, N. Ivanova, M. Sredkova, *Synthesis and antibacterial activity of TiO₂/ZnO nanocomposites prepared via nonhydrolytic route*, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48 (2013) 154–161.
- [135] M. Mitić, *Fotokatalitička dekolizacija odabranih boja preko katalizatora na bazi titan(IV)-oksida*, Master rad, Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, 2013.
- [136] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 735–758.
- [137] C. Su, B.Y. Hong, C.M. Tseng, *Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide*, *Catalysis Today*, 96 (2004) 119–126.
- [138] K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, *Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action*, *Chemical Physics Letters*, 187 (1991) 73–76.
- [139] K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 7781–7787.
- [140] J. Huang, H. Ding, W.S. Dodson, Y. Li, *Application of TiO₂ sol for UV radiation measurements*, *Analytica Chimica Acta*, 311 (1995) 115–122.
- [141] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4545–4549.

- [142] Y.-H. Tseng, C.-S. Kuo, C.-H. Huang, Y.-Y. Li, P.-W. Chou, C.-L. Cheng, M.-S. Wong, *Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity*, *Nanotechnology*, 17 (2006) 2490–2497.
- [143] M. Muneer, D. Bahnemann, *Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 95–111.
- [144] <http://www.plasmachem.com/shop/en/-type-p25/283-pl-tio-p25.html>, последњи пут приступљено 20.1.2022. године.
- [145] N. Tomić, M. Gruji-Brojčin, N. Finčur, B. Abramović, B. Simović, J. Krstić, B. Matović, M. Šćepanović, *Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route*, *Materials Chemistry and Physics*, 163 (2015) 518–528.
- [146] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*, *Nanotechnology*, 19 (2008) 1–10.
- [147] Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, X. Hu, *Hydrothermal preparation of nanosized brookite powders*, *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10) (2000) 2634–2636.
- [148] S. Okano, S. Yamamuro, T. Tanaka, *Synthesis of brookite-typed titania from titanium chloride solution*, *Science in China Series E: Technological Sciences*, 52 (2009) 190–192.
- [149] D.Ž. Mijin, *Fotodegradacija sintetskih boja pomoću vidljive i sunčeve svetlosti*, *Hemijska industrija*, 59 (2005) 332–338.
- [150] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials*, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 5987–6041.
- [151] B. Choudhury, P. Chetri, A. Choudhury, *Oxygen defects and formation of Ce³⁺ affecting the photocatalytic performance of CeO₂ nanoparticles*, *RSC Advances*, 4 (2014) 4663–4671.
- [152] N.M. Tomić, *Adsorpcija i fotokatalitička svojstva nanomaterijala na bazi cerijevog (IV) oksida i titanijum (IV) oksida*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizički hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2017.
- [153] M.D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J.M. Coronado, *Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities*, *Review*, *Energy and Environmental Science*, 2 (2009) 1231–1257.
- [154] R. Ma, S. Zhang, T. Wen, P. Gu, L. Li, G. Zhao, F. Niu, Q. Huang, Z. Tang, X. Wang, *A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants*, *Catalysis Today*, 335 (2018) 20–30.
- [155] R.J. Tayade, V. Gandhi, *Photocatalytic Nanomaterials for Environmental Applications*, *Materials Research Foundations*, 27 (2018).
- [156] G.M. Gupta, M. Tripathi, *A review of TiO₂ nanoparticles*, *Chinese Science Bulletin*, 56 (2011) 1639–1657.
- [157] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*, *Water Research.*, 88 (2016) 428–448.
- [158] J. Liqiang, W. Dejun, W. Baiqia, L. Shudan, X. Baifu, F. Honggang, S. Jiazhong, *Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244 (2006) 193–200.
- [159] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad, *Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods*, *Global Nest Journal*, 10 (2008) 1–7.
- [160] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1–14.
- [161] S. Chakrabarti, B.K. Dutta, *Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst*, *Journal of Hazardous Materials B*, 112 (2004) 269–278.

- [162] K.M. Reza, A.S.W. Kurny, F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*, Applied Water Science, 7 (2017) 1569–1578.
- [163] M. Kosmulski, *The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase*, Advances in Colloid and Interface Science, 99 (2002) 255–264.
- [164] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water Research, 44 (2010) 2997–3027.
- [165] M. Kosmulski, *The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update*, Advances in Colloid and Interface Science 275 (2020) 102064/1–18.
- [166] C. Zeng, C. Nguyen, S. Boitano, J.A. Field, F. Shadman, R. Sierra-Alvarez, *Cerium dioxide (CeO₂) nanoparticles decrease arsenite (As(III)) cytotoxicity to 16HBE14o- human bronchial epithelial cells*, Environmental Research, 164 (2018) 452–458.
- [167] A. Degen, M. Kosec, *Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution*, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 667–673.
- [168] W.Z. Tang, C.P. Huang, *Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions*, Water Research, 29 (1995) 745–756.
- [169] D.F. Ollis, *Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions*, in: E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1991, pp. 593–622.
- [170] M. Janus, E. Kusiak-Nejman, A.W. Morawski, *Influence of water temperature on the photocatalytic activity of titanium dioxide*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 106 (2012) 289–295.
- [171] V. Djokić, J. Vujović, A. Marinković, R. Petrović, Dj. Jančković, A. Onjia, D. Mijin, *A study of the photocatalytic degradation of the textile dye CI Basic Yellow 28 in water using a P160 TiO₂-based catalyst*, Journal of the Serbian Chemical Society, 77 (2012) 1747–1757.
- [172] A. Tomašević, J. Đaja, S. Petrović, E.E. Kiss, D. Mijin, *A study of the photocatalytic degradation of methomyl by UV light*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 15 (2009) 17–19.
- [173] T. Robinson, G. Mc Mullan, R. Marchant, P. Nigam, *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Review paper, Bioresource Technology, 77 (2001) 247–255.
- [174] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer, *Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media*, Review, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9 (2008) 171–192.
- [175] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions*, Applied Catalysis B: Environmental, 40 (2003) 271–286.
- [176] https://global-standard.org/images/resource-library/documents/standard-and-manual/gots_version_6_0_en1.pdf, последњи пут приступљено 20.1.2022. године.
- [177] Y. Fu, T. Viraraghavan, *Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised Aspergillus niger fungal biomass*, Water SA, 29 (2003) 465–472.
- [178] K. Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley, Germany, 2003, pp. 1–658.
- [179] S. Bilgi, C. Demir, *Identification of photooxidation degradation products of CI Reactive Orange 16 dye by gas chromatography–mass spectrometry*, Dyes and Pigments, 66 (2005) 69–76.
- [180] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=dye>, последњи пут приступљено 20.1.2022. године.
- [181] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals*, Desalination, 276 (2011) 13–27.

- [182] S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, *Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles*, Materials Science and Engineering C, 44 (2014) 278–284.
- [183] R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, H.S. Nalwa, *Antimicrobial Properties of ZnO Nanomaterials: A Review*, Ceramics International, 43 (2017) 3940–3961.
- [184] A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, S.S. Habib, A. Memic, *Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study*, International Journal of Nanomedicine, 7 (2011) 6003–6009.
- [185] N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, *Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study*, Science and Technology of Advanced Materials, 9 (2008) 1–7.
- [186] Z. Emami-Karvani, P. Chehrazi, *Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on Gram positive and gram-negative bacteria*, African Journal of Microbiology Research, 5 (2011) 1368–1373.
- [187] L. Kvitek, A. Panacek, R. Prucek, J. Soukupova, M. Vanickova, M. Kolar, R. Zboril, *Antibacterial activity and toxicity of silver - nanosilver versus ionic silver*, Journal of Physics: Conference Series 304 (2011) 012029/1–8.
- [188] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, *Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)*, Journal of Nanoparticle Research, 9(3) (2007) 479–489.
- [189] J.T. Seil, T.J. Webster, *Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature*, International Journal of Nanomedicine, 7 (2012) 2767–2781.
- [190] T.K. Pathak, R.E. Kroon, V. Craciun, M. Popa, M.C. Chifiriuc, H.C. Swart, *Influence of Ag, Au and Pd noble metals doping on structural, optical and antimicrobial properties of zinc oxide and titanium dioxide nanomaterials*, Heliyon, 5 (2019) 1–15.
- [191] K. Gupta, R.P. Singh, A. Pandey, A. Pandey, *Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against S. aureus, P. aeruginosa and E. coli*, Beilstein Journal Nanotechnology, 4 (2013) 345–351.
- [192] T. Sun, H. Hao, W.T. Hao, S.M. Yi, X.P. Li, J.R. Li, *Preparation and antibacterial properties of titanium-doped ZnO from different zinc salts*, Nanoscale Research Letters, 9 (2014) 98.
- [193] H. Farahani, R. Wagiran, M.N. Hamidon, *Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review*, Sensors, 5 (2014) 7881–7939.
- [194] Z. Chen, C. Lu, *Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms*, Sensor Letters, 4 (2005) 274–295.
- [195] T. Thilagavathi, *Effect of Polymers (PEG and PVP) on Sol-Gel Synthesis of Microsized Zinc Oxide*, Journal of Nanomaterials, 2013 (2013) 1–7.
- [196] A.P. Carapeto, A.M. Ferraria, A.M. Botelho do Rego, *Unraveling the reaction mechanism of silver ions reduction by chitosan from so far neglected spectroscopic features*, Carbohydrate Polymers, 174 (2017) 601–609.
- [197] M.B. Ahmad, M.Y. Tay, K. Shamel, M.Z. Hussein, J.J. Lim, *Green Synthesis and Characterization of Silver/Chitosan/Polyethylene Glycol Nanocomposites without any Reducing Agent*, International Journal of Molecular Sciences, 12 (2011) 4872–4884.
- [198] H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, 2(2) (1969) 65–71.
- [199] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF. A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis*, Version 1.9c, France, 2001.
- [200] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WINPLOTR: a graphic tool for powder diffraction*, France, 2005.
- [201] P.M. Shafi, A.C. Bose, *Impact of crystalline defects and size on Xray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals*, AIP Advances, 5 (2015) 057137/1–10.
- [202] W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell 2.0 for Windows*, Powder Diffraction, 13 (1998) 256–259.
- [203] T.J.B. Holland, S.A.T. Redfern, *Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics*, Mineralogical Magazine, 61 (1997) 65–77.

- [204] L.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.W. Chan, I.P. Herman, *Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering*, Physical Review Journals, 64 (2001) 2454071–2454078.
- [205] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309–319.
- [206] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 373–380.
- [207] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *Studies on pore systems in catalysts: V. The t method*, Journal of Catalysis, 4 (1965) 319–323.
- [208] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Elsevier, London, 1998.
- [209] Shimadzu, *Application news, Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors-Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectre*, Spectrophotometric Analysis, No.A428
- [210] <https://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk1/intro.html>, последњи пут приступљено 20.1.2022. године.
- [211] M.V. Nikolić, Z.Z. Vasiljević, M.D. Luković, V.P. Pavlović, J. Vujančević, M. Radovanović, J.B. Krstić, B. Vlahović, V.B. Pavlović, *Humidity sensing properties of nanocrystalline pseudobrookite (Fe₂TiO₅) based thick films*, Sensors & Actuators: B. Chemical, 277 (2018) 654–664.
- [212] R.S. Dhodapkar, V. Chaturvedi, N.R. Neti, S.N. Kaul, *Heterogenous solar photocatalysis of two commercial reactive azo dyes*, Annali di Chimica, 93 (2003) 739–744.
- [213] E. Yassitepe, H.C. Yatmaz, C. Ozturk, K. Ozturk, C. Duran, *Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 198 (2008) 1–6.
- [214] L.S. Roselin, R. Selvin, *Photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 dye in a ZnO coated thin film flow photoreactor*, Science of Advanced Materials, 3 (2011) 251–258.
- [215] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, Amsterdam, 2007, 644.
- [216] M. Maneva, N. Petrov, *On the thermal decomposition of Zn(NO₃)₂·6H₂O and its deuterated analogue*, Journal of Thermal Analysis, 35 (1989) 2297–2303.
- [217] D.L. Golić, G. Branković, M.P. Nešić, K. Vojisavljević, A. Rečnik, N. Daneu, S. Bernik, M. Šćepanović, D. Poleti, Z. Branković, *Structural characterization of self-assembled ZnO nanoparticles obtained by the sol–gel method from Zn(CH₃COO)₂·2H₂O*, Nanotechnology, 22 (2011) 395603/1–9.
- [218] C. Song, X. Dong, *Preparation and Characterization of Tetracomponent ZnO/SiO₂/SnO₂/TiO₂ Composite Nanofibers by Electrospinning*, Advances in Chemical Engineering and Science, 2 (2012) 108–112.
- [219] R.Y. Hong, J.H. Li, L.L. Chen, D.Q. Liu, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, *Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles*, Powder Technology, 189 (2009) 426–432.
- [220] G. Xiong, U. Pal, J.G. Serrano, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective*, Physica Status Solidi C, 3 (2006) 3577–3581.
- [221] K.K. Ioannis, A.A. Triantafyllos, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*, Applied Catalysis B, 149 (2004) 1–14.
- [222] C.Y. Chen, *Photocatalytic degradation of azo dye Reactive Orange 16 by TiO₂, Water, Air & Soil Pollution*, 202 (2009) 335–342.
- [223] B. Subash, B. Krishnakumar, R. Velmurugan, M. Swaminathan, M. Shanthi, *Synthesis of Ce co-doped Ag-ZnO photocatalyst with excellent performance for NBB dye degradation under natural sunlight illumination*, Catalysis Science & Technology, 2 (2012) 2319–2326.

- [224] J. Zhi-gang, P. Kuan-kuan, L. Yan-hua, Z. Rong-sun, *Preparation and photocatalytic performance of porous ZnO microrods loaded with Ag*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22 (2012) 873–878.
- [225] Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, *Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: Synthesis, characterization, and photocatalysis*, Inorganic Chemistry, 46 (2007) 6980–6986.
- [226] G. Bandekar, N.S. Rajurkar, I.S. Mulla, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, P.V. Adhyapak, *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of PVP stabilized ZnO and modified ZnO nanostructures*, Applied Nanoscience, 4 (2014) 199–208.
- [227] M.J. Height, S.E. Pratsinis, O. Mekasuwandumrong, P. Praserttham, *Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue*, Applied Catalysis B: Environmental, 63 (2006) 305–312.
- [228] T. Parvin, N. Keerthiraj, I.A. Ibrahim, S. Phanichphant, K. Byrappa, *Photocatalytic degradation of municipal wastewater and brilliant blue dye using hydrothermally synthesized surface-modified silver-doped ZnO designer particles*, International Journal of Photoenergy, 2012 (2012) 1–8.
- [229] B. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallographica, 32 (1976) 751–767.
- [230] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C. Pillai, *A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: Synthesis, properties, and mechanism*, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 13563–13570.
- [231] N. Jafari, L. Karimi, M. Mirjalili, S.J. Derakhshan, *Effect of Silver Particle size on color and Antibacterial Properties of Silk and Cotton Fabrics*, Fibers and Polymers, 17 (2016) 888–895.
- [232] T.D. Pham, B.K. Lee, *Feasibility of silver doped TiO₂/glass fiber photocatalyst under visible irradiation as an indoor air Germicide*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 11 (2014) 3271–3288.
- [233] S. Arooj, S. Nazir, A. Nadhman, N. Ahmad, B. Muhammad, I. Ahmad, K. Mazhar, R. Abbasi, *Novel ZnO:Ag nanocomposites induce significant oxidative stress in human fibroblast malignant melanoma (Ht144) cells*, Beilstein Journal of Nanotechnology, 6 (2015) 570–582.
- [234] K. Rajan, I. Roppolo, A. Chiappone, S. Bocchini, D. Perrone, A. Chiolerio, *Silver nanoparticle ink technology: state of the art*, Nanotechnology, Science and Applications, 9 (2016) 1–13.
- [235] R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M.J. Callahan, *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*, Physical Review B, 75 (2007) 165202/1–11.
- [236] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, T. Srećković, *Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders*, Journal of Raman Spectroscopy, 41 (2010) 914–921.
- [237] I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, *Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database*, e-PRESERVATIONScience, 9 (2012) 1–8.
- [238] P. Mukherjee, M. Roy, B.P. Mandal, G.K. Dey, P.K. Mukherjee, J. Ghatak, A.K. Tyagi, S.P. Kale, *Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important fungus T. asperellum*, Nanotechnology, 19 (2008) 1–7.
- [239] W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qin, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D. Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang, *Electrical properties and Raman scattering investigation of Ag doped ZnO thin films*, Solid State Communications, 152 (2012) 147–150.
- [240] G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, *The thermal decomposition of silver (I, III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study*, Physical Chemistry Chemical Physics, 3 (2001) 3838–3845.
- [241] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure and Applied Chemistry, 57 (1985) 603–619.
- [242] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, 2004, pp. 44.

- [243] Ö.A. Yıldırım, H.E. Unalan, C. Durucan, *Highly efficient room temperature synthesis of silver-doped zinc oxide (ZnO:Ag) nanoparticles: Structural, optical, and photocatalytic properties*, Journal of the American Ceramic Society, 96 (2013) 766–773.
- [244] Y. Zhang, J. Mu, *One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites*, Journal of Colloid and Interface Science, 309 (2007) 478–484.
- [245] D. Mijin, M. Radulović, D. Zlatić, P. Jovančić, *Photocatalytic degradation of textile dye C.I. reactive orange 16 in TiO₂ water suspension by simulated solar light*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 13 (2007) 179–185.
- [246] J.B. Nešić, *Sinteza i karakterizacija dopiranog mezoporoznog TiO₂ sa unapređenim fotokatalitičkim osobinama za tretman otpadnih voda*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, 2014.
- [247] R.R. Djenadic, Lj.M. Nikolic, K.P. Giannakopoulos, B. Stojanovic, V.V. Srdic, *One-dimensional titanate nanostructures: Synthesis and characterization*, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 4339–4343.
- [248] M. Sugita, M. Tsuji, M. Abe, *Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials. LVIII. Hydrothermal Synthesis of a New Layered Lithium Titanate and Its Alkali Ion Exchange*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 63 (1990) 1978–1984.
- [249] J. Huang, Y. Cao, M. Wang, C. Huang, Z. Deng, H. Tong, Z. Liu, *Tailoring of Low-Dimensional Titanate Nanostructures*, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 14748–14754.
- [250] S. Zhang, W. Li, Z. Jin, J. Yang, J. Zhang, Z. Du, Z. Zhang, *Study on ESR and inter-related properties of vacuum-dehydrated nanotubed titanate acid*, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1365–1371.
- [251] J. Xiong, L. He, *Influence of Na⁺ content on the structure and morphology of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal transformation of alkaline titanate nanotubes*, Journal of Experimental Nanoscience, 12 (2017) 384–393.
- [252] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel, *Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid*, Applied Catalysis B: Environmental, 138–139 (2013) 401–415.
- [253] K. Kiatkittipong, A. Iwase, J. Scott, R. Amal, *Photocatalysis of Heat Treated Sodium-and Hydrogen-Titanate Nanoribbons for Water Splitting, H₂/O₂ Generation and Oxalic Acid Oxidation*, Chemical Engineering Science, 93 (2013) 341–349.
- [254] J. Xiong, L. He, *Influence of Na⁺ content on the structure and morphology of TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal transformation of alkaline titanate nanotubes*, Journal of Experimental Nanoscience, 12 (384-393) 2017.
- [255] M.-J. Li, Z.-Y. Chi, Y.-C. Wu, *Morphology, Chemical Composition and Phase Transformation of Hydrothermal Derived Sodium Titanate*, Journal of American Ceramic Society, 95 (2012) 3297–3304.
- [256] W. Wang, J. Zhang, H. Huang, Z. Wu, Z. Zhang, *Surface-modification and characterization of H-titanate nanotube*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317 (2008) 270–276.
- [257] R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Syntheses of TiO₂(B) nanowires and TiO₂ anatase nanowires by hydrothermal and post-heat treatments*, Journal of Solid State Chemistry, 178 (2005) 2179–2185.
- [258] O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, J.M. Filho, O.L. Alves, *Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes*, Journal of the Brazilian Chemical Society, 17 (2006) 393–402.
- [259] M. Qamar, C.R. Yoon, H.J. Oh, N.H. Lee, K. Park, D.H. Kim, K.S. Lee, W.J. Lee, S.J. Kim, *Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide*, Catalysis Today, 13 (2008) 3–14.
- [260] Lj.M. Nikolic, M. Maletin, P. Ferreira, P.M. Vilarinho, *Synthesis and characterization of one-dimensional titanate structure*, Processing and Application of Ceramics, 2 (2008) 109–114.

- [261] M. Milanović, I. Stijepović, Lj.M. Nikolić, *Preparation and photocatalytic activity of the layered titanates*, Processing and Application of Ceramics, 4 (2010) 69–73.
- [262] N. Sutradhar, S.K. Pahari, M. Jayachandran, A.M. Stephan, J.R. Nair, B. Subramanian, H.C. Bajaj, H.M. Mody, A.B. Panda, *Organic free low temperature direct synthesis of hierarchical protonated layered titanates/anatase TiO₂ hollow spheres and their task-specific applications*, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 9122–9131.
- [263] C.H. Lin, D.S.H. Wong, S.Y. Lu, *Layered Protonated Titanate Nanosheets Synthesized with a Simple One-Step, Low-Temperature, Urea-Modulated Method as an Effective Pollutant Adsorbent*, ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (2014) 16669–16678.
- [264] S. Mozia, E. Borowiak-Palen, J. Przepiorski, B. Grzmił, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, *Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71 (2010) 263–272.
- [265] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Formation mechanism of TiO₂ nanotubes*, Applied Physics Letters, 82 (2003) 281–283.
- [266] Y.Q. Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, *Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes*, Chemical Physics Letters, 365 (2002) 427–431.
- [267] J. Yu, H. Yu, *Facile synthesis and characterization of novel nanocomposites of titanate nanotubes and rutile nanocrystals*, Materials Chemistry and Physics, 100 (2006) 507–512.
- [268] M.A. Khan, D.H. Han, O.-B. Yang, *Enhanced photoresponse towards visible light in Ru doped titania nanotube*, Applied Surface Science, 255 (2009) 3687–3690.
- [269] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Perez-Ramírez, *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis*, Microporous and Mesoporous Materials, 60 (2003) 1–17.
- [270] V. Bem, M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestrea, O.C. Monteiro, *Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 232 (2012) 50–56.
- [271] J. Wang, M.Y. Su, J.-Q. Qi, L.-Q. Chang, *Sensitivity and complex impedance of nanometer zirconia thick film humidity sensors*, Sensors and Actuators B Chemical, 139 (2009) 418–424.
- [272] H. Bi, K. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L. Sun, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Ultra-high humidity sensitivity of graphene oxide*, Scientific Reports, 3 (2013) 2714/1–7.
- [273] J. Xu, G. Li, L. Li, *CeO₂ nanocrystals: Seed-mediated synthesis and size control*, Materials Research Bulletin, 43 (2008) 990–995.
- [274] G. Zhang, Z. Shen, M. Liu, C. Guo, P. Sun, Z. Yuan, Ba. Li, D. Ding, T. Chen, *Synthesis and Characterization of Mesoporous Ceria with Hierarchical Nanoarchitecture Controlled by Amino Acids*, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 25782–25790.
- [275] S.C. Kuiry, S.D. Patil, S. Deshpande, S. Seal, *Spontaneous Self-Assembly of Cerium Oxide Nanoparticles to Nanorods through Supraaggregate Formation*, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 6936–6939.
- [276] R.A.C. Amoresi, R.C. Oliveira, N.L. Marana, P.B. de Almeida, P.S. Prata, M.A. Zaghete, E. Longo, J.R. Sambrano, A.Z. Simões, *CeO₂ Nanoparticle Morphologies and Their Corresponding Crystalline Planes for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants*, ACS Applied Nano Materials, 2, 10 (2019) 6513–6526.
- [277] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, part B, 5th Edition, Wiley, New York, 1998, pp. 70–77.
- [278] X. Hu, J. Dong, *Regeneration Mechanism of Sulfur Absorption Via Samarium-doped Cerium Adsorbents in the Gas Atmosphere of O₂/N₂*, Materials 13 (2020) 1225/1–13
- [279] W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride, *Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects*, Physical Review B, (1993) 48178–48185.
- [280] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M.U. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, S.B. Bošković, B.M. Matović, M.V. Zinkevich, F. Aldinger, *The Size and Strain Effects on the Raman*

- Spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-d} (0 ≤ x ≤ 0.25) Nanopowders*, Solid State Communications, 137 (2006) 387–390.
- [281] R.L. Frost, E.C. Keeffe, *Raman spectroscopic study of the sulphite bearing minerals scotlandite, hannebachite and orschallite – implications for the desulphation of soils*, Journal of Raman Spectroscopy, 40 (2009) 244–248.
- [282] R.L. Frost, D.A. Henry, K.L. Erickson, *Raman spectroscopic detection of wyartite in the presence of rabejacite*, Journal of Raman Spectroscopy, 35 (2004) 255–260.
- [283] X. Lu, X. Li, F. Chen, C. Ni, Z. Chen, *Hydrothermal synthesis of prism-like mesocrystal CeO₂*, Journal of Alloys and Compounds, 476 (2009) 958–962.
- [284] K.S. Lin, S. Chowdhury, *Synthesis, characterization and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: a review*, International Journal of Molecular Sciences, 11 (2010) 3226–3251.
- [285] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films*, Physics review B, 44 (1991) 5672–5680.
- [286] K.J. Kima, Y.R. Park, *Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO*, Applied Physics Letters, 78 (2001) 475–477.
- [287] S. Rajendran, M.M. Khan, F. Gracia, J. Qin, V.K. Gupta, S. Arumainathan, *Ce³⁺-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite*, Scientific Reports 6 (2016) 31641/1–11.
- [288] X. Jaramillo-Fierro, S. Gonzalez, H.A. Jaramillo, F. Medina, *Synthesis of the ZnTiO₃/TiO₂ Nanocomposite Supported in Ecuadorian Clays for the Adsorption and Photocatalytic Removal of Methylene Blue Dye*, Nanomaterials, 10 (2020) 1891/1–20.
- [289] J. Arin, S. Thongtem, A. Phuruangrat, T. Thongtem, *Characterization of ZnO–TiO₂ and zinc titanate nanoparticles synthesized by hydrothermal process*, Research on Chemical Intermediates, 43 (2017) 3183–3195.
- [290] R. Liu, H. Ye, X. Xiong, H. Liu, *Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property*, Materials Chemistry and Physics, 121 (2010) 432–439.
- [291] U.O. Bhagwat, J.J. Wu, A.M. Asiri, S. Anandan, *Synthesis of ZnTiO₃/TiO₂ Heterostructure Nanomaterial as a Visible light Photocatalyst*, Chemistry Select, 4 (2019) 6106–6112.
- [292] C.-C. Chen, *Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 264 (2007) 82–92.
- [293] A.R. Khataee, M. Zarei, M. Fathinia, M.K. Jafari, *Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach*, Desalination, 268 (2011) 126–133.
- [294] J. Ćirković, A. Radojković, D. Luković Golić, N. Tasić, M. Zrnčić, G. Branković, Z. Branković, *Visible-light photocatalytic degradation of Mordant Blue 9 by single-phase BiFeO₃ nanoparticles*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 104587/1–8.

Биографија

Бојана Симовић рођена је 18. 7. 1986. год. у Пожеги. Гимназију општег смера завршила је са одличним успехом. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду уписала је 2005. год., а дипломирала 2011. год. на одсеку Инжењерство материјала. Шк. 2011/2012. год., уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, смер Инжењерство материјала, под менторством ред. проф. др Дејана Полетија. Положила је све испите са просечном оценом 9,83. Од шк. 2017/18. год. након одласка др Дејана Полетија у пензију, додељен јој је нови ментор, др Александра Дапчевић, ванредни професор на Катедри за општу и неорганску хемију.

Од јануара 2012. год. запослена је у Институту за мултидисциплинарна истраживања као истраживач-приправник. Ангажована је била на пројекту „0–3D наноструктуре за примену у електроници и обнољивим изворима енергије: синтеза, карактеризација, процесирање”, руководиоца др Горана Бранковића, под покровитељством Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. 3. 11. 2014. год. изабрана је у звање истраживач-сарадник. У оквиру истраживачких активности бави се синтезом, карактеризацијом и применом наноматеријала на бази ZnO, TiO₂ и CeO₂ са акцентом на примену у фотокатализи у циљу пречишћавања отпадних вода. Познаје рад на инструментима (XRD, TG/DSC, спектрофотометар) неопходним у карактеризацији материјала којима се бави.

Аутор је и коаутор осам радова објављених у међународним часописима, од којих су три из категорије M21, три рада из категорије M22 и два рада из категорије M23, а саопштила је и десет радова на међународним научним скуповима као и седам радова на домаћим научним скуповима.

Члан је Српског хемијског друштва, Српског кристалографског друштва и Друштва за керамичке материјале Србије и Центра за зелене технологије.

Списак публикованих радова коришћених у дисертацији

Радови објављени у међународним часописима који се односе на проблематику изложену у докторској дисертацији су следећи:

1. **Simović, B.**, Dapčević, A., Zdravković, J., Tasić, N., Kovač, S., Krstić, J., Branković, G.: From titania to titanates: Phase and morphological transition in less alkaline medium under mild conditions, - *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 781, pp. 810–819, 2019 (**IF=4.605**) (ISSN: 0925–8388).
2. **Simović, B.**, Poleti, D., Golubović, A., Matković, A., Šćepanović, M., Babić, B., Branković, G.: Enhanced photocatalytic degradation of RO16 dye using Ag modified ZnO nanopowders prepared by the solvothermal method, - *Processing and application of ceramics*, vol. 11, No. 1, pp. 27–38, 2017 (**IF=1.070**) (ISSN: 1820–6131).
3. Zdravković, J., **Simović, B.**, Golubović, A., Poleti, D., Veljković, I., Šćepanović, M., Branković, G.: Comparative Study of CeO₂ Nanopowders Obtained by Hydrothermal Method from Various Precursors, - *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 1970–1979, 2015. (**IF=2.758**) (ISSN: 0272–8842).
4. **Simović, B.**, Golubović, A., Veljković, I., Poleti, D., Zdravković, J., Mijin, D., Bjelajac, A.: Hydro- and solvothermally-prepared ZnO and its catalytic effect on photodegradation of Reactive Orange 16 dye, - *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 79, no. 11, pp. 1433–1443, 2014 (**IF=0.912**) (ISSN: 0352–5139).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Бојана Симовић

Број индекса: 4006/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација наноструктурних материјала на бази цинк-оксида, титан-диоксида и перијум-диоксида за примену у фотокатализи

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

Потпис аутора

У Београду, ____ 1. 3. 2022. _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Бојана Симовић

Број индекса 4006/2011

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Синтеза и карактеризација наноструктурних материјала на бази цинк-оксида, титан-диоксида и церијум-диоксида за примену у фотокатализи

Ментор Др Александра Дапчевић, ванредни професор

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 1. 3. 2022.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза и карактеризација наноструктурних материјала на бази цинк-оксида, титан-диоксида и церијум-диоксида за примену у фотокатализи.

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____ 1. 3. 2022. _____

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

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „ **Синтеза и карактеризација наноструктурних материјала на бази цинк-оксида, титан-диоксида и церијум-диоксида за примену у фотокатализи**”, аутора Бојане М. Симовић, констатујем да утврђено подударање текста износи број 4 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

1. 3. 2022. године

Ментор

Др Александра Дапчевић, ванредни професор

Универзитета у Београду,

Технолошко-металуршки факултет