

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Veljko R. Đokić

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA NEDOPIRANIH I DOPIRANIH
NANOSTRUKTURNIH
FOTOKATALIZATORA NA BAZI
TITAN(IV)-OKSIDA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Veljko R. Đokić

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION OF UNDOPED AND
DOPED NANOSTRUCTURED
PHOTOCATALYSTS BASED ON
TITANIUM(IV)-OXIDE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Veljko R. Đokić

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NEDOPIRANIH I DOPIRANIH
NANOSTRUKTURNIH FOTOKATALIZATORA NA BAZI
TITAN(IV)-OKSIDA**

Mentor:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Rada Petrović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dušan Mijin, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Aleksandar Marinković, docent

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Miroslav Dramićanin, naučni savetnik

INN Vinča i redovni profesor,

Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije:

Zahvalnica

Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Đorđa Janačkovića, kome se posebno zahvaljujem na stručnoj pomoći i saradnji. Zahvaljujem se i prof. dr Radi Petrović, prof. dr Dušanu Mijinu, docentu dr Aleksandru Marinkoviću, prof. dr Petru Uskokoviću i prof. dr Miroslavu Dramićaninu, naučnom savetniku na dragocenim sugestijama i pomoći tokom izrade ove disertacije.

Prof. dr Ion-u Mihailescu i dr Gabriel-u Socolu, naučnom savetniku nacionalnog Instituta za laser, plazmu i radijacionu fiziku (The National Institute for Laser, Plasma & Radiation Physics (INFLPR), Laser-Surface-Plasma Interactions Laboratory), Bukurešt-Rumunija, se zahvaljujem na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za pulsnu lasersku depoziciju.

Prof. dr Ovidiu Ersenu iz Instituta za fiziku i hemiju materijala u Strazburu (Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg – IPCMS)-FRANCUSKA i prof. dr Velimiru Radmiloviću iz Centra za nanotehnologiju i funkcionalne materijale pri Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, se zahvaljujem na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za konvencionalnu i visokorezulucionu transmisionu elektronsku mikroskopiju.

Dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku iz Laboratorije za fiziku čvrstog stanja INN "Vinča" se zahvaljujem za urađene rendgenske difrakcione analize.

Eksperimentalni deo ove disertacije je urađen na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju i Katedri za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Institutu za laser, plazmu i radijacionu fiziku, Bukurešt-Rumunija. Zahvaljujem se svim kolegama koji su pomogli u toku izrade ovog rada.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i bratu na stalnoj i bezrezervnoj podršci tokom izrade ove disertacije.

I na kraju, posebno se zahvaljujem Ivani, Aleksandri i Stefanu čija ljubav, strpljenje, razumevanje i podrška su mi umnogome olakšali da završim doktorsku disertaciju.

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NEDOPIRANIH I DOPIRANIH NANOSTRUKTURNIH FOTOKATALIZATORA NA BAZI TITAN(IV)-OKSIDA

IZVOD

Titan(IV)-oksid (TiO_2) je zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti, hemijske i biološke inertnosti, otpornosti na fotoindukovanu i hemijsku koroziju, netoksičnosti i relativno niske cene, jedan od najčešće proučavanih poluprovodničkih materijala za primenu u dekontaminaciji životne sredine, samo-čišćenju, uklanjanju mirisa, sterilizaciji i obnovljivim izvorima energije. Zbog široke zabranjene zone i velike brzine rekombinacije fotogenerisanih parova elektron-šupljina, efikasnost fotokatalizatora na bazi TiO_2 je i dalje mala za potencijalnu praktičnu primenu.

U poslednje četiri decenije veliki napor je uložen u istraživanja vezana za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti TiO_2 i njegovu moguću praktičnu primenu. Generalno, fotokatalitička efikasnost TiO_2 se može povećati: (1) smanjenjem energije zabranjene zone dopiranjem i/ili proširenjem apsorpcije (u vidljivu oblast) upotrebom fotosenzitizera, (2) poboljšanjem razdvajanja (smanjenjem brzine rekombinacije) fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina) i (3) povećanjem specifične površine i kvaliteta aktivnih mesta (za adsorpciju polutanata koje je potrebno fotokatalitički razgraditi).

Cilj ove doktorske disertacije je proučavanje procesa formiranja nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih prahova i tankih filmova titan(IV)-oksida znatno poboljšane fotokatalitičke efikasnosti. Da bi se postigla visoka fotokatalitička aktivnost u vidljivoj oblasti, neophodno je generisati aktivne apsorpcione centre za vidljivu svetlost. Pokazalo se da dopiranje anjonima nemetala predstavlja veliki potencijal u indukovanju takve apsorpcije i dosta napora se ulaže u razvijanje metoda za sintezu anjon-dopiranih TiO_2 fotokatalizatora sa visokom aktivnošću u vidljivom delu spektra. Prema tome, u ovoj doktorskoj disertaciji prvo je predstavljeno dobijanje TiO_2 filmova pulsnom laserskom depozicijom na staklenim supstratima u atmosferi kiseonika, metana, azota i mešavini kiseonika i azota. Inkorporacija azota u rešetku TiO_2 je uspešno ostvarena, što

je i pokazano merenjem optičke apsorpcije i fotoelektronske spektroskopije X-zracima (XPS). Apsorpciona ivica N-dopiranih TiO₂ filmova pokazuje crveni pomerač do ~480 nm u odnosu na 360 nm u slučaju nedopiranih filmova. Fotokatalitička aktivnost TiO₂ filmova ispitivana je u reakciji fotoredukcije toksičnih Cr(VI) u Cr(III) jone u vodenoj sredini uz ozračivanje vidljivom i UV svetlošću. Najveću fotokatalitičku aktivnost u prisustvu vidljive svetlosti pokazuju TiO₂ filmovi deponovani u atmosferi azota, dok su u prisustvu UV svetlosti najbolji rezultati dobijeni za TiO₂ filmove deponovane u atmosferi čistog metana i kiseonika.

Takođe, u cilju dobijanja visokoefikasnih fotokatalizatora pristupilo se razvoju nanokompozita na bazi TiO₂ i ugljeničnih nanocevi (Carbon Nanotubes-CNT). CNT poseduju odlična mehanička, hemijska i elektronska svojstva i relativno veliku specifičnu površinu (>150 m²g⁻¹). Njih karakteriše izuzetna električna provodljivost i veliki kapacitet za skladištenje elektrona. Ugljenične nanocevi takođe omogućavaju hemijske modifikacije površine sa ciljem kontrolisanja tipa veza koje se mogu formirati sa TiO₂, bilo da su to hemijske ili Van der Waals-ove veze.

U okviru ove doktorske disertacije prikazano je dobijanje nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi TiO₂/modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi, hidrolizom Ti(*iso*-OC₃H₇)₄, čime je obezbeđeno hemijsko vezivanje anatas TiO₂ nanočestica na oksidovanim- ili amino-funkcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima (multi-wall carbon nanotubes-MWCNT). Utvrđeno je da proces funkcionalizacije MWCNT i depozicije TiO₂ utiče na fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozita. Fazni sastav, veličina kristalita i strukturna i površinska svojstva dobijenih TiO₂/modifikovane MWCNT nanokompozita analizirani su iz XRD, FEG-SEM, TEM/HRTEM i FTIR podataka, kao i adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota. U fotokatalitičkom ispitivanju, katalizator TiO₂/oksidovane MWCNT je pokazao najveću, a TiO₂/amino-funkcionalizovane MWCNT nešto manju brzinu razgradnje boje, što ukazuje da je povećanje fotokatalitičke aktivnosti podržano efikasnijim elektron-transfer svojstvima kiseoničnih- od amino-funkcionalnih grupa, koje podstiču efikasan prenos naelektrisanja i razdvajanje fotogenerisanih parova elektron-šupljina.

Zatim je predstavljen metod za pripremu efikasnih TiO₂/višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) nanokompozitnih fotokatalizatora taloženjem anatas TiO₂ na ugljenične nanocevi oksidisane različitim postupcima oksidacije. *In situ* hidrolizom

titan(IV)-bromida dolazi do taloženja anatas-TiO₂ nanočestica na površini oksidisanih ugljeničnih nanocevi. Tip oksidativnog tretmana ugljeničnih nanocevi utiče na vrstu, količinu i raspodelu kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje imaju bitan uticaj na elektron-transfer svojstva, t.j., fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozita. Rezultati fotodegradacije boje C.I. Reactive Orange 16 u prisustvu svih sintetisanih nanokompozita pokazali su njihovu bolju fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalnim fotokatalizatorom Degussa (Evonik) P25.

Najnovija istraživanja u ovoj oblasti su bazirana na inženjeringu kristalnih faceta (ekspoziranih kristalnih ravni) TiO₂ kojim se kontrolišu fizičko-hemijska svojstva i optimizuje reaktivnost i selektivnost fotokatalizatora. Shodno tome u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljen je metod za kontrolisano dobijanje visokoaktivnog nanoštapićastog rutil TiO₂ fotokatalizatora polazeći od perokso-titanskog kompleksa. Utvrđeno je da molarni odnos Ti/H₂O₂ kontroliše veličinu i oblik rutil TiO₂ nanoštapićastih kristala. Ovi nanoštapići imaju veliku tendenciju za aglomeraciju kroz orijentaciono zavisno povezivanje duž {110} faceta, povećavajući na taj način odnos oksidacionih {111}/redukcionih {110} površina. Kvantitativna simulacija faznog kontrasta visokorezulucionih slika dobijenih korišćenjem aberaciono korigovanog transmisionog elektronskog mikroskopa ukazala je na prisustvo kiseonikovih vakansija u iznosu oko 10 at.%. Dobijeni rutil TiO₂ nanoštapići aglomerišu sa velikim odnosom {111}/{110} površina i pokazuju veliku fotokatalitičku aktivnost.

Ključne reči: fotokataliza, TiO₂, N- i C-dopirani TiO₂ tanki filmovi, pulsna laserska depozicija, sol-gel, nanokompoziti, ugljenične nanocevi, rutil nanoštapići, orijentaciono zavisno povezivanje.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija.

UDK broj: 54-44 : 539.24 : 549.514

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF UNDOPED
AND DOPED NANOSTRUCTURED PHOTOCATALYSTS
BASED ON TITANIUM(IV) OXIDE**

ABSTRACT

Titania (TiO_2) due to its photocatalytic activity, chemical and biological inertness, resistance to chemical- and photo-corrosion, non-toxicity, and relatively low cost, is one of the most studied semiconductors for environmental protection, self-cleaning, deodorizing, sterilizing and renewable energy sources. Owing to its wide band gap and high speed of electron/hole recombination, the efficiency of photocatalysts based on TiO_2 is however small for potential practical applications.

In the last four decades, much effort has been invested in research related to improving the photocatalytic efficiency of TiO_2 and its possible practical applications. Generally, the photocatalytic efficiency of TiO_2 can be increased by: (1) reducing the band gap energy by doping and/or enlargement of its absorption in the visible region using photosensitizers, (2) improving the separation (reducing the recombination rate) of photogenerated charge carriers (electron/hole) and (3) increasing the specific surface area and the quality of the active sites (for adsorption of pollutants to be photocatalytically degraded).

The aim of this doctoral dissertation was the study of the process of the formation of undoped and doped nanostructured powders and thin films of titanium(IV) oxide with significantly enhanced photocatalytic efficiency. To this end, in order to obtain high photocatalytic activity in the visible light region, it was therefore mandatory to generate active visible light absorption centers. Anion doping proved itself to possess great potential in inducing such absorption, and intensive efforts have been directed towards the development of methods for synthesizing anion-doped titania-based photocatalysts with a large visible light response. Therefore, in this doctoral thesis, first pulsed laser deposition of TiO_2 films on glass substrates under oxygen, methane, nitrogen and mixture of oxygen and nitrogen atmospheres is presented. Nitrogen incorporation into the TiO_2 lattice was successfully achieved, as demonstrated by

optical absorption and XPS measurements. The absorption edge of the N-doped TiO₂ films was red-shifted by ≈ 480 nm from the undoped value of 360 nm. The photocatalytic activity of TiO₂ films was investigated during toxic Cr(VI) ions photoreduction to the Cr(III) state in aqueous media under irradiation with visible and UV light. Under visible light irradiation, the TiO₂ films deposited under a nitrogen atmosphere showed the highest photocatalytic activity, whereas on UV light exposure, the best results were obtained for the TiO₂ structures deposited under a pure methane or oxygen atmosphere.

In addition, in order to obtain high-efficiency photocatalysts, the development of nanocomposites based on TiO₂ and carbon nanotubes (CNT) was approached. CNTs have excellent mechanical, chemical and electronic properties and a relatively high specific surface area (>150 m² g⁻¹). They are characterized by excellent electrical conductivity and a large electron-storage capacity. CNTs also allow for surface chemical modifications to control the type of bonds that could be formed with titania, be it chemically bonded or Van der Waals bonded ones.

In this dissertation, nanostructural TiO₂-modified multi-wall carbon nanotubes photocatalysts were prepared by hydrolysis of Ti(*iso*-OC₃H₇)₄, providing chemical bonding of anatase TiO₂ nanoparticles onto oxidized- or amino-functionalized multi-wall carbon nanotubes (MWCNT). The processes of functionalization of the MWCNT and the deposition of TiO₂ influenced the photocatalytic activity of the synthesized nanocomposites. The phase composition, crystallite size, and the structural and surface properties of the obtained TiO₂-modified-MWCNT nanocomposites were analyzed from XRD, FEG-SEM, TEM/HRTEM and FTIR data, as well low temperature N₂ adsorption. In the photocatalytic study, the TiO₂/oxidized-MWCNT catalyst showed the highest and the TiO₂/amino functionalized-MWCNT catalysts somewhat lower degradation rates, indicating that the enhancement of photocatalysis was supported by the more effective electron transfer properties of the oxygen- than amino-containing functional groups, which support efficient charge transportation and separation of the photogenerated electron-hole pairs.

Subsequently, a method for the preparation of efficient TiO₂/multi-wall carbon nanotubes nanocomposite photocatalysts by precipitation of anatase TiO₂ nanoparticles onto differently oxidized carbon nanotubes is presented. The precursor compound

titanium(IV) bromide was *in situ* hydrolyzed thereby producing pure anatase phase TiO₂ nanoparticles decorated on the surface of the oxidized carbon nanotubes. The oxidative treatment of the carbon nanotubes influenced the type, quantity and distribution of oxygen-containing functional groups, which had a significant influence on the electron transfer properties, *i.e.*, on the photocatalytic activity of the synthesized nanocomposites. The results of C.I. Reactive Orange 16 photodegradation in the presence of all the synthesized nanocomposites showed their better photocatalytic activity in comparison to the commercial photocatalyst Degussa (Evonik) P25.

Recent studies in this area were based on the engineering of crystal facets of TiO₂, which controlled the physico-chemical properties and optimized the reactivity and selectivity of the photocatalysts. Accordingly, a method for the preparation of highly active nanorod rutile TiO₂ photocatalysts starting from peroxo-titanium complex is presented in this doctoral thesis. It was demonstrated that the Ti/H₂O₂ ratio controls the size and shape of rutile TiO₂ nanorod crystals. These nanorods have a high tendency for agglomeration through orientation dependent attachment along the {110} facets, increasing the ratio of the oxidative {111}/reductive {110} surfaces. Quantitative image simulation of high resolution phase contrast images indicated oxygen deficiency in an amount of approximately 10 at. %. The TiO₂ rutile nanorod aggregates exhibited enhanced photocatalytic activity.

Keywords: photocatalysis, TiO₂, N- and C- doped TiO₂ thin films, pulsed laser deposition, sol-gel processes, nanocomposites, carbon nanotubes, rutile nanorods, orientation dependent agglomeration.

Scientific field: Chemistry and chemical technology.

UDC number: 54-44 : 539.24 : 549.514

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

AFM	mikroskopija atomskih sila
AOP	napredni oksidacioni procesi
AOT	napredne tehnologije oksidacije
A-TiO ₂	Anatas-TiO ₂
B.E.T.	S. Brunauer, P.H. Emmett i E. Teller - metoda
B.J.H.	E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda – metoda
CB	provodna zona
CBM	minimum (minimalna pozicija) provodne zone
CI RO 16	tekstilna boja C.I. Reactive Orange 16
CNT	ugljenične nanocevi
CTEM	konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija
CVD	hemijska depozicija iz parne faze
DFT	funkcionalna teorija gustine
DMF	dimetilformamid
DIEA	<i>N,N</i> -di-izopropiletilamin
DIW	dejonizovana voda
DRS	difuziono-refleksiona (DR) spektroskopija
EDA	etilendiamin
EELS	spektroskopija gubitka energije elektrona
EPR	elektronska paramagnetna rezonanca
FFT	brza Furijeova (Fourier) transformacija
FTIR	infracrvena spektroskopija sa Furijeovom (Fourier) transformacijom
FWHM	širina pika na polovini maksimuma
HAADF-STEM	skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima
HRTEM	visokorezuluciona transmisiona elektronska mikroskopija

IUPAC	međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju
MOCVD	hemijska depozicija metalorganskih jedinjenje iz parne faze
MWCNT	višeslojne ugljenične nanocevi
Na ₂ EDTA	dinatrijum-etilendiamintetrasirćetna kiselina
N-HATU	<i>O</i> -(7-azabenzotriazol-1-il)- <i>N,N,N',N'</i> -tetra-metiluronijum-heksafluorofosfat
NHE	normalna vodonična elektroda
P25	komercijalni fotokatalizator - Degussa (Evonik) P25
<i>p.a.</i>	pro analysi
PECVD	plazmom potpomognuta hemijska depozicija iz parne faze
PDA	1,4-fenilendiamin
pH _{pzc}	tačka nultog naelektrisanja
PL	fotoluminiscencija
PLD	pulsna laserska depozicija
PTA	perokso-titanska kiselina
PTC	perokso-titanski kompleks
PTFE	poli(tetrafluoroetilen)
PVD	fizička depozicija iz parne faze
PVDF	poli(viniliden fluorid)
RF	radio-frekventni
RPLD	reaktivna pulsna laserska depozicija
SEM/FEG-SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
STEM	skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija
SWCNT	jednoslojne ugljenične nanocevi
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
tr	mesto zarobljavanja fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja
UHV	ultravisoki vakuum
UV-Vis	Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija
VB	valentna zona
XRD	rendgenska difrakcija
XPS	fotoelektronska spektroskopija X-zracima

C	trenutna koncentracija jedinjenja
C_0	početna koncentracija jedinjenja
C_p	toplotni kapacitet pri $p = const$
D	veličina kristalita
$D_{srednje}$	srednja veličina kristalita
$D_{mezo sr.}$	srednja vrednost prečnika mezopora
E_B	energija vezivanja
E_{bg}	energiji zabranjene zone
F_{th}	prag fluence (ablacije)
G°	standardna Gibbs – ova energija
H°	standardna entalpija
k	konstanta brzine reakcije
k'	prividna konstanta brzine pseudo prvog reda
K	ravnotežna konstanta adsorpcije; Scherrer-ova konstanta ($K = 0,9$)
m	masa katalizatora
m^*	efektivna masa elektrona
m_0	masa elektorna u stanju mirovanja
n	indeks prelamanja
r	brzina reakcije
R	brzina rasta kristalnih faceta (ravni)
S_p	specifična površina
T_t	temperatura topljenja
V_{fb}	potencijal ravne zone
V_p	zapremina pora
V_{mezo}	zapremina mezopora
V_{uk}	ukupna zapremina pora

Grčka slova

β	širina pika na polovini maksimuma
h	Planck-ova konstanta

ν	frekvencija
λ	talasna dužina
μ	mobilitet elektrona
ρ	gustina
θ	stepenu pokrivenosti površine katalizatora (jedinjenjem koje se razlaže); ugao karakterističnog difrakcionog pika
Φ	fluks fotona
τ_{e-e}	vremena sudara elektron – elektron
τ_{e-ph}	vreme elektron – fonon relaksacije

SPISAK TABELA

Tabela 2.1. Parametri kristalne rešetke anatasa, rutila i brukita	7
Tabela 2.2. Fizičko-hemijski parametri anatasa i rutila.....	8
Tabela 2.3. Svojstva TiO_2 i rezultujuće primene.....	10
Tabela 3.1. Opšti mehanizam heterogene fotokatalize na TiO_2 . >TiOH predstavlja primarno hidratisanu površinu TiO_2 , e_{cb}^- je elektron provodne zone, e_{tr}^- je zarobljeni elektron provodne zone, h_{vb}^+ je šupljina valentne zone, Red je donor elektrona (tj. reduktant), Ox je akceptor elektrona (tj. oksidant), $\{\text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^+$ je površinski zarobljena šupljina valentne zone (tj. površinski vezan hidroksilni radikal), $\{\text{>Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ je površinski zarobljeni elektron provodne zone. ²⁵	18
Tabela 3.2. Standardni elektrohemijski potencijal uobičajenih oksidanata. ³⁷	20
Tabela 8.1. Uslovi depozicije TiO_2 filmova ispitanih u fotoredukciji Cr(VI) jona.....	66
Tabela 8.2. Konstante brzina reakcije fotokatalitičke redukcije Cr(VI) jona u prisustvu PLD nanosenih filmova na bazi TiO_2 , pod osvetljenjem vidljivom i UV svetlošću.	75
Tabela 9.1. Rezultati Boehm-ove titracije ^a za netretirane i funkcionalizovane MWCNT.	85
Tabela 9.2. Specifična površina (S_p) i zapremina pora (V_p) netretiranih (sirovih)-, o-, e-, i p-MWCNT, kao i sintetisanih nanokompozit, čistog TiO_2 i P25.....	86
Table 9.3. Srednja veličina kristalita anatas nanočestica.....	90
Tabela 10.1. Rezultati Boehm-ove titracije.	104
Table 10.2. Specifična površina (S_p) i zapremina pora (V_p) za netretirane i oksidovane MWCNT, nanokompozite i čist TiO_2	105
Tabela 10.3. Prosečna veličina kristalita anatas TiO_2	106
Tabela 11.1. Odnos difrakcionih intenziteta za kristalne ravni rutila: $(I_{(110)}/I_{(101)})$ i $(I_{(111)}/I_{(101)})$	122

Tabela 11.2. Srednja veličina prečnika kristalita fotokatalizatora PTA 1/100, PTA 1/110 i PTA 1/150 dobijenih pri različitim vremenima temperaturnog tretmana.	123
Tabela 11.3. Teksturalni parametri PTA 1/100, 1/110 i 1/150 fotokatalizatora.....	123
Tabela 11.4. Teksturalni parametri PTA 1/100-12, PTA 1/100-24, PTA 1/100-36, PTA 1/100-48 i PTA 1/100-60 fotokatalizatora.	124
Tabela 11.5. Talasne dužine (λ) apsorpcionih granica sintetisanih fotokatalizatora i njihove odgovarajuće energije zabranjene zone (E_{bg}).	126

SPISAK SLIKA

Slika 2.1. Kristalna struktura A) anatasa, B) rutila i C) brukita (Ti - beo; O - crven) (Prilagođeno iz ref. (13)).	7
Slika 3.1. Shematski prikaz fotoekscitacije u čvrstom telu praćen procesom deekscitacije. ²¹	12
Slika 3.2. Shematski prikaz mesta zarobljavanja i površinske i zapreminske rekombinacije fotogenerisanih elektrona (e^-_{cb}) i šupljina (h^+_{vb}).	13
Slika 3.3. Pozicije zona (gornji deo valentne i donji deo provodne zone) različitih poluprovodnika u vodenim elektrolitima pri pH=1. ²¹	15
Slika 3.4. Shematski prikaz mogućih fotohemijskih i fotofizičkih procesa na površini ozračene čestice anatas-TiO ₂ (A-TiO ₂).	19
Slika 4.1. Uticaj masene koncentracije katalizatora na početnu brzinu fotokatalitičke reakcije. ³⁸	23
Slika 4.2. Pozicije zona TiO ₂ kao i potencijal redukcije relevantnih hemijskih vrsta kao funkcija pH (prilagođeno iz ref. (41)).	28
Slika 4.3. Uticaj intenziteta zračenja (fluksa fotona) na brzinu fotokatalitičke reakcije. ³⁸	29
Slika 4.4. Uticaj talasne dužine zračenja na brzinu fotokatalitičke reakcije (za Anatas-TiO ₂). ³⁸	30
Slika 5.1. Solarni spektar na nivou mora sa suncem u zenitu. ^{19,21}	34
Slika 5.2. Metalom modifikovana čestica poluprovodničkog fotokatalizatora. ²¹	35
Slika 5.3. Fotopobuđivanje u kompozitnom poluprovodničkom fotokatalizatoru. ²¹	36
Slika 5.4. Koraci pobuđivanja koji uključuju molekul boje kao senzitizer. ²¹	37
Slika 5.5. Modeli stuktura za supstitucionalni i intersticijalni N (dopant) u anatas-TiO ₂ . ⁶¹	42

Slika 5.6. Shematski prikaz elektronske strukture zone za supstitucionalno i intersticijalno N-dopirani anatas. Izračunata vrednost zabranjene zone je takođe prikazana. ⁶¹	43
Slika 5.7. (A) Refleksioni spektar N-dopiranog i čistog TiO ₂ ⁵⁵ (B) Difuziono-refleksioni UV-vis spektri S-dopiranog i čistog TiO ₂ . ⁶⁶	45
Slika 6.1. Prvi put snimljene TEM mikrografije višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT). ⁷⁷	46
Slika 6.2. Jednoslojne i višeslojne ugljenične nanocevi (SWCNT i MWCNT). ⁸²	47
Slika 6.3. Predloženi mehanizam delovanja CNT na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. (a) CNT deluju kao odvod elektrona, tj., sakupljajući elektrone sprečavaju rekombinaciju. (b) Mehanizam generisanja para elektron-šupljina u CNT. ⁸³	49
(c) Ugljenične nanocevi deluju kao nečistoće putem Ti–O–C veza. ^{78,79}	49
Slika 7.1. Shematski prikaz laserske interakcije kratkog pulsa sa materijalom. Topljenje površine i formiranje udarnog talasa.	54
Slika 7.2. Shematski prikaz PLD procesa.	56
Slika 8.1. Apsorpcioni spektri TiO ₂ filmova nanesenih u atmosferi kiseonika, azota, metana i 1:1 smeši azota i kiseonika.	67
Slika 8.2. XRD dijagrami TiO ₂ filmova nanesenih na 450 °C u atmosferi kiseonika, azota, metana, i smeši azota i kiseonika (* - faza anatasa i # - TiO faza).	68
Slika 8.3. Tipične AFM topografske slike (a) TOC i (b) TON1 uzoraka sa površinom skeniranja od 5 µm x 5 µm.	69
Slika 8.4. XPS pikovi azota N1s za filmove a) TON1 i b) TON2.	71
Slika 8.5. XPS pikovi kiseonika O1s za tanke filmove a) TON1 i b) TON2.	72
Slika 8.6. XPS pikovi titana Ti2p za tanke filmove a) TON1 i b) TON2.	73
Slika 8.7. Karakteristične promene u apsorpcionom spektru rastvora koji sadrže K ₂ Cr ₂ O ₇ i Na ₂ EDTA tokom ozračivanja vidljivom/UV svetlošću u prisustvu fotokatalizatora – PLD nanesenih filmova na bazi TiO ₂	74
Slika 9.1. Struktura C.I. Reactive Orange 16.	83

Slika 9.2. FTIR spektri sirovih (netretiranih)-, o-, e- i p-MWCNT (a); i sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora (b).	87
Slika 9.3. XRD difraktogrami sintetisanih fotokatalizatora.....	89
Slika 9.4. FEG-SEM slike a) TiO ₂ /MWCNT; b) TiO ₂ /o-MWCNT; c) TiO ₂ /e-MWCNT, i d) TiO ₂ /p-MWCNT fotokatalizatora.	91
Slika 9.5. TEM/HRTEM slike TiO ₂ /o-MWCNT nanokompozita: (a) TEM slike nanokompozita; (b i c) HRTEM slike sa TiO ₂ nanočesticama, označenim strelicama, prisutnim na površini o-MWCNT; EELS TiO ₂ kristala – umetak u (b i c).....	93
Slika 9.6. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom ozračivanja u prisustvu sintetisanih fotokatalizatora i P25.....	95
Slika 9.7. Pojednostavljen mehanizam povećanja fotokatalitičke aktivnosti TiO ₂ /CNT nanokompozitnog katalizatora.....	96
Slika 10.1. Rendgenski difraktogrami sintetisanih fotokatalizatora.	106
Slika 10.2. FEG-SEM mikrofografije nanokompozita: a) TiO ₂ /MWCNT i b) TiO ₂ /MWCNT4.....	107
Slika 10.3. TEM/HRTEM slike TiO ₂ /MWCNT4 nanokompozitnog fotokatalizatora (a i b) – nanočestice TiO ₂ označene strelicama na površini MWCNT4, (c i d) – nasumična orijentacija nanokristala TiO ₂ ; EELS kristalita TiO ₂ – umetak na Slici 10.3d.....	108
Slika 10.4. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom ozračivanja u prisustvu sintetisanih fotokatalizatora.....	109
Slika 10.5. Ponovna upotrebljivost sintetisanih fotokatalizatora: rezultati pet ponovljenih fotokatalitičkih ciklusa pod istim eksperimentalnim uslovima i uz odgovarajuće vreme ozračivanja: a) 120 min za TiO ₂ /MWCNT; b) 55 min za TiO ₂ /MWCNT1; c) 50 min za TiO ₂ /MWCNT2; d) 45 min za TiO ₂ /MWCNT3 i e) 35 min za TiO ₂ /MWCNT4.	111
Slika 11.1. FTIR spektri TiO ₂ fotokatalizatora dobijenih pri molarnim odnosima Ti/H ₂ O ₂ 1/100, 1/110 i 1/150.....	118
Slika 11.2. FTIR spektri fotokatalizatora dobijenog pri molarnom odnosu Ti/H ₂ O ₂ 1/100 i različitim vremenima termičke razgradnje.....	120

Slika 11.3. Rendgenski difraktogrami za sintetisane fotokatalizatore PTA 1/100, 1/110 i 1/150.....	121
Slika 11.4. Rendgenski difraktogrami fotokatalizatora dobijenih pri molarnom odnosu Ti/H ₂ O ₂ 1/100 i različitim vremenima termičke razgradnje.....	121
Slika 11.5. B.J.H. raspodela veličina pora sintetisanih fotokatalizatora a) PTA 1/100 i b) PTA 1/150.	124
Slika 11.6. UV-vis difuziono-refleksioni spektri sintetisanih fotokatalizatora.....	125
Slika 11.7. FEG-SEM slike uzoraka dobijenih pri a) 1/100 i b) 1/150 molarnom odnosu Ti/H ₂ O ₂	127
Slika 11.8. STEM-HAADF slike samo-sklopljenih nanoštapićastih klastera (PTA 1/100-48) orjentisanih svojom uzdužnom osom: normalno (a), i paralelno (b) na elektronski snop, snimljene blizu 110 i 001 zonske ose, redom; različiti nivoi sive boje ukazuju na različite debljine TiO ₂ nanokristala;ugaona STEM slika svetlog polja (c) prikazuje trouglaste vrhove TiO ₂ nanoštapića.....	128
Slika 11.9. TEM slika fotokatalizatora PTA 1/100 a) i, umetak označen na a), visoko grupisanih samo-sklopljenih klastera nanoštapića TiO ₂ b).	128
Slika 11.10. TEM slike fotokatalizatora PTA 1/100 dobijenog nakon a) 12 h, b) 36 h i c) 60 h temperaturne razgradnje PTC.....	129
Slika 11.11. a) HRTEM mikrografija samo-sklopljenih rutil TiO ₂ nanoštapića putem orjentaciono zavisnog povezivanja, snimljena blizu 110 zonske ose (eksponirane {111} facete su označene strelicama); b) FFT slike pod a) ukazuje na identičnu orijentaciju svih nanoštapića.	129
Slika 11.12. Mehanizam ivičnog rasta duž [001] pravca a) Eksperimentalna HRTEM slika sa odgovarajućom FFT i umetkom koji pokazuje simuliranu HREM sliku za defokus $\Delta f=+5$ nm (pozicija belih atoma na slici) i debljinu $t=4$ nm; b) Prosečna eksperimentalna i simulirana slika sa standardnom devijacijom (STD) rutil-TiO ₂ strukture, sa profilnom linijom duž Ti i Ti+O kolona.	131
Slika 11.13. EELS spektar PTA 1/100 fotokatalizatora.....	132

Slika 11.14. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom u prisustvu PTA 1/100, 1/110 i 1/150, i P25 fotokatalizatora. 133

Slika 11.15. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom u prisustvu fotokatalizatora PTA 1/100 dobijenog pri različitim vremenima termičkog razlaganja/tretmana (12, 24, 36, 48 i 60 h). 134

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Struktura, osobine i primena TiO₂	6
3. Heterogena poluprovodnička fotokataliza	11
3.1. Osnovni principi	11
3.2. Mehanizam heterogene fotokatalize	16
4. Kinetika heterogene fotokatalize	22
4.1. Uticaj nekih osnovnih parametara na kinetiku TiO ₂ fotokatalize.....	23
4.1.1. Uticaj koncentracije katalizatora	23
4.1.2. Uticaj koncentracije jedinjenja	24
4.1.3. Uticaj temperature	26
4.1.4. Uticaj pH rastvora.....	27
4.1.5. Intezitet zračenja.....	28
4.1.6. Uticaj talasne dužine zračenja	29
4.1.7. Uticaj koncentracije kiseonika	30
4.1.8. Adsorpcija.....	31
4.1.9. Uticaj veličine čestica.....	31
4.1.10. Uticaj neorganskih anjona	32
5. Ograničenja primene i modifikacije TiO₂	34
5.1. Površinska modifikacija poluprovodnika metalom	35
5.2. Kompozitni poluprovodnici.....	36
5.3. Površinska senzitivizacija.....	37
5.4. Dopiranje TiO ₂ fotokatalizatora	38
5.4.1. Dopiranje TiO ₂ prelaznim metalom	40

5.4.2. Dopiranje TiO ₂ atomima nemetala	41
6. Ugljenične nanocevi i njihova primena u cilju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO₂	46
7. Postupci depozicije tankih filmova TiO₂	51
7.1. Primena pulsne laserske depozicije za dobijanje tankih filmova TiO ₂	52
7.1.1. Laserska ablacija	53
7.1.2. Principi pulsne laserske depozicije.....	55
7.2. Primena PLD u sintezi tankih filmova TiO ₂	58
8. Fotokatalitička aktivnost tankih filmova TiO₂ sintetisanih metodom pulsne laserske depozicije u atmosferi N₂, O₂ i CH₄.....	63
8.1. Uvod ¹²⁵	63
8.2. Materijali i metode	65
8.3. Rezultati i diskusija	67
8.3.1. Optička merenja.....	67
8.3.2. XRD analiza	68
8.3.3. AFM analiza	69
8.3.4. XPS analiza TiO ₂ filmova nanetih u atmosferi azota	70
8.3.5. Merenja fotokatalitičke aktivnosti	73
8.4. Zaključak	76
9. Sinteza TiO₂/MWCNT fotokatalizatora: uticaj oksidacije i amino-funkcionalizacije MWCNT na fotokatalitičku aktivnost nanokompozita	77
9.1. Uvod ¹⁵⁵	77
9.2. Materijali i metode	80
9.2.1. Priprema fotokatalizatora	80
9.2.2. Oksidacija MWCNT	80
9.2.3. Funkcionalizacija o-MWCNT aminima	81

9.2.4. Sinteza TiO ₂ /MWCNT nanokompozita	81
9.3. Karakterizacija.....	82
9.4. Fotokatalitička aktivnost.....	83
9.5. Rezultati i diskusija	84
9.5.1. Boehm analiza	84
9.5.2. Teksturalna analiza	86
9.5.3. FTIR analiza	87
9.5.4. XRD analiza	89
9.5.5. SEM analiza.....	91
9.5.6. TEM/HRTEM analiza	92
9.5.7. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti	94
9.6. Zaključak	98
10. Sinteza nanokompozitnih TiO₂/MWCNT fotokatalizatora: uticaj vrste oksidacije MWCNT na fotokatalitičku aktivnost nanokompozita	99
10.1. Uvod	99
10.2. Materijali i metode	101
10.2.1. Priprema nanokompozitnih fotokatalizatora	101
10.3. Karakterizacija.....	102
10.4. Fotokatalitička aktivnost	103
10.5. Rezultati i diskusija	104
10.5.1. Karakterizacija uzoraka	104
10.5.2. Proučavanje fotokatalitičke aktivnosti	108
10.6. Zaključak	112
11. Sinteza viskoaktivnog nanokristalnog rutil-TiO₂ fotokatalizatora.....	113
11.1. Uvod	113

11.2. Eksperimentalni deo	115
11.2.1. Materijali	115
11.2.2. Priprema katalizatora	115
11.3. Karakterizacija	116
11.4. Fotokatalitička aktivnost	117
11.5. Rezultati i diskusija	118
11.5.1. FTIR analiza	118
11.5.2. XRD analiza	120
11.5.3. Teksturalna analiza	123
11.5.4. Analiza difuziono-refleksionom spektroskopijom (DRS)	125
11.5.5. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom	126
11.5.6. TEM/HRTEM/STEM analiza	127
11.5.7. Spektroskopija gubitka energije elektrona - (EELS)	132
11.5.8. Fotokatalitička aktivnost	132
11.6. Zaključak	136
12. Zaključak	137
13. Literatura	140
Biografija autora	164
Izjava o autorstvu	165
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	166
Izjava o korišćenju	167

1. Uvod

Pijaća i čista voda predstavljaju neophodan, ali ograničen resurs na našoj planeti. Kako populacija planete raste, a zalihe vode za piće su sve manje, to povećana potražnja za čistom vodom postaje jedan od kritičnih izazova za održivi razvoj ljudskog društva. Zagađivanje ovog dragocenog resursa otpadnim materijama koje potiču iz naseljenih mesta, industrijske proizvodnje, pre svega iz hemijske, petrohemijske, metalurške, tekstilne, farmaceutske industrije i pesticidima i herbicidima koji potiču iz poljoprivredne proizvodnje i prerade, predstavlja veliki svetski problem.

Zbog sve veće složenosti strukture zagađujućih supstanci u otpadnim vodama, konvencionalne tehnike često nisu dovoljno efikasne za prečišćavanje i dezinfekciju zagađenih voda. Za uklanjanje zagađujućih materija iz voda koriste se razne fizičko-hemijske metode, koje su većinom skupe, a nisu dovoljno efikasne. Ove metode obuhvataju procese: koagulacije, precipitacije, reverzne osmoze, adsorpcije na aktivnom uglju i dr., kojima se uklanjaju zagađujuće materije, ali se ovim procesima one ne razgrađuju već koncentrišu u nekom drugom medijumu, koji zahteva naknadnu obradu, što predstavlja dodatni problem.

Istraživanja poslednjih godina su usmerena na razvijanje i implementaciju efikasnih i ekonomski isplativih alternativnih tehnologija za prečišćavanje pijaćih i otpadnih voda. Među njima su od posebnog značaja napredni oksidacioni procesi (Advanced Oxidation Processes – AOP) ili napredne tehnologije oksidacije (Advanced Oxidation Technologies – AOT), koji se baziraju na hemijskoj i fotolitičkoj katalizi. U naprednim oksidacionim procesima (AOP) se različitim kombinacijama vodonik-peroksida, ozona, UV zračenja i TiO_2 , ali takođe i kombinacijom vodonik-peroksida sa jonima gvožđa u tzv. Fenton – ovom reagensu, stvaraju visoko reaktivni hidroksilni radikali, $\bullet\text{OH}$, koji su u stanju da mineralizuju organske supstance do vode, CO_2 i mineralnih kiselina.

Metode bazirane na hemijskoj i fotolitičkoj katalizi (AOP) su dosta skupe, prvenstveno zbog utroška velike količine električne energije za rad ozonizatora i/ili UV lampi. Upotreba sunčevog zračenja u fotohemijskim procesima smanjuje troškove, ali

primena sunčevog zračenja je moguća samo u homogenim sistemima u kojima se kao katalizator koriste joni gvožđa i u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama u kojima se upotrebljava TiO_2 kao katalizator. Ovaj katalizator se može aktivirati sunčevom svetlošću, jer apsorbuje zračenje talasnih dužina koje se nalaze u UV – A oblasti spektra sunčevog zračenja ($315 < \lambda < 400 \text{ nm}$), a koje dopire do Zemljine površine. Sistemi u kojima se nalaze O_3 i H_2O_2 ne mogu se aktivirati sunčevom svetlošću, jer ne apsorbuju zračenje koje ima talasne dužine iznad 300 nm, tako da je za njihovo aktiviranje nepohodna upotreba živinih lampi srednjeg i visokog pritiska, koje emituju UV-B i UV-C zračenje, što smanjuje ekonomičnost primene ovih procesa.

U poređenju sa tehnologijama koje koriste UV/ O_3 i UV/ H_2O_2 , poluprovodnička TiO_2 fotokataliza koja ne uključuje nikakve hemikalije i koristi sunčevu svetlost, sve više privlači pažnju, budući da poseduje i sledeće poželjne karakteristike:¹⁻⁷

- Različite organske i neorganske zagađujuće materije, bilo u gasovitom ili vodenom medijumu, mogu se potpuno razgraditi ili transformisati u manje štetne supstance.
- Titan(IV)-oksid je jeftin, hemijski i biološki inertan, otporan na fotoindukovanu i hemijsku koroziju i netoksičan. Nema opasnih taloga niti čvrstog otpada koji nastaje nakon njegove upotrebe.
- Koristi se na ambijentalnim temperaturama i pritiscima.
- Kiseonik je odgovarajući oksidant kojeg ima u izobilju u čovekovoj okolini.
- Bakterije i virusi koji se nalaze na površini TiO_2 mogu se efektivno uništiti delovanjem UV svetlosti.

Titan(IV)-oksid se najčešće javlja u tri kristalne faze: rutil, anatas i brukit. Rutil je najčešća kristalna faza TiO_2 u prirodi, dok je anatas manje termodinamički stabilna faza. Međutim, zbog široke zabranjene zone i velike brzine rekombinacije fotogenerisanih parova elektron-šupljina, uprkos brojnim istraživanjima, efikasnost fotokatalizatora je i dalje mala za potencijalnu praktičnu primenu.

Generalno, fotokatalitička efikasnost TiO_2 se može povećati: (1) smanjenjem energije zabranjene zone dopiranjem i/ili proširenjem apsorpcije (u vidljivu oblast) upotrebom fotosenzitizera, (2) poboljšanjem razdvajanja (smanjenjem brzine rekombinacije) fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina) i (3)

povećanjem specifične površine i kvaliteta aktivnih mesta (za adsorpciju zagađujućih supstanci koje je potrebno fotokatalitički razgraditi).

Predmet rada ove doktorske disertacije je proučavanje procesa formiranja nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih prahova i tankih filmova titan(IV)-oksida, kao i njihove karakterizacije i primene.

Cilj ove doktorske disertacije predstavlja dobijanje nedopiranih i dopiranih katalizatora sa povećanom fotokatalitičkom efikasnošću, primenom tri gore navedena pravca (načina).

U cilju dobijanja fotokatalizatora sa visokom aktivnošću u vidljivom delu spektra, u okviru ove doktorske disertacije je:

- proučeno dobijanje nedopiranih i dopiranih TiO₂ filmova pulsnom laserskom depozicijom na staklenim supstratima u atmosferi kiseonika, metana, azota i mešavini kiseonika i azota.
- proučen uticaj prirode i pritiska ambijentalnog gasa na morfološke i teksturalne karakteristike, fazni sastav, elektronsku strukturu i fotokatalitičku aktivnost tako dobijenih nedopiranih i dopiranih filmova titan(IV)-oksida

Takođe, u cilju dobijanja visokoefikasnih fotokatalizatora sintetizovani su nanokompoziti na bazi TiO₂ i ugljeničnih nanocevi (Carbon Nanotubes-CNT):

- proučeno je dobijanje nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi TiO₂/modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi, sol-gel postupkom, hidrolizom Ti(*iso*-OC₃H₇)₄, čime je obezbeđeno hemijsko vezivanje anatas TiO₂ nanočestica na oksidovanim- ili amino-funkcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima (multi-wall carbon nanotubes-MWCNT);
- proučen je uticaj oksidacije i naknadne amino-funkcionalizacije MWCNT na morfološke i teksturalne karakteristike, fazni sastav i fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora.

Na osnovu rezultata fotokatalitičke aktivnosti nanokompozitnih fotokatalizatora TiO₂/modifikovane MWCNT, a u cilju još većeg povećanja fotokatalitičke efikasnosti:

- proučavano je dobijanje nanokompozitnih fotokatalizatora TiO_2 /oksidovane MWCNT primenom reaktivnijeg Ti-prekursora (TiBr_4) i ugljeničnih nanocevi oksidisanih različitim postupcima oksidacije;
- proučen je uticaj četiri različita oksidativna tretmana MWCNT na morfološke i teksturalne karakteristike, fazni sastav i fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora.

Na osnovu najnovijih istraživanja baziranih na inženjeringu kristalnih faceta (eksponiranih kristalnih ravni) TiO_2 , a u cilju povećanja fotokatalitičke efikasnosti rutil TiO_2 , u ovoj doktorskoj disertaciji:

- proučavan je niskotemperaturni proces za dobijanje visokoaktivnog nano-štapićastog rutil TiO_2 fotokatalizatora polazeći od perokso-titanskog kompleksa.
- proučavan je uticaja molarnog odnosa $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ i vremena razgradnje perokso-titanskog kompleksa na kristalnu strukturu, veličinu kristalita i razvoj morfologije na nanometarskom nivou, kao i fotokatalitičku aktivnost samo-organizovanih nanokristalnih agregata rutil TiO_2 .

Za karakterizaciju dobijenih fotokatalizatora na bazi TiO_2 korišćene su sledeće savremene metode: rendgenska difrakciona analiza (XRD), visokorezuluciona, konvencionalna i skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM/CTEM/STEM), skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima (HAADF-STEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM/FESEM), mikroskopija atomskih sila (AFM), fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija, UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija, spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS), Boehm analiza (titracija), određivanje specifične površine (B.E.T. metodom) i parametara mezoporoznosti (B.J.H. metodom).

Teorijski deo

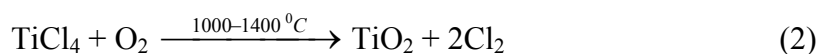
2. Struktura, osobine i primena TiO₂

Titan (Ti; *lat.* – *titanium*) je metal IVB grupe periodnog sistema elemenata i spada među najrasprostranjenije metale na Zemlji (ispred njega po rasprostranjenosti su aluminijum, gvožđe i magnezijum). U prirodi se nalazi u vezanom stanju, pri čemu ga primarno ima u mineralima kao što su rutil, ilmenit (FeTiO₃), leukoksen, sfen ili titanit (CaTiSiO₅), perovskit (CaTiO₃), anatas, brukit, a moguće ga je pronaći i u rudi gvožđa. Najvažniji mineralni izvori titana su rutil (sadrži 93-96 % TiO₂), ilmenit (44-70 % TiO₂) i leukoksen (< 90 % TiO₂). Najveća nalazišta ilmenita (oko 65 % poznatih rezervi) su u Norveškoj, Kini i bivšem Sovjetskom Savezu.

Za proizvodnju čistog TiO₂ koriste se dve metode, sulfatna i hloridna. U sulfatnom procesu ilmenit se rastvara sumpornom kiselinom na sulfate gvožđa i titana. Nakon hidrolize, iz ovog rastvora se taloži TiO₂·xH₂O, koji se zatim ispira i kalciniše na temperaturi od 800-900 °C. Ovim procesom se dobija samo anatas, osim ako se kao klice koriste kristali rutila. Čistoća TiO₂ koji je dobijen na ovaj način je prilično mala. U hloridnom procesu se sirovi TiO₂ prvo odvaja iz rude i zatim reaguje sa hlorom da bi se dobio TiCl₄. Tako dobijeni TiCl₄ se prečišćava i reoksiduje, čime se dobija visoko čist TiO₂, dok se hlor reciklira. Glavne reakcije u hloridnom procesu su:⁸

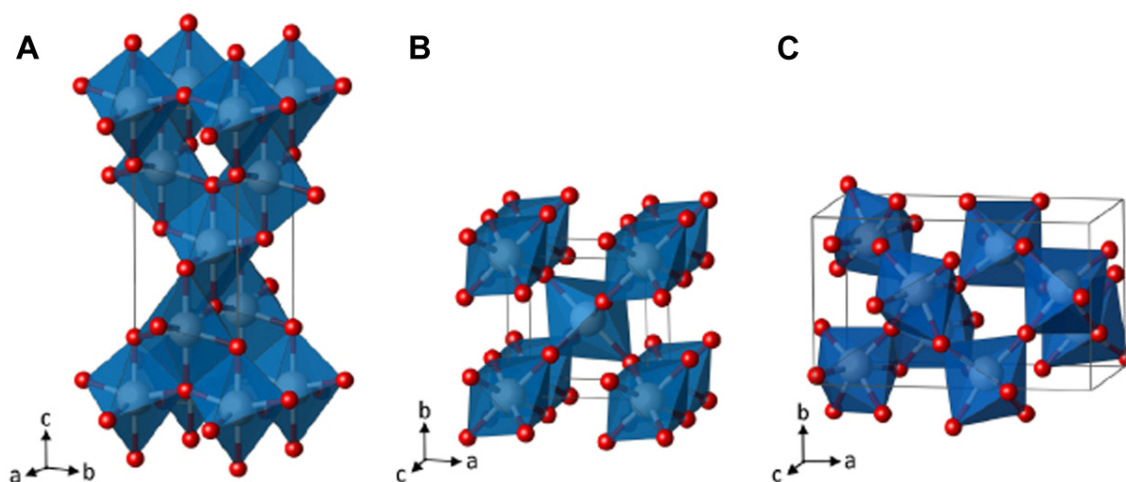


i



Međutim, investicioni troškovi postrojenja za sulfatni proces su veći i odlaganje otpada se pokazalo ekološki komplikovanijim, tako da je većina novih fabrika projektovana za hloridni proces.

U prirodi se titan(IV)-oksid pojavljuje u četiri polimorfna oblika: anatas, rutil, brukit i TiO₂ (B). TiO₂ (B) je najmanje zastupljen i najmanje proučavan polimorfni oblik. Kristalne strukture anatasa, rutila i brukita prikazane su na slici 2.1. Anatas i rutil kristališu tetragonalno, brukit rombično, dok TiO₂ (B) kristališe monoklinočno.⁹⁻¹²



Slika 2.1. Kristalna struktura A) anatasa, B) rutila i C) brukita (Ti - beo; O - crven)
(Prilagođeno iz ref. (13)).

U tetragonalnoj jediničnoj ćeliji anatasa i rutila, joni titana zauzimaju uglove i centre elementarne ćelije, a joni kiseonika formiraju približno pravilan oktaedar oko centralnog jona titana. Četiri atoma kiseonika u rogljevima pravougaone prizme su udaljeni od centralnog jona titana za 0,188 nm, a druga dva kiseonika za 0,197 nm. Rastojanje kiseonika uzduž ivice ćelije iznosi 0,289 nm i 0,241 nm, a rastojanje unutrašnjih parova kiseonikovih jona iznosi 0,282 nm. Dva od tri jona titana koja okružuju kiseonik nalaze se na udaljenosti od 0,188 nm, a treći na udaljenosti od 0,197 nm. Oni leže na rogljevima jednakokrakog trougla čije su dve strane 0,349 nm, a treća 0,289 nm. Brukit, takođe, u kristalnoj strukturi sadrži oktaedre kiseonika koji okružuju jone titana. Parametri kristalne rešetke anatasa, rutila i brukita prikazani su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Parametri kristalne rešetke anatasa, rutila i brukita.

Kristalni oblik	Kristalografski sistem	Dimenzije jedinične ćelije		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
TiO ₂				
Anatas	tetragonalan	3,7842		9,5146
Rutil	tetragonalan	4,5845		2,9533
Brukit	ortorombičan	9,184	5,447	5,145

Za rutil je utvrđeno da je termodinamički najstabilnija forma TiO₂ na svim temperaturama i pritiscima do 6,0 GPa, dok su anatas i brukit metastabilni. Postoji samo

mala razlika u slobodnoj energiji između anatasa, brukita i rutila ($4\text{-}20\text{ kJ mol}^{-1}$), što znači da su metastabilni polimorfni oblici gotovo jednako stabilni kao rutil na ambijentalnim pritiscima i temperaturama. U literaturi postoje različita mišljenja o tome koji polimorfni oblici su najstabilniji kada je veličina zrna materijala (veoma) mala.¹⁴⁻¹⁶ Eksperimenti su pokazali da se relativna stabilnost faze može preokrenuti kada se veličina čestice smanjuje do dovoljno niskih vrednosti, usled efekata površinske energije. Sa smanjenjem veličine čestica, specifična površina se povećava, što utiče na slobodnu površinsku energiju i površinski napon. Kada se uporede modifikacije TiO_2 sa istom veličinom zrna ustanovljeno je da za najmanje veličine zrna ispod 11 nm^{14} ili ispod 15 nm^{15} anatas predstavlja najstabilniju fazu. Nema nikakve diskusije da je iznad 35 nm rutil najstabilnija faza. Za veličine zrna između ovih vrednosti, 11 (15) i 35 nm , postoje stanovišta koja tvrde da je brukit nastabilnija faza,¹⁴ ili su i brukit i rutil jednako stabilni usled veoma bliskih vrednosti slobodne energije.¹⁵ U tabeli 2.2 prikazana su neka fizičko – hemijska svojstva anatasa i rutila.^{11,12}

Tabela 2.2. Fizičko-hemijski parametri anatasa i rutila.

Parametar	Anatas	Rutil
Gustina, ρ , g cm^{-3}	3,895	4,250
Indeks prelamanja na 550 nm , n	2,540	2,750
Energija zabranjene zone, E_{bg} , eV	3,250	3,050
Temperatura topljenja, T_t , °C	Prelazi u rutil	1830 – 1850
Toplotni kapacitet pri $p = \text{const}$, C_p , $\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	54,02	55,10
Standardna entalpija, H^0 , kJ mol^{-1}	– 941	– 945
Standardna Gibbs – ova energija, G^0 , kJ mol^{-1}	– 956	– 960

Najviše proučavana fazna transformacija je ona između anatasa i rutila. Anatas je termodinamički manje stabilan od rutila, ali formiranje anatasa je povoljnije na nižim temperaturama ($< 600\text{ °C}$), čime se objašnjava veća specifična površina i veći broj aktivnih centara za adsorpciju i katalizu. U slučaju anatasa entalpija transformacije je niska ($-1,3$ do $-6,0 \pm 0,8\text{ kJ mol}^{-1}$), tako da je na sobnoj temperaturi anatas kinetički stabilan. Ali, na temperaturama iznad 600 °C , brzina transformacije anatasa postaje merljiva i povećava se kako se temperatura kreće ka 800 °C , iznad koje je faza rutila

stabilna. Na temperaturu transformacije utiče koncentracija defekata u kristalnoj rešetki i na površini (uključujući nečistoće/dopante), veličina čestica i primena visokih pritisaka. Uočeno je da u najvećem broju slučajeva manje čestice pokazuju brži rast usled veće slobodne površinske energije i površinskog napona, što potpomaže transformaciju u rutil.¹⁴ Prelaz brukita u rutil odigrava se na temperaturama višim od 650°C.

Titan(IV)-oksid se koristi kao beli pigment (u bojama, plastici, papiru i kao aditiv za bojenje prehrambenih proizvoda (E-171)), punioc u kozmetici (paste za zube; za proizvodnju preparata za zaštitu od sunca) i farmaciji (filmovi za tablete), kao katalizator i fotokatalizator, kao biomaterijal (zamena za kost, ojačanje mehaničkih potpora), u optici, senzor za gas, za fotonaponske solarne ćelije, za oblaganje šipki za zavarivanje itd.

U novije vreme primena TiO₂ dobija sve više na značaju zahvaljujući njegovoj hemijskoj i biološkoj inertnosti, netoksičnosti, otpornosti na fotoindukovanu i hemijsku koroziju, niskoj ceni i drugim svojstvima kao što su visoki indeks prelamanja, visoka dielektrična konstanta, superiorna katalitička svojstva itd. Osim toga, titan(IV)-oksid je veoma interesantan pošto može koristiti prirodno sunčevo zračenje u bliskoj UV oblasti ($\lambda < 387\text{nm}$). Energije zabranjene zone (E_{bg}) anatasa i rutila iznose 3,2 eV i 3,0 eV, redom. Ozračivanjem svetlošću energije koja je veća od energije zabranjene zone, stvara se par elektron – šupljina, koji igra važnu ulogu u primeni TiO₂ u fotokatalitičkim reakcijama.⁹ Tabela 2.3 sumira svojstva TiO₂ i najvažnije rezultujuće primene.¹⁴

Tabela 2.3. Svojstva TiO_2 i rezultujuće primene.

Svojstvo	Tip materijala	Kristalna faza	Primena
Indeks prelamanja: Visoka reflektivnost	1. prah 2. tanki film	uglavnom rutil rutil	Beli pigment (boja, plastika, kozmetika) Slojevi za optičku interferenciju
Velika dielektirčna konstanta	1. „balk“ 2. tanki film	rutil amorfn	Kondenzatori
Zavisnost električne provodnosti od koncentracije vrsta na površini	tanki film	rutil, drugo	Senzori za gas i određivanje vlažnosti
Hemijska aktivnost (1)	prah, granule, tanak film	anatas, rutil	Termički aktivirani katalizator
Hemijska aktivnost (2)	prah, tanak film	anatas, rutil, (brukit)	Foto-aktivirani katalizator (na sobnoj temperaturi): -prečišćavanje zagađenih voda i vazduha; -sterilizacija; -lečenje kancera; -selektivne organske sinteze -fotonaponski sistemi
Superhidrofilnost, amfifilnost	tanki film	anatas, rutil	Samo-čišćenje, protiv zamagljivanja
Biokompatibilnost	debeli/tanki film	rutil	Zamena za kost, ojačanje mehaničkih potpora; kontaktna sočiva; kateteri

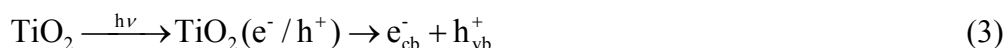
3. Heterogena poluprovodnička fotokataliza

3.1. Osnovni principi

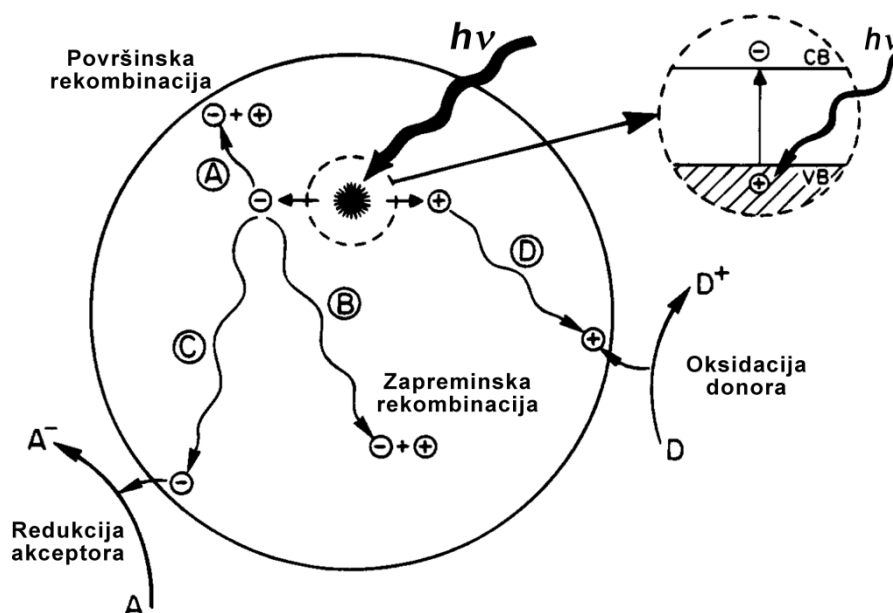
Prema IUPAC-ovom (Međunarodna Unija za Čistu i Primenjenu Hemiju) priručniku hemijske terminologije, fotokataliza je definisana kao katalitička reakcija koja uključuje apsorpciju svetla katalizatorom ili supstratom.¹⁷ Godine 1972., Fujishima i Honda¹⁸ su otkrili pojavu fotokatalitičkog razlaganja vode na vodonik i kiseonik pod UV zračenjem na TiO₂ elektrodi. Od tada je heterogena fotokataliza kroz upotrebu poluprovodničkih prahova i tankih filmova (prevlaka) privukla značajnu pažnju zbog potencijala u konverziji svetlosne u hemijsku i električnu energiju.¹⁹⁻²² Poslednjih godina jedna od najaktivnijih oblasti kada je u pitanju heterogena fotokataliza su primene u dekontaminaciji životne sredine. Ove primene su inspirisane potencijalnom primenom fotokatalizatora baziranih na TiO₂ za potpunu degradaciju ili transformaciju (u manje štetne supstance) organskih i neorganskih jedinjenja u zagađenom vazduhu i otpadnim vodama.^{23,24}

Proces heterogene fotokatalize se zasniva na ozračivanju katalizatora, obično poluprovodnika, koji može biti fotoekscitovan stvarajući pri tome elektron-donorska mesta (redukciona mesta) i elektron-akceptorska mesta (oksidaciona mesta).

Poluprovodnici mogu igrati ulogu senzitizera za svetlošću indukovane redoks procese zbog njihove elektronske strukture koju karakteriše popunjena valentna zona (VB) i prazna provodna zona (CB), koje su odvojene energetsom barijerom koja se naziva zabranjena zona (BG).²⁵ Kada je poluprovodnik izložen zračenju energije ($h\nu$), koja je veća ili jednaka energiji zabranjene zone (E_{bg}), dolazi do ekscitovanja elektrona (e_{cb}^-) iz valentne zone koji prelazi u provodnu, ostavljajući za sobom pozitivnu šupljinu (h_{vb}^+), kao što je prikazano na slici 3.1 i u jednačini (3).

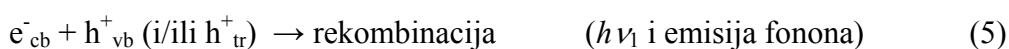
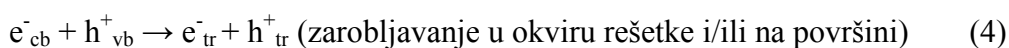


Za odvojene elektrone i šupljine može se javiti nekoliko putanja. Oni mogu da se rekombinuju na površini (putanja A) ili u okviru zapremine poluprovodnika (putanja B), pri čemu se energija rasipa u vidu toplote. Elektron i šupljina mogu da pređu na površinu poluprovodnika. Na površini, elektroni mogu biti donirani akceptorima elektrona, tj. izvršiti njihovu redukciju (putanja C), dok šupljine mogu dobiti elektrone od donora elektrona i izvršiti oksidaciju donorskih vrsta (putanja D). Elektroni i šupljine takođe mogu biti zarobljeni u metastabilnim stanjima na površini i u okviru zapremine poluprovodnika.



Slika 3.1. Shematski prikaz fotoekscitacije u čvrstom telu praćen procesom deekscitacije.²¹

Neki od procesa shematski prikazanih na slici 3.1 su predstavljani jednačinama (4) do (7).²⁶

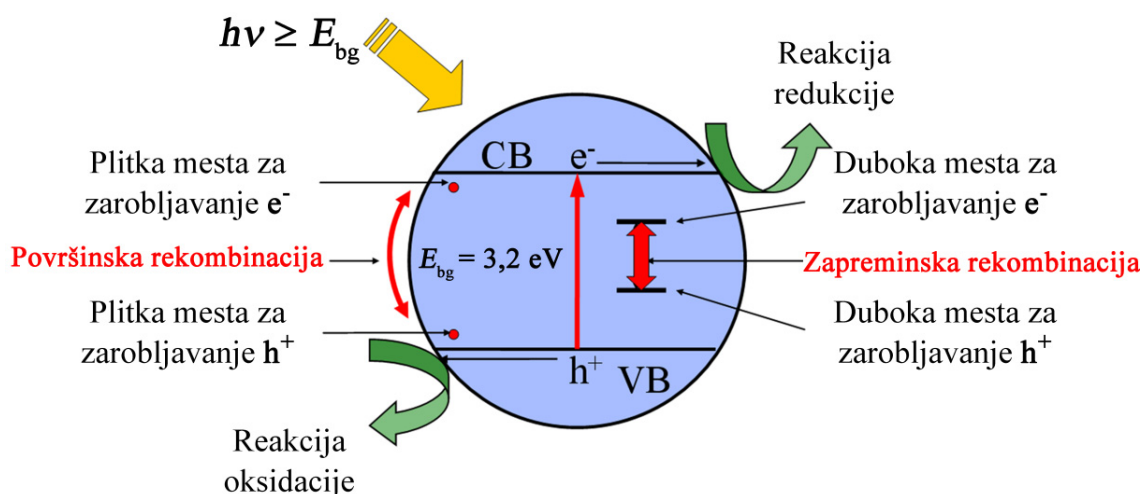




pri čemu **cb** označava provodnu zonu, **vb** valentnu zonu a **tr** mesto zarobljavanja. Indeksi svetlosne energije ($h\nu_x$) ukazuju da se svetlost različite talasne dužine emituje za različite procese (jednačine 5 do 7).

Mesta zarobljavanja mogu olakšati razdvajanje ili rekombinaciju nosilaca naelektrisanja u zavisnosti da li deluju samo na jedan ili na oba nosioca. Ukoliko su mesta zarobljavanja suviše duboko, šansa da nosilac napusti mesto je prilično mala, što je gubitak za fotokatalitički proces.²³

Kontroverze i dalje postoje u vezi mogućih mesta zarobljavanja u TiO₂ za fotogenerisane elektrone i šupljine. Ona se mogu razlikovati kada je u pitanju zapremina odnosno površina poluprovodnika (slika 3.2). Većina autora se slaže da je Ti⁴⁺ mesto zarobljavanja za elektrone, formirajući stanje polarona Ti³⁺.



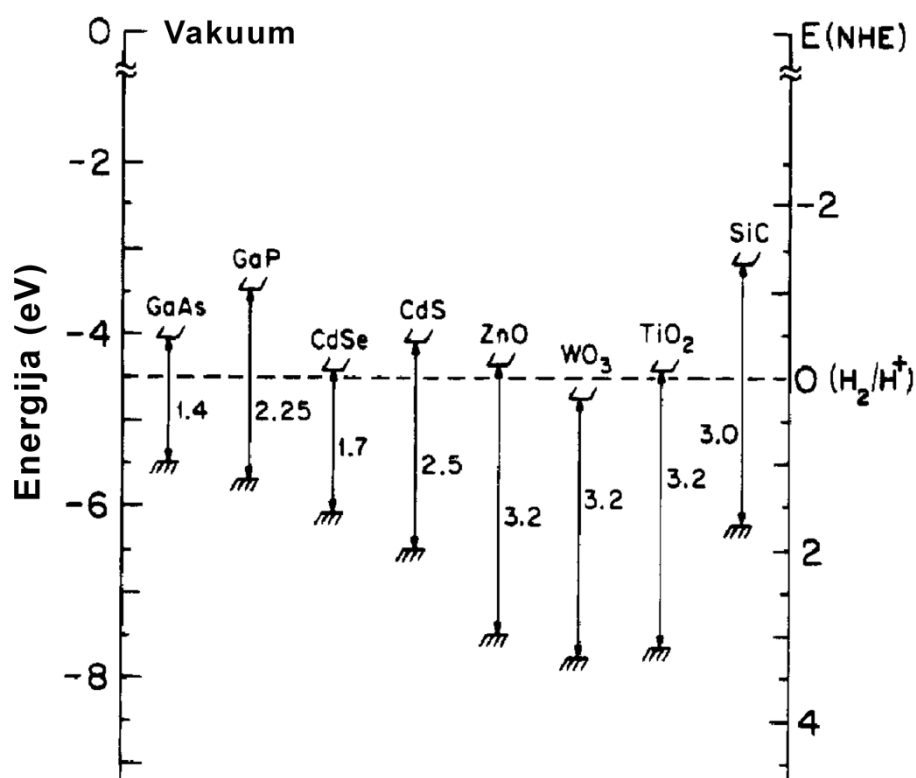
Slika 3.2. Shematski prikaz mesta zarobljavanja i površinske i zapreminske rekombinacije fotogenerisanih elektrona (e^-_{cb}) i šupljina (h^+_{vb}).

Takođe, pominju se i vakansije kiseonika. Neki izvori ih navode kao mesta zarobljavanja za šupljine, iako je poznato da ona privlače elektrone.²⁶ Generalno,

defektna mesta igraju ulogu mesta za zarobljavanje i takođe centara rekombinacije za nosioce naelektrisanja.

Životni vek nosilaca naelektrisanja kod TiO_2 prahova je određen bezkontaktnim merenjem prolazne fotoprovodljivosti, pri čemu je za anatas primećeno sporo opadanje prolazne fotostruje koja se pripisuje zarobljavanju šupljina na površini praha, što je rezultiralo smanjenjem brzine rekombinacije elektron/šupljina.²⁷

Fotokatalitička sposobnost poluprovodnika određena je vrednošću redokspotencijala njegove valentne (VB) i provodne zone (CB) kao i redoks potencijalima adsorbata. Termodinamički gledano, potrebno je da relevantni nivo potencijala akceptorske vrste bude ispod (više pozitivan) potencijala donjeg dela provodne zone (CB) poluprovodnika. Takođe, potrebno je da nivo potencijala donora bude iznad (više negativan) pozicije gornjeg dela valentne zone (VB) poluprovodnika da bi se elektron mogao donirati u slobodnu šupljinu. Na slici 3.3 su prikazane pozicije ivice zona za nekoliko poluprovodnika. Unutrašnja skala energije je data sa leve strane radi poređenja sa nivom vakuuma, dok je sa desne skala za poređenje sa normalnom vodoničnom elektrodom (NHE). Pozicije su izvedene iz potencijala ravne zone u kontaktnom rastvoru vodenog elektrolita pri $\text{pH}=1,0$. Potencijal ravne zone, V_{fb} , locira energiju oba nosioca naelektrisanja na graničnoj površini poluprovodnik-elektrolit, u zavisnosti od prirode materijala i ravnoteže sistema.²⁸ Pošto vrednost potencijala ravne zone prati Nernst-ovu pH zavisnost, smanjujući se za 59 mV po pH jedinici,²⁹ mogućnost elektrona i šupljina da indukuju redoks reakcije može se kontrolisati promenama pH vrednosti.



Slika 3.3. Pozicije zona (gornji deo valentne i donji deo provodne zone) različitih poluprovodnika u vodenim elektrolitima pri $\text{pH}=1$.²¹

Redoks potencijal valentne i provodne zone za različite poluprovodnike je između 4,0 i - 1,5 V prema normalnoj vodoničnoj elektrodi (NHE). Prema tome, pažljivim izborom poluprovodničkih katalizatora moguće je heterogenom fotokatalizom tretirati veliki broj materija.

Poluprovodnici koji se mogu koristiti za fotokatalizu su TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , CdS , ZnO , ZnS , itd.³⁰ Sulfidi metala nisu dovoljno stabilni za katalizu u vodenim medijima usled fotoanodne korozije i činjenice da su toksični. Oksidi gvožđa podležu fotokatodnoj koroziji. Iako bi se ZnO mogao razmotriti kao odgovarajuća alternativa TiO_2 , budući da imaju istu vrednost zabranjene zone, on je nestabilan u vodi i formira $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na površini čestice.²⁰ Drugi poluprovodnici apsorbuju mnogo veće frakcije sunčevog zračenja od TiO_2 i mogu formirati hemijski aktivne intermedijare na površini, ali na žalost, takvi katalizatori se degradiraju tokom ponavljanja katalitičkih ciklusa koji su uključeni u heterogenu fotokatalizu.

Među poluprovodnicima koji su naznačeni na slici 3.3, TiO₂ se smatra najviše obećavajućim fotokatalizatorom zbog svoje hemijske i biološke inertnosti, stabilnosti u odnosu na foto i hemijsku koroziju, netoksičnosti, niske cene i činjenice da se može aktivirati korišćenjem UV-A oblasti spektra sunčevog zračenja.³¹⁻³³

3.2. Mehanizam heterogene fotokatalize

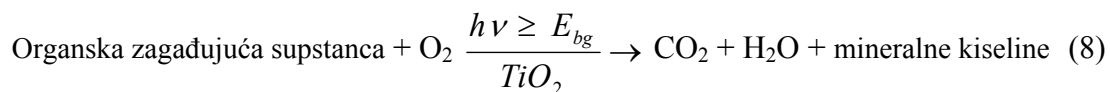
Kao što je već pomenuto, ozračivanjem poluprovodnika TiO₂ svetlošću energije veće nego što je zabranjena zona ($E \geq E_{bg}$, tj. za anatas: $E \geq 3.2$ eV; $\lambda < 387$ nm) dolazi do generisanja para elektron (e_{cb}^-)/šupljina (h_{vb}^+),^{23,26} saglasno jednačini (3) i slici 3.4, što ujedno predstavlja i početnu fazu fotokatalitičkog procesa.

Nosioći naelektrisanja mogu da se rekombinuju, budu zarobljeni ili migriraju do granične površine čestica / rastvor (vazduh) gde su dostupni za redoks reakcije.

Kod fotokatalizatora, elektroni imaju redukcionu potencijal koji se ogleda nivoom energije donjeg dela provodne zone, dok šupljine imaju potencijal oksidacije reflektovan vrhom valentne zone. Dakle, redoks potencijal adsorbovanih redoks parova mora se nalaziti između ova dva nivoa energije, tj. u okviru zabranjene zone poluprovodnika (slika 3.3).^{14,34,35}

Iako postoje tri glavna tipa kristalne strukture TiO₂, samo se rutil i anatas koriste za fotokatalizu, pri čemu anatas pokazuje višu fotokatalitičku aktivnost. Fotokataliza je povezana sa električnim karakteristikama TiO₂. Energija zabranjene zone rutila je 3,0 eV, dok je kod anatasa 3,2 eV. Efektivne mase elektrona (m^*) kod rutila i anatasa su približno 20 m_0 i 1 m_0 , redom (m_0 je masa elektrona u stanju mirovanja). Mobilnost elektrona u rutilu je za oko 89 puta manja nego kod anatasa, prema $\mu \propto (m^*)^{-3/2} T^{1/2}$ za polarne poluprovodnike. Difuzivnost elektrona u rutilu je takođe ~89 puta manja nego kod anatasa.³⁶

Mineralizacija organskih zagađujućih supstanci u prisustvu kiseonika, tj. njihova kompletna oksidacija do CO₂, H₂O i mineralnih kiselina može se sumirati jednačinom (8):



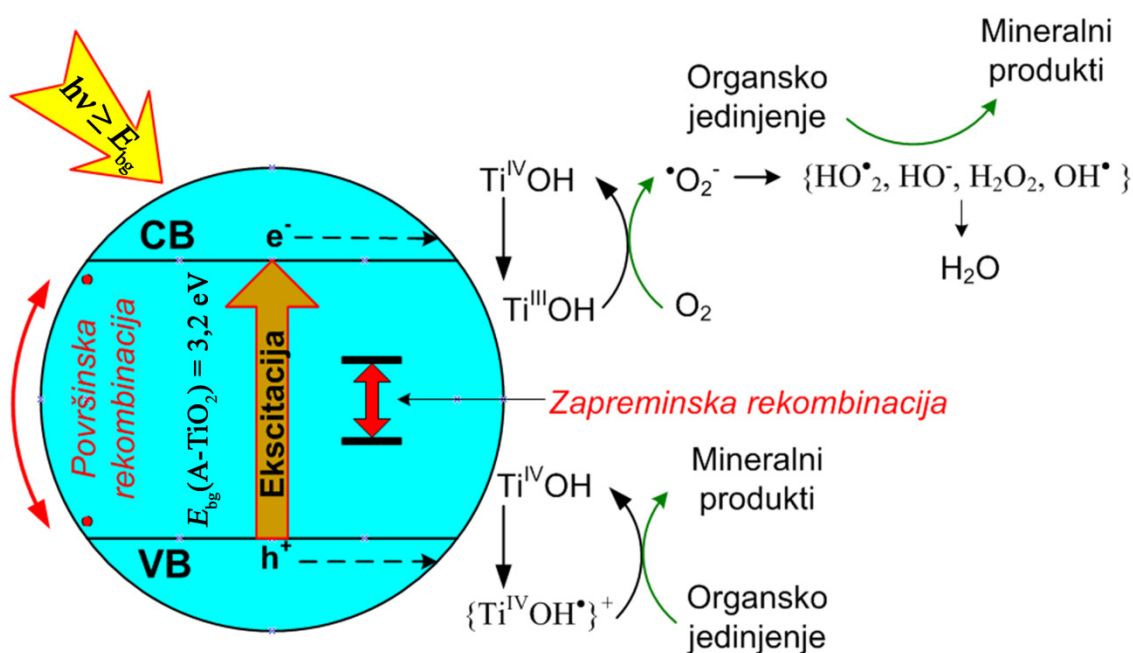
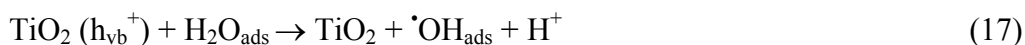
Mineralne kiseline se generišu ukoliko su u organskoj supstanci prisutni hetero atomi, kao što su S, N i Cl. Ovaj katalitički proces je spontan ($\Delta G < 0$), a energija fotona se ne koristi u ovoj reakciji osim za pobuđivanje katalizatora.^{14,35}

Hoffman i saradnici²⁵ su predložili opšti mehanizam heterogene fotokatalize na TiO₂ na osnovu merenja laserske fleš (brze) fotolize (od engleskog - laser flash photolysis measurements) (tabela 3.1 i slika 3.4).

Tabela 3.1. Opšti mehanizam heterogene fotokatalize na TiO_2 . $>\text{TiOH}$ predstavlja primarno hidratisanu površinu TiO_2 , e_{cb}^- je elektron provodne zone, e_{tr}^- je zarobljeni elektron provodne zone, h_{vb}^+ je šupljina valentne zone, **Red** je donor elektrona (tj. reduktant), **Ox** je akceptor elektrona (tj. oksidant), $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+$ je površinski zarobljena šupljina valentne zone (tj. površinski vezan hidroksilni radikal), $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ je površinski zarobljeni elektron provodne zone.²⁵

Primarni proces	Karakteristična vremena	Jed.
Generisanje nosilaca naelektrisanja $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{vb}^+ + e_{cb}^-$	(fs) (10^{-15} s)	(9)
Zarobljavanje nosilaca naelektrisanja $h_{vb}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+$	brzo (10 ns) ($10 \cdot 10^{-9}$ s)	(10)
$e_{cb}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$ (dinamička ravnoteža)	plitko zarobljavanje (100 ps) ($100 \cdot 10^{-12}$ s)	(11)
$e_{cb}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{III}}$ (nepovratno)	duboko zarobljavanje (10 ns) ($10 \cdot 10^{-9}$ s)	(12)
Rekombinacija nosilaca naelektrisanja $e_{cb}^- + \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+ \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	sporo (100 ns) ($100 \cdot 10^{-9}$ s)	(13)
$h_{vb}^+ + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	brzo (10 ns) ($10 \cdot 10^{-9}$ s)	(14)
Transfer naelektrisanja na graničnoj površini $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^*\}^+ + \text{Red} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^{*+}$ (oksidacija)	sporo (100 ns) ($100 \cdot 10^{-9}$ s)	(15)
$e_{tr}^- + \text{Ox} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Ox}^{*-}$ (redukcija)	veoma sporo (ms) (10^{-3} s)	(16)

Hidroksilni radikali se formiraju na površini TiO_2 reakcijom šupljina u valentnoj zoni (h_{vb}^+) sa adsorbovanom H_2O , hidroksilnim ili površinskim titanolnim grupama ($>\text{TiOH}$) (jed. 10) i predstavljaju veoma jake oksidante (tabela 3.2).^{14,37}



Slika 3.4. Shematski prikaz mogućih fotohemijskih i fotofizičkih procesa na površini ozračene čestice anatas- TiO_2 (A- TiO_2).

Detaljni mehanizam fotokatalitičkog procesa na TiO_2 površinama još uvek nije u potpunosti jasan, naročito u pogledu početnih koraka koji su uključeni u reakciju reaktivnih vrsta kiseonika i organskih molekula.

Razumna pretpostavka je da se i fotokatalitičke oksidativne i reduktivne reakcije dešavaju simultano na TiO_2 čestici, dok bi se u suprotnom naelektrisanje nagomilavalo. U većini eksperimenata, elektron se prenosi do kiseonika, koji se ponaša kao primarni akceptor elektrona, i ovaj korak određuje brzinu fotokatalize.

Tabela 3.2. Standardni elektrohemijski potencijal uobičajenih oksidanata.³⁷

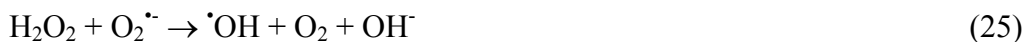
Oksidant	Polureakcija	Oksidacioni potencijal (V)
$\cdot\text{OH}$ (hidroksilni radikal)	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
O_3 (Ozon)	$\text{O}_3 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,07
H_2O_2 (Vodonik-peroksid)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
HClO (Hipohlorna kiselina)	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,49
Cl^- (hloridni joni)	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,36

U reakciji elektrona sa površinski adsorbovanim molekulskim kiseonikom nastaje superoksidni anjon radikal, $\text{O}_2^{\cdot-}$, koji dalje može da reaguje sa njegovom protonizovanim oblikom (perokso-radikal HO_2^{\cdot}) radi generisanja vodonik-peroksida i hidroksilnih radikala.



Pokazalo se da vodonik-peroksid značajno poboljšava fotorazgradnju ponašajući se kao akceptor elektrona ili kao direktni izvor hidroksilnih radikala usled homolitičkog razlaganja (razlaganje molekula H_2O_2 pod dejstvom apsorbovanog zračenja ($\lambda < 300$ nm)).





Radikalni joni formirani nakon reakcija prenosa naelektrisanja na graničnoj površini mogu učestvovati u nekoliko puteva u procesu degradacije:¹⁴

- mogu hemijski reagovati među sobom ili površinski adsorbovanim jedinjenjima;
- mogu se rekombinovati povratnom elektron-transfer reakcijom, posebno kada su zarobljeni u blizini površine, usled usporene spoljašnje difuzije ili hirofilnosti;
- mogu difundovati sa površine poluprovodnika i učestvovati u hemijskim reakcijama u rastvoru.

Iz gore navedenog opšteg mehanizma heterogene fotokatalize i karakterističnih vremena primarnih procesa, može se zaključiti da ukupnu kvantnu efikasnost transfera naelektrisanja na graničnoj površini određuju dva kritična procesa: (1) "nadmetanje" između rekombinacije nosioca-naelektrisanja i njihovog zarobljavanja (ps prema ns); (2) "nadmetanje" između rekombinacije zarobljenih nosioca-naelektrisanja i transfera naelektrisanja na graničnoj površini (μs prema ms). Očekuje se da će povećanje bilo vremena trajanja nosioca-naelektrisanja ili brzine prenosa elektrona na graničnoj površini dovesti do veće kvantne efikasnosti fotokatalitičkog procesa.

4. Kinetika heterogene fotokatalize

Heterogena fotokataliza se može izvoditi u različitim medijima: gasnoj fazi, čistoj organskoj tečnoj fazi ili vodenim rastvorima. Generalno, sve hemijske reakcije koje uključuju katalizator/fotokatalizator će se odigravati na njegovoj površini. Preciznije rečeno, u pitanju su tzv. „aktivna mesta“ (ili „aktivni katalitički centri“) na površini koja su u stvari jedina površinska mesta koja mogu biti uključena u proces. Prema tome, na katalitičku aktivnost katalizatora će uticati broj aktivnih mesta (po jedinici površine ili jedinici mase katalizatora). Što se tiče klasične heterogene katalize, bilo koja reakcija na površini katalizatora obuhvata sledeće korake, koji se odlikuju određenom brzinom:^{14,35,38}

- transfer-difuzija reaktanata u tečnoj fazi do površine katalizatora;
- adsorpcija najmanje jednog od reaktanata;
- reakcija reaktanata sa katalizatorom (kod fotokatalizatora: transfer elektrona/šupljine do reaktanata);
- desorpcija proizvoda sa površine;
- uklanjanje-difuzija proizvoda u masu fluida

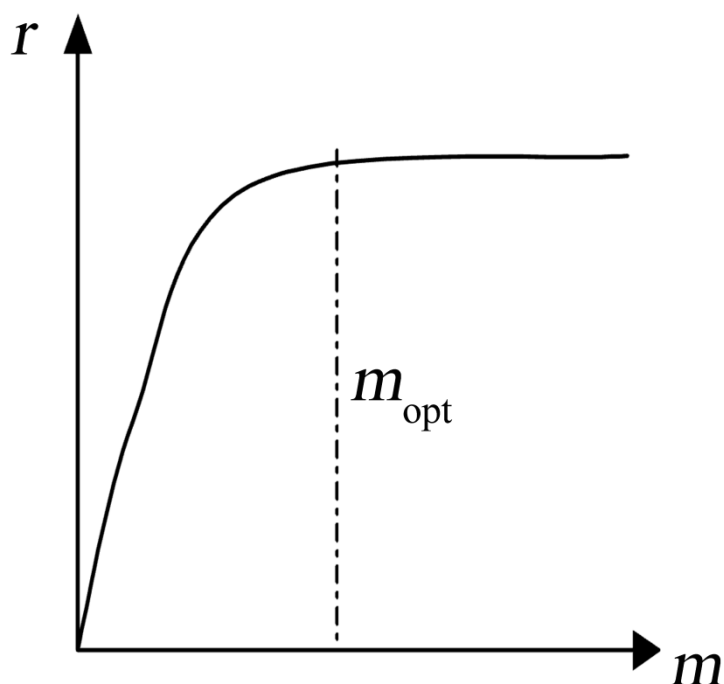
Jedina razlika u odnosu na konvencionalnu katalizu je u modu aktivacije katalizatora u kom je toplotna aktivacija zamenjena fotoničnom aktivacijom. Takođe, definicija aktivnog mesta će se razlikovati od jedne do druge organske/neorganske supstance i zavisice od okruženja katalizatora (tečnost ili gas). S obzirom da adsorbovani molekuli mogu da budu pokretni na površini katalizatora i aktivna mesta se takođe mogu pomerati. Što se tiče TiO_2 katalizatora, svaki Ti^{4+} povezan sa elektronom (tj. Ti^{3+}) je potencijalno aktivno mesto za proces redukcije, dok svaka hidroksilna grupa povezana sa šupljinom (tj. hidroksilni radikal - $\cdot\text{OH}$) je aktivno mesto za proces oksidacije. Kod idelane površine katalizatora, sva aktivna mesta će biti dostupna za reakciju. U realnosti će ipak na površini katalizatora biti prisutni i drugi molekuli ili joni koji u zavisnosti od toga da li su slabo ili jako vezani za aktivna mesta, u poređenju sa ciljanim molekulom(ima), mogu blokirati aktivna mesta, tj. „trovati“ katalizator.^{14,35,38}

4.1. Uticaj nekih osnovnih parametara na kinetiku TiO₂ fotokatalize

Neki od osnovnih faktora koji utiču na kinetiku heterogene fotokatalize su: koncentracija katalizatora, početna koncentracija jedinjenja, temperatura, pH vrednost, intezitet zračenja, talasna dužina zračenja, koncentracija kiseonika, adsorpcija, veličina čestica, neorganski joni, itd.

4.1.1. Uticaj koncentracije katalizatora

Početna brzina reakcije, bez obzira na vrstu fotoreaktora, je direktno proporcionalna masi katalizatora (m).³⁹ Međutim, iznad određene granične vrednosti mase katalizatora, brzina reakcija dostiže plato i postaje nezavisna od m (slika 4.1). Ova granica zavisi od prirode jedinjenja koje se tretira, kao i od geometrije i radnih uslova



Slika 4.1. Uticaj masene koncentracije katalizatora na početnu brzinu fotokatalitičke reakcije.³⁸

reaktora, koje treba obezbediti da bi sve prisutne čestice TiO_2 bile u potpunosti ozračene. Pri većim masenim koncentracijama katalizatora, dolazi do rasipanja svetlosti od strane čestica i efekta zaklanjanja i nemogućnosti ozračivanje cele površine katalizatora, što može dovesti i do smanjenja brzine reakcije. Optimalne koncentracije katalizatora u slučaju komercijalnog TiO_2 Degussa (Evonik) P25 su od 0,1 - 5 g L^{-1} . Generalno, za svaki fotokatalitički proces se mora odrediti optimalna koncentracija katalizatora, kako bi se izbegao višak i osigurala potpuna apsorpcija efikasnih fotona.

4.1.2. Uticaj koncentracije jedinjenja

Kinetika fotokatalitičke degradacije jedinjenja u prisustvu kiseonika, korišćenjem titan(IV)-oksida i stacionarnog osvetljenja, generalno prati Langmuir-Hinshelwood-ov kinetički model, po kome je brzina reakcije (r) direktno proporcionalna stepenu prekrivenosti površine jedinjenjem koje se razlaže (θ), prema jednačini

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = k \cdot \left(\frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \right) \quad (26)$$

gde je: r – brzina reakcije ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$), k – konstanta brzine reakcije ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$), K – ravnotežna konstanta adsorpcije ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), C – trenutna koncentracija jedinjenja ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i θ – stepen prekrivenosti površine supstratom.

Ustanovljeno je da je razmatrana kinetika validna za šaržne reaktore. Ona se uobičajeno može primeniti i na protočne reaktore, ali ovde je ustanovljena dodatna zavisnost k od protoka. Kao posledica ovoga, protočni reaktori se ne smatraju korisnim kao šaržni, u proceni osnovnih kinetičkih parametara vezanih za heterogene fotokatalitičke procese.

Kada se jednačina (26) integriše od C_0 do C i u vremenskom intervalu od 0 do t , gde je C_0 – početna koncentracija jedinjenja ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$):

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} - K \cdot \int_{C_0}^C dC = k \cdot K \cdot \int_0^t dt \quad (27)$$

dobija se sledeći izraz

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K \cdot (C_0 - C) = k \cdot K \cdot t \quad (28)$$

Za razblažene rastvore ($C_0 < 10^{-3}$ M) je $K \cdot C_0 \ll 1$ i reakcija je pseudo prvog reda,

$$r = -\frac{dC}{dt} = k' \cdot C \quad (29)$$

tj. posle integracije:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (30)$$

pri čemu je $k' = k \cdot K$ – prividna konstanta brzine pseudo prvog reda. Ovaj izraz daje linearnu zavisnost $\ln(C_0/C)$ u funkciji vremena ozračivanja t . Kada se jednačina (30) reši po C , dobija se

$$C = C_0 \cdot e^{-k' \cdot t} \quad (31)$$

tako da rezultat pokazuje eksponencijalnu zavisnost razlaganja datog supstrata od vremena.

Za koncentrovane rastvore ($C_0 > 5 \times 10^{-3}$ M) $K \cdot C_0 \gg 1$, brzina reakcije ima konačnu maksimalnu vrednost i reakcija je nultog reda,

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \quad (32)$$

tj. posle integracije:

$$C = C_0 - k \cdot t \quad (33)$$

Ovaj izraz pokazuje linearnu zavisnost razlaganja datog supstrata od vremena ozračivanja.

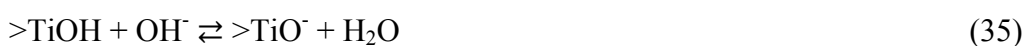
Zaključak je da je za reakciju nultog reda brzina reakcije r konstantna i identična konstanti brzine k , dok je za reakciju prvog reda ona zavisna od C .

4.1.3. Uticaj temperature

U principu nije ustanovljeno da je ukupan proces poluprovodničke fotokatalize naročito temperaturno osetljiv (u intervalu od 20 °C do 80 °C), budući da su ustanovljene energije aktivacije veoma male (nekoliko kJ mol⁻¹). Uticaj temperature na brzinu reakcije fotokatalitičke degradacije se može lako objasniti već opisanim Langmuir-Hinshelwood-ovim mehanizmom. Generalno, povećanje temperature ($\geq 70 - 80$ °C) pojačava rekombinaciju nosilaca naelektrisanja i proces desorpcije adsorbovanih reaktanata, što za rezultat daje smanjenje brzine reakcije fotokatalitičke degradacije. Takođe, pri veoma niskim temperaturama (u intervalu od -40 °C do 0 °C) vrednost energije aktivacije se povećava i favorizuje se adsorpcija (spontan egzotermni fenomen) i reaktanata (θ teži 1; dok $K \cdot C_0$ postaje $\gg 1$) i finalnih proizvoda („trovanje“ katalizatora), čija desorpcija inhibira reakciju. Prema tome, optimalna temperatura za odigravanje poluprovodničke fotokatalize je u intervalu od 20 °C do 80 °C. Ovo je od izuzetne važnosti sa ekonomske takče gledišta jer nije potrebno zagrevanje za većinu fotokatalitičkih reakcija koje se primenjuju u zaštiti životne sredine.^{14,38}

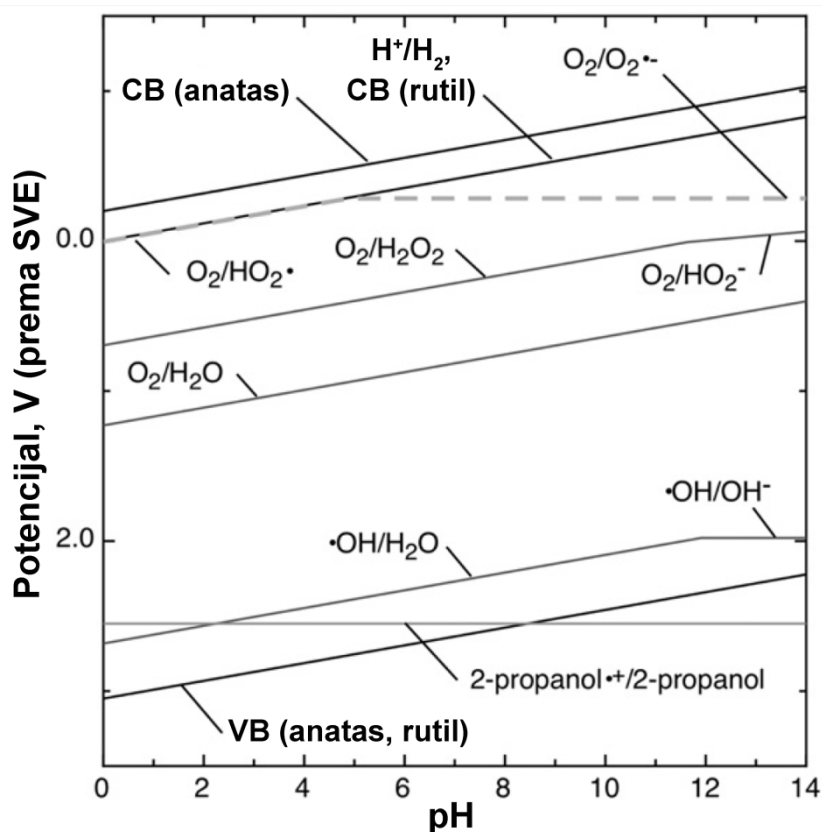
4.1.4. Uticaj pH rastvora

Na površinsko naelektrisanje i položaj valentne i provodne zone TiO₂ značajno utiče pH vrednost. Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), odnosno pH pri kojoj je površina TiO₂ električno neutralna, iznosi oko 7 [pH_{pzc} (Degussa/Evonik P25) = 6,9].⁴⁰ Ispod (pH < pH_{pzc}) ili iznad (pH > pH_{pzc}) ove vrednosti površina TiO₂ je pozitivno ili negativno naelektrisana, redom, saglasno jednačinama:



U heterogenim fotokatalitičkim procesima ova pojava ima veliki uticaj na adsorpciju a samim tim i na brzinu razgradnje i/ili transformacije organskih i neorganskih zagađujućih materija u otpadnim vodama.

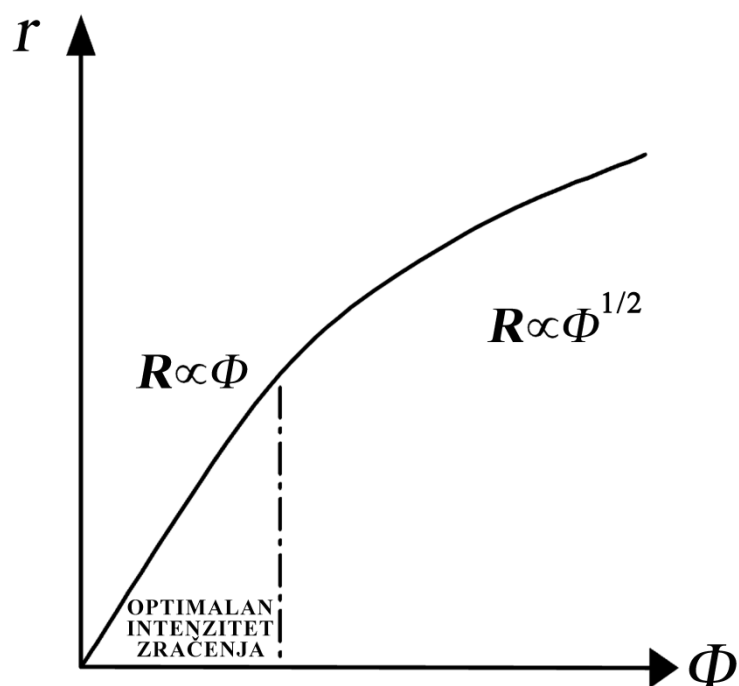
Na slici 4.2 su predstavljene pozicije zona TiO₂ i potencijal redukcije relevantnih hemijskih vrsta u funkciji pH.⁴¹ Može se videti da je pozicija provodne zone anatasa za više od 200 mV negativnija od pozicije rutila. Ova razlika objašnjava višu fotokatalitičku aktivnost anatasa. Valentne zone rutila i anatasa leže gotovo na istoj poziciji, koja je dovoljno pozitivna da izazove oksidaciju vode do hidroksilnih radikala.



Slika 4.2. Pozicije zona TiO₂ kao i potencijal redukcije relevantnih hemijskih vrsta kao funkcija pH (prilagođeno iz ref. (41)).

4.1.5. Intezitet zračenja

Pri niskom intenzitetu zračenja brzina fotokatalitičke reakcije je proporcionalna intenzitetu (slika 4.3), što potvrđuje foto-induktivnu prirodu katalitičkih procesa sa učešćem foto-indukovanog naelektrisanja (e^- i h^+) u reakcionom mehanizmu. Međutim, pri visokom intenzitetu zračenja brzina degradacije postaje proporcionalna kvadratnom korenu ovog parametra. Ovo znači da je pri niskim intenzitetima svetlosti brzina reakcije prvog reda u odnosu na fluks fotona, dok je pri visokim intenzitetima svetlosti reda jedna polovina. U režimu prvog reda koji je uočen za flukseve do oko 25 mW cm^{-2} , parovi elektron-šupljina se troše mnogo brže hemijskim reakcijama nego rekombinacijom.

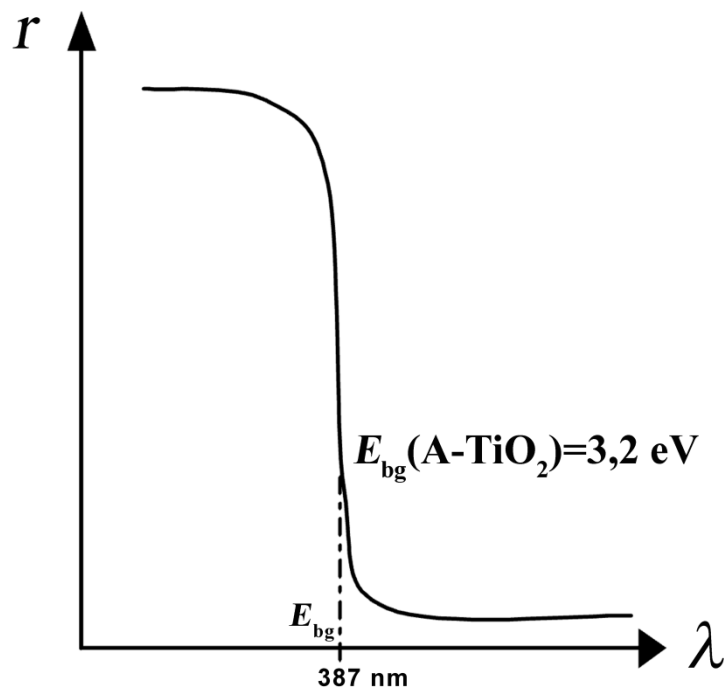


Slika 4.3. Uticaj intenziteta zračenja (fluksa fotona) na brzinu fotokatalitičke reakcije.³⁸

Sa druge strane, u oblasti u kojoj važi zavisnost $R \propto \Phi^{1/2}$ ustanovljeno je da postaje dominantna brzina rekombinacije.^{14,38}

4.1.6. Uticaj talasne dužine zračenja

Brzina reakcije heterogene fotokatalitičke degradacije zavisi od apsorpcionog spektra katalizatora, pri čemu je od najvećeg značaja vrednost energije aktivacije, koja odgovara veličini zabranjene zone katalizatora. Veličina zabranjene zone Anatas-TiO₂



Slika 4.4. Uticaj talasne dužine zračenja na brzinu fotokatalitičke reakcije (za Anatas-TiO₂).³⁸

je 3,2 eV, zbog čega apsorbuje zračenja talasne dužine $\lambda < 387$ nm (slika 4.4.). Da bi se sačuvala foto-aktivnost katalizatora za heterogeni katalitički režim, mora se sprečiti apsorbovanje zračenja (koje aktivira katalizator) od strane reaktanata.^{38,39}

4.1.7. Uticaj koncentracije kiseonika

Generalno se pretpostavlja da se kiseonik adsorbuje na površini TiO₂ iz tečne faze, gde je njegova koncentracija proporcionalna parcijalnom pritisku kiseonika (iznad tečnosti) prema Henry-evom zakonu. Prisustvo kiseonika ili nekih drugih kiseoničnih oksidacionih vrsta, kao što su peroksid i peroksodisulfat, znatno poboljšava fotokatalitičku razgradnju organskih jedinjenja. Takođe, primećeno je da kiseonik adsorbovan na površini katalizatora sprečava delimično ili potpuno površinske rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina, kao što je prikazano u jednačini (19). Formirani superoksidni radikal (O₂^{•-}) je takođe efikasan oksidacioni agens.

Moguće je, kao što je prikazano jednačinama (20) – (22), obrazovanje visoko reaktivnih HO_2^\bullet i $^\bullet\text{OH}$ radikala i vodonik-peroksida, koji takođe započinju oksidativnu reakciju.^{14,39}

4.1.8. Adsorpcija

Veoma važan parametar kod heterogenih fotokatalitičkih reakcija je adsorpcija organskih i neorganskih jedinjenja na površini čestica poluprovodnika. Langmuir-ov tip zavisnosti brzine degradacije od početne koncentracije organskih/neorganskih jedinjenja, ukazuje da adsorpcija igra značajnu ulogu u fotokatalitičkim reakcijama. Međutim, tačan uticaj adsorpcije na brzinu fotokatalitičke degradacije još uvek nije u potpunosti utvrđen i razjašnjen.

Sa druge strane čest problem predstavlja snažna adsorpcija proizvoda reakcije. Različiti molekuli mogu zahtevati različita aktivna mesta,^{42,43} tako da proizvod može blokirati mesta koja su aktivna za originalnu organsku supstancu, ali ne i za proizvod. Rezultat će biti trovanje površine katalizatora. Primer je reakcija alkohola sa stvaranjem aldehida ili ketona.³⁴

4.1.9. Uticaj veličine čestica

Kao što je rečeno ranije, rekombinacija e^-/h^+ u unutrašnjosti zapremine poluprovodnika ili na površini ima negativan uticaj na fotokatalitičku efikasnost. Zapreminska rekombinacija je dominantni proces u dobro kristalisanim velikim TiO_2 česticama,⁴⁴ koja se smanjuje sa smanjenjem veličine čestice. Međutim, kada veličina čestice postane izuzetno mala, površinska rekombinacija postaje važan proces. U slučaju ultrafinih čestica, većina e^-/h^+ parova se generišu dovoljno blizu površine tako da mogu brzo da dostignu površinu i bivaju podvrgnuti brzom površinskoj rekombinaciji zbog postojanja velikog broja mesta za zarobljavanje kao i nedostataka pokretačke sile za razdvajanje e^-/h^+ . Budući da je karakteristično vreme za površinsku e^-/h^+

rekombinaciju mnogo kraće nego za proces transfera nosilaca naelektrisanja na graničnoj površini, kod ultrasitnih čestica (iznad određene veličine) povećanje brzine transfera na graničnoj površini će biti veće od povećanja brzine površinske rekombinacije. Prema tome, može se naći optimalna veličina čestica za koju će i zapreminska i površinska rekombinacija biti minimalne. Dokazano je da je fotoreaktivnost čistog TiO₂ povećana kada je veličina čestice smanjena sa 21 nm na 11 nm, ali je smanjena njenim daljim smanjenjem na 6 nm.⁴⁵ Serpone i saradnici su proučavali životni vek e⁻/h⁺ parova u nanokristalnim TiO₂ česticama različitih veličina spektroskopijom prolazne fotoapsorpcije i ustanovili da TiO₂ čestice prečnika 13,3 nm imaju najduže vreme emisije „raspada“ (najduži životni vek nosioca naelektrisanja).⁴⁶ Takođe, sa smanjenjem veličine čestica dolazi do povećanja specifične površine, što znači da se veći broj reaktanata može adsorbovati na površini. Proces transfera elektrona je efikasniji ukoliko su reaktanti ravnomerno rasprostranjeni i adsorbovani na površini fotokatalizatora.⁴⁷

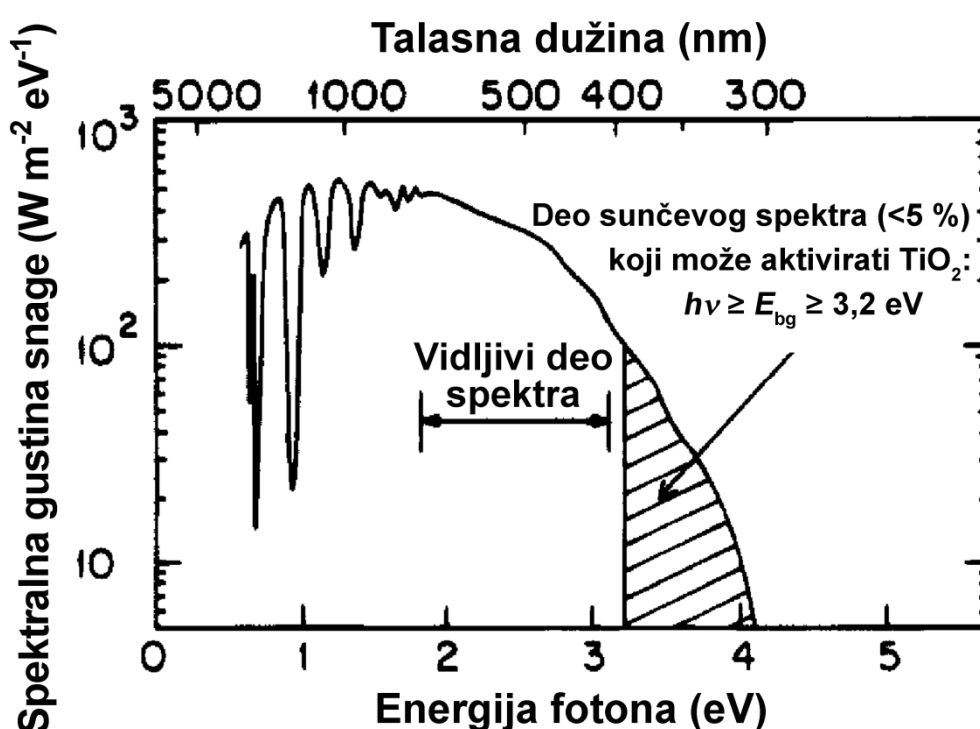
4.1.10. Uticaj neorganskih anjona

Prirodne i otpadne vode su prilično kompleksni sistemi koji sadrže i neorganske i organske vrste. Neki neorganski anjoni koji su uobičajeno prisutni u realnim vodenim sistemima (sulfati, nitrati, hloridi, bromidi, hidrogenkarbonati, fosfati, itd.) imaju inhibitorno dejstvo na fotokatalitičke redoks procese, ako su vezani za katalizator, ili ukoliko se nalaze u blizini njegove površine. Zbog toga pH i p*H*_{pzc}, predstavljaju faktore koji određuju uticaj jona na fotodegradacione procese, kao i hemijski afinitet ovih jona prema površini TiO₂ fotokatalizatora. Uočeno je da značajno inhibitorno dejstvo na procese fotokatalitičke degradacije različitih organskih komponenata imaju hloridni joni pri pH = 3, što se objašnjava prisustvom pozitivno naelektrisanih funkcionalnih grupa TiOH₂⁺ (jedn. 34) na površini katalizatora, za koje se hloridni joni lako vezuju i time blokiraju aktivna mesta za adsorpciju organskih komponenata. Međutim, u alkalnoj sredini (pH > p*H*_{pzc}(TiO₂)) hloridni joni se odbijaju od negativno naelektrisane površine katalizatora i ne inhibiraju fotokatalitičke degradacione reakcije. Takođe, Cl⁻ i HCO₃⁻ joni reaguju sa fotogenerisanim šupljinama (h_{vb}⁺) i nastalim hidroksilnim radikalima

($\cdot\text{OH}$), što za posledicu ima smanjenje brzine reakcije fotokatalitičke razgradnje. Za razliku od hloridnih jona, nitratni joni koji imaju isto naelektrisanje slabo inhibiraju reakciju pri $\text{pH}=3$, što ukazuje na uticaj vrste jona a ne samo vrste naelektrisanja na fotodegradacione procese. Konačno, prisustvo SO_4^{2-} jona dovodi do formiranja $\text{SO}_4^{\cdot-}$, koji su manje reaktivni od $\cdot\text{OH}$ i $h_{\nu b}^+$ čime se usporava fotokatalitička razgradnja.^{14,39,48,49}

5. Ograničenja primene i modifikacije TiO₂

Primena TiO₂ u uklanjanju zagađujućih materija pokazala se uspešnom za veliki broj organskih i neorganskih jedinjenja. Međutim, usled velike zabranjene zone čist TiO₂ može da koristi manje od 5 % solarne energije koja stiže do zemlje (jer zahteva UV aktivaciju) (Slika 5.1) i velike brzine rekombinacije fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina), efikasnost fotokatalizatora na bazi TiO₂ je i dalje mala za potencijalnu praktičnu primenu.



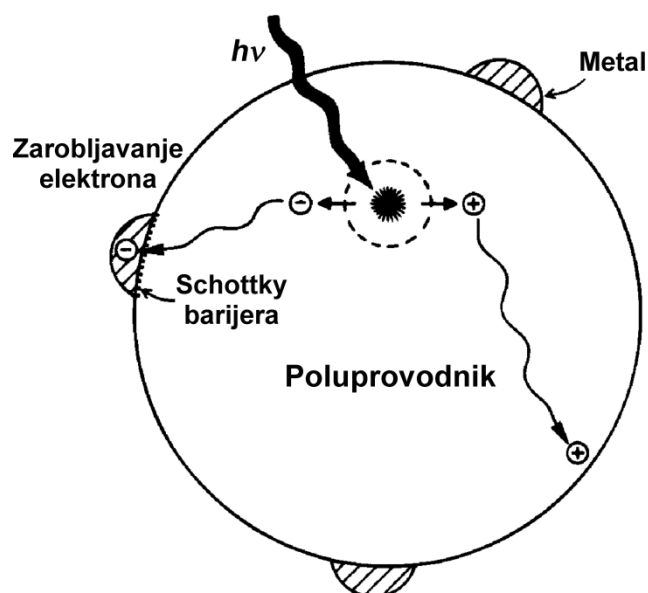
Slika 5.1. Solarni spektar na nivou mora sa suncem u zenitu.^{19,21}

Značajni pokušaji su izvedeni sa ciljem pomeranja granice apsorpcije TiO₂ iz UV u region vidljive svetlosti putem modifikacije površine, uključujući dodavanje metala, dopanata, senzitivaciju površine, kao i kombinaciju sa drugim poluprovodnicima male zabranjene zone. Ove modifikacije su dovele do smanjenja brzine rekombinacije elektrona i šupljina, na šta ukazuje povećan kvantni prinos fotokatalitičkog procesa.

5.1. Površinska modifikacija poluprovodnika metalom

Dodavanje plemenitih metala poluprovodniku u fotokatalizi može da promeni fotokatalitički proces promenom svojstava površine poluprovodnika. Metal može da poveća prinos određenih proizvoda ili brzinu fotokatalitičke reakcije. Takođe, dodatkom metala na površinu poluprovodnika, mogu se promeniti proizvodi reakcije.

Slika 5.2 ilustruje svojstva hvatanja elektrona na Schottky-evoj barijeri metala u kontaktu sa površinom poluprovodnika, na kojoj se vidi da čestice metala pokrivaju malu površinu poluprovodnika.



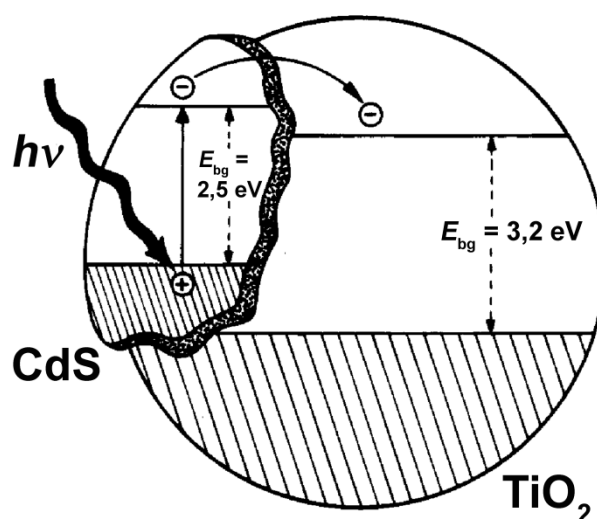
Slika 5.2. Metalom modifikovana čestica poluprovodničkog fotokatalizatora.²¹

Nakon pobuđivanja elektron prelazi na metal gde biva zarobljen, što dovodi do suzbijanja rekombinacije elektron-šupljina. Prelazak elektrona na čestice metala je potvrđen studijama koje pokazuju smanjenje fotoprovodnosti poluprovodnika za situaciju kada je Pt nanešena na TiO₂, u odnosu na čist TiO₂. Šupljina je tada slobodna da difunduje na površinu poluprovodnika gde oksidiše organske vrste. Metal je važan jer on modifikuje poluprovodnik promenom distribucije elektrona, tj. smanjenjem gustine elektrona unutar poluprovodnika. Ovo dovodi do povećanja kiselosti TiO₂ jer je utvrđeno da se povećanjem količine nanete Pt (u opsegu od 0 do 10 mas. %) smanjuje

vrednost tačke nultog naelektrisanja, što zauzvrat utiče na fotokatalitički proces na površini tako modifikovanog katalizatora.⁵⁰ Zbog katalitičke aktivnosti Pt, Pt/TiO₂ je najčešće proučavan sistem metal-poluprovodnik za fotokatalitičke reakcije sa izdvajanjem gasa, naročito vodonika. Drugi metali kao što su rodijum, paladijum, zlato i srebro su takođe efikasni i pokazuju isti efekat kao platina.

5.2. Kompozitni poluprovodnici

Kompozitni poluprovodnički fotokatalizatori obezbeđuju interesantan način za povećanje efikasnosti fotokatalitičkog procesa povećanjem razdvajanja naelektrisanja i proširenjem granice apsorpcije ka vidljivoj oblasti. Slika 5.3 prikazuje proces fotopobuđivanja za kompozitni poluprovodnički fotokatalizator CdS – TiO₂. Energija svetlosti pobuđivanja je suviše mala da direktno pobudi TiO₂ deo fotokatalizatora, ali je dovoljno velika da pobudi elektron iz valentne zone preko zabranjene zone CdS ($E_{bg} = 2,5$ eV) do provodne zone TiO₂. Šupljine koje su stvorene u valentnoj zoni CdS procesom fotopobuđivanja ostaju na CdS čestici dok elektroni prelaze u provodnu

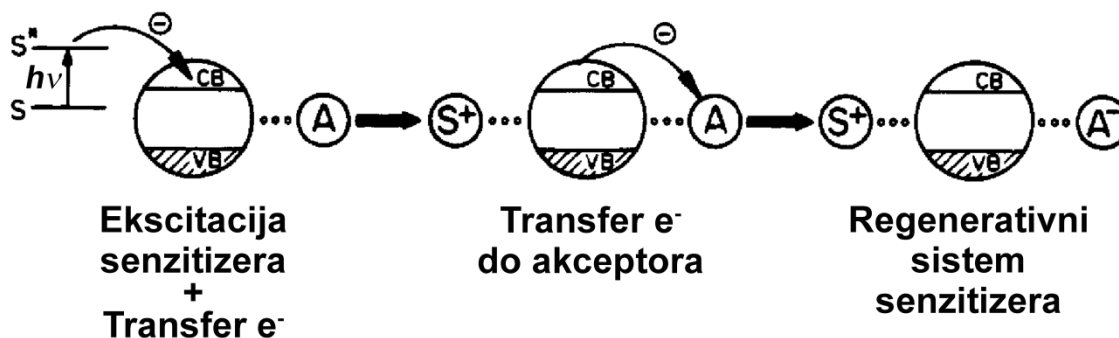


Slika 5.3. Fotopobuđivanje u kompozitnom poluprovodničkom fotokatalizatoru.²¹

zonu TiO_2 čestice. Transfer elektrona sa CdS na TiO_2 povećava odvajanje naelektrisanja i efikasnost fotokatalitičkog procesa. Razdvojeni elektron i šupljina su tada slobodni da stupe u redoks reakcije sa adsorbatima na površini. Kuplovanje poluprovodnika sa odgovarajućim nivoima energije može da stvori efikasniji fotokatalizator putem boljeg razdvajanja fotogenerisanih naelektrisanja.

5.3. Površinska senzitivacija

Efikasnost procesa pobuđivanja može se povećati površinskom senzitivacijom poluprovodničkog fotokatalizatora široke zabranjene zone (TiO_2) preko hemisorbovanih ili fizisorbovanih boja. Proces fotosenzitivacije može proširiti opseg talasne dužine pobuđivanja za fotokatalizator kroz pobuđivanje senzitivizera, koje je praćeno transferom naelektrisanja do poluprovodnika. Slika 5.4 pokazuje korake pobuđivanja i transfera naelektrisanja koji su uključeni u proces senzitivacije površine, za regenerativne boje koje se uobičajeno primenjuju kao senzitivizeri. Ukoliko je oksidativni energetski nivo



Slika 5.4. Koraci pobuđivanja koji uključuju molekul boje kao senzitivizer.²¹

pobuđenog stanja molekula boje povoljniji (tj. više negativan) od energetskog nivoa provodne zone poluprovodnika, tada molekul boje može da prenese elektron u provodnu zonu poluprovodnika. Površina poluprovodnika prihvata elektron (od pobuđenog molekula boje), koji se zauzvrat može preneti da bi redukovao adsorbovani molekul organskog ili neorganskog akceptora.

5.4. Dopiranje TiO₂ fotokatalizatora

Dopiranje je proces kontrolisanog dodavanja malih količina drugih materijala u cilju kontrolisanja fizičkih i/ili hemijskih karakteristika primarnog materijala, a bez formiranja druge faze. U industriji poluprovodnika dopiranje se definiše kao kontrolisano inkorporiranje "nečistoća" koje dostiže nivo maksimalno do 10⁻¹⁰ at % (u opsegu 10¹⁵ - 10²⁰ cm⁻³).⁵¹ Međutim, u istraživanjima i razvoju keramičkih materijala (npr. poluprovodničkih fotokatalizatora) koriste se znatno veće koncentracije dopanata, do nekoliko at %.

Raspodela primesa (dopanata) u kristalima/zrnima matrice materijala može biti homogena ili heterogena. U drugom slučaju se govori o segregaciji primesa koja je obično nepoželjna. Heterogena distribucija dopanata može da se dogodi usled uslova obrade, bilo da se primesa dodaje na nehomogeni način ili dolazi do njene segregacije tokom toplotnog tretmana. Kada su dodate velike količine materijala primesa mogu se formirati bilo mešani oksidi (tj. nove strukture) ili druge faze, koje mogu a ne moraju biti mešani oksidi, u zavisnosti od međusobnih ograničenja rastvorljivosti dve komponente. U ovom slučaju pre se govori o formiranju mešanog oksida nego o dopiranju.

Postoje dva glavna razloga za uvođenje primesa u TiO₂ sa ciljem unapređenja fotokatalitičke aktivnosti:

1. Povećanje kvantne efikasnosti, tj. produženje životnog veka fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina) uvođenjem mesta zarobljavanja. Ova mesta zarobljavanja treba da budu "plitka" tj. njihovi nivoi energije ne bi trebali da budu duboko u zabranjenoj zoni. Ukoliko su nosioci naelektrisanja čvrsto vezani za mesto zarobljavanja, nije moguć njihov prelazak na površinu i učestovanje u redoks reakciji, tako da se rekombinacija dešava retko. Plitka mesta zarobljavanja potpomažu produženje životnog veka nosilaca naelektrisanja, pri čemu nosioci naelektrisanja ostaju pokretljivi pa samim tim i dostupni za redoks reakcije. Pored toga, ukoliko mesta zarobljavanja generišu lokalizovane nivoje u okviru zabranjene zone, poluprovodnik može apsorbovati dodatnu svetlost čineći proces efikasnijim.

2. Smanjenje energija zabranjene zone, tj. pomeranje optičke granice apsorpcije do oblasti crvene boje - "crveni pomak" (red shift) čime se omogućava fotokatalitička aktivnost u vidljivoj oblasti. Na ovaj način je moguće vršiti fotokatalizu primenom sunčevog zračenja, čime se eliminiše potreba korišćenja UV lampi.

Ustanovljeno je da je kontrolisano uvođenje plitkih mesta zarobljavanja vrlo teško, pa je glavni fokus modernih istraživanja okrenut ka crvenom pomaku optičke granice apsorpcije.

Prema Asahi i saradnicima,⁵² uslovi za generisanje aktivnosti TiO₂ pri vidljivoj svetlosti uvođenjem dopanta su:

- Dopiranje treba da stvori stanja u zabranjenoj zoni TiO₂ koja apsorbuju vidljivu svetlost.
- Minimum (minimalna pozicija) provodne zone (CBM), uključujući stanja nečistoća nižeg sloja, treba da bude isto visoko kao i kod TiO₂ ili više od H₂/H₂O nivoa da bi se osigurala njegova fotoredukciona aktivnost.
- Stanja u zoni treba da se dovoljno preklapaju sa stanjima nivoa TiO₂, da bi se omogućio transfer fotopobuđenih nosilaca naelektrisanja do reaktivnih mesta na površini fotokatalizatora, a u toku njihovog životnog veka.

Zaključak koji su doneli Asahi i saradnici⁵² je da bi pre trebalo da se koristi dopiranje anjonskim vrstama nego katjonima metala, budući da ovi drugi često daju lokalizovana *d* stanja duboko u zabranjenoj zoni TiO₂, tako da se formiraju centri rekombinacije.

5.4.1. Dopiranje TiO₂ prelaznim metalom

Uticao jona prelaznog metala na fotokatalitička svojstva TiO₂ je postala još jedna interesantna oblast modifikacije poluprovodnika. Za podešavanje (promenu) elektronske strukture TiO₂ materijala koriste se različiti metali. Dopiranje prelaznim metalima poboljšava zarobljavanje elektrona sa ciljem sprečavanja rekombinacije elektron-šupljina tokom osvetljavanja. Metodom implantacije različitih jona prelaznih metala (V, Cr, Mn, Fe i Ni) omogućeno je veliko pomeranje zone apsorpcije TiO₂ ka regionu vidljive svetlosti, pri čemu V pokazuje najvišu efikasnost u crvenom pomaku.²² Choi i saradnici⁴⁴ su sistematski proučavali nanočestice TiO₂ dopirane jonima 21 metala sintetisane sol-gel metodom i otkrili da prisustvo dopanata metala značajno utiče na fotoreaktivnost, brzinu rekombinacije nosilaca naelektrisanja, kao i na brzinu transfera elektrona na graničnoj površini. Fotoreaktivnost dopiranog TiO₂ je kompleksna funkcija koja uključuje koncentraciju dopanta, energetske nivoe dopanta u okviru TiO₂, njihovu *d* elektronsku konfiguraciju, distribuciju dopanta, koncentraciju supstrata, kao i intenzitet svetlosti.⁴⁴ Plazmom poboljšana hemijska depozicija iz parne faze (CVD) je korišćena za sintezu Sn dopiranog TiO₂ pri čemu je dopirani katalizator imao više površinskih defekata.⁵³ Wang i saradnici su kreirali Fe dopirani TiO₂ oksidativnom pirolizom rastvora organometalnih prekursora i ustanovili da gvožđe kao dopant značajno potpomaže transformaciju anatasa u rutil.⁵⁴

Pri dopiranju TiO₂ jonima prelaznih metala ustanovljeno je postojanje optimalne koncentracije dopanta. Tako, smatra se da dopiranje Fe³⁺ jonima povećava fotokatalitičku efikasnost TiO₂, jer Fe³⁺ omogućava plitka mesta zarobljavanja za nosioce naelektrisanja, privremeno zarobljavajući jedan nosilac naelektrisanja para e⁻/h⁺, dok se drugi prvo sele na površinu i prelaze na adsorbat (oksidant za e⁻ i reduktant za h⁺), pri čemu se zarobljeni nosioci naelektrisanja kasnije sele na površinu. Pri niskoj koncentraciji ispod optimalne vrednosti, fotoreaktivnost raste sa povećanjem koncentracije dopanta jer se povećava broj mesta za zarobljavanje. Pri koncentraciji višoj od optimalne vrednosti, h⁺ ili e⁻ mogu biti zarobljeni više nego jednom na svom putu ka površini tako da njihova mobilnost postaje ekstremno niska pa će se verovatno rekombinovati sa e⁻ ili h⁺ generisanim od strane sledećih fotona, pre nego što stignu do površine.

5.4.2. Dopiranje TiO₂ atomima nemetala

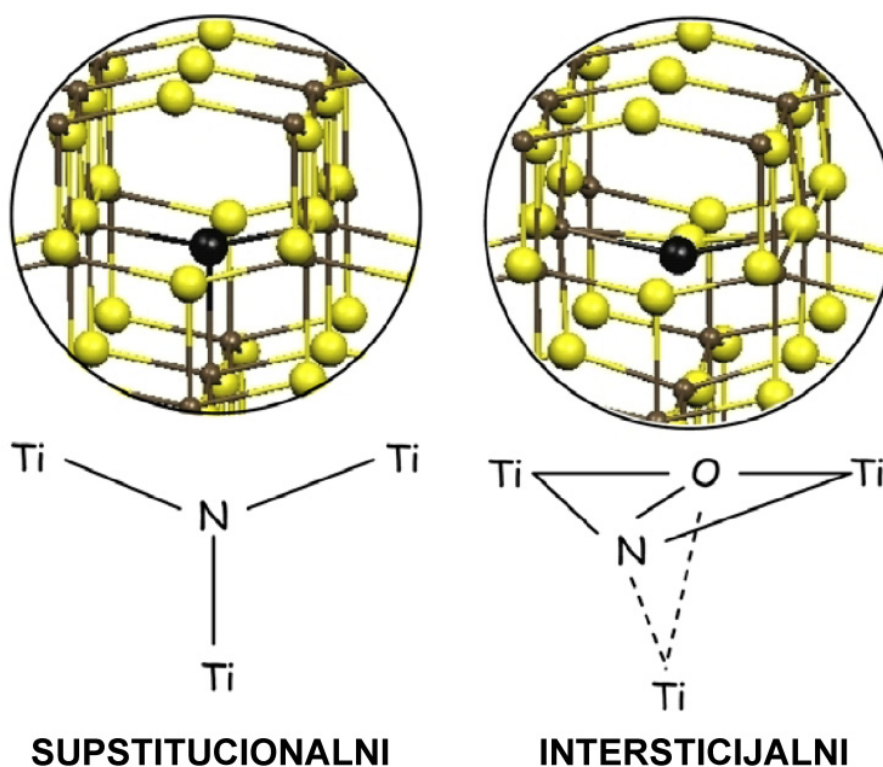
Dopiranje azotom

Dopiranje TiO₂ atomima nemetala se pokazalo kao veoma obećavajuće u ostvarivanju vidljivom svetlošću indukovane fotokatalize, pri čemu se azot pokazao kao najperspektivniji dopant. Azot se može relativno lako uvesti u strukturu TiO₂, zbog svoje atomske veličine (slične kiseoniku), male energije jonizacije i velike stabilnosti.^{37,41} Za efikasnu inkorporaciju azota u TiO₂ korišćene su različite metode.³⁷ Azotom dopirani TiO₂ je dobijen zagrevanjem TiO₂ uz strujanje NH₃ na temperaturi od 500 do 600°C ili hidrolizom titan-izopropoksida u rastvoru amina i post tretmanom TiO₂ sola aminima ili mešanjem titan-izopropoksida sa etanolom koji sadrži tioureu.⁵⁵⁻⁵⁸ Visoka temperatura žarenja TiO₂ za rezultat daje manje od 2 % inkorporiranog azota, dok direktna aminacija čestica titan-dioksida omogućava koncentraciju azota do 8 %.

Azot kao primesa se može uvesti kao N³⁻ ili NO_x⁻ vrste i takođe kao N₂. Jonski prečnici N³⁻ (0,146 nm) i O²⁻ (0,140 nm) su dosta slični,⁸ a oba jona su izoelektronska (tj. sadrže isti broj elektrona u svom omotaču), pa se uvođenje N³⁻ smatra najboljim za supstituciju O²⁻ u rešetki TiO₂.

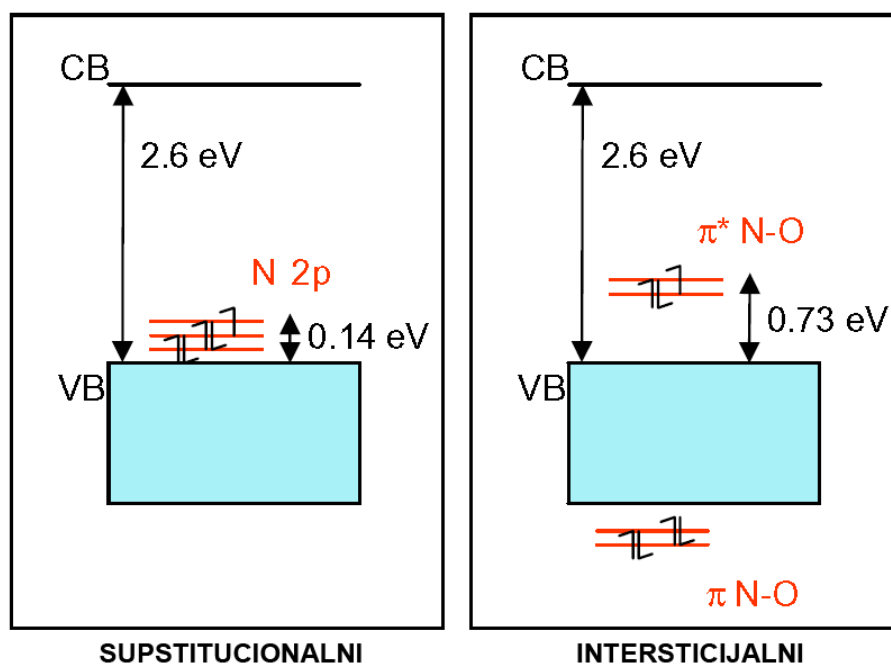
Reaktivnost u oblasti vidljive svetlosti je obično povezana sa sužavanjem zabranjene zone, do koje dolazi bilo mešanjem N 2p stanja i O 2p stanja⁵² ili uvođenjem formiranog N-indukovanog nivoa unutar zabranjene zone, neznatno iznad kiseonikove 2p valentne zone^{33,59} ili nekim vrstama nečistoća (NO_x ili HN_x).^{32,60} Di Valentin i saradnici su proučavali N-dopiran TiO₂ prah pripremljen sol-gel metodom pomoću EPR (elektronske paramagnetne rezonance) kombinovane sa DFT (funkcionalna teorija gustine – od engleskog - Density functional theory) kalkulacijama.⁶¹ Oni su primetili prisustvo dve neznatno različite vrste azota u EPR spektru.

Na osnovu poređenja sa DFT kalkulacijama, jedna od dve vrste je pripisana supstitucionalnim atomima azota, dok je druga pripisana intersticijalnom azotu u formi NO (slika 5.5 i 5.6). Oni su takođe izračunali elektronske strukture zone za supstitucija-



*Slika 5.5. Modeli struktura za supstitucionalni i intersticijalni N (dopant) u anatas- TiO_2 .*⁶¹

-Ino i intersticijalno N-dopirani anatas.⁶¹ Za oba od ova dva sistema N dopiranih modela, formiranje lokalizovanih stanja u zabranjenoj zoni je predvidivo (Slika 5.6). Suspitucionalna stanja azota leže odmah iznad valentne zone, dok intersticijalna stanja azota leže više u zoni.⁶¹ Lokalizovana priroda N-indukovanih stanja ima za posledicu da su šupljine koje su generisane zračenjem vidljive svetlosti manje mobilne nego one generisane UV zračenjem. Intersticijalni N, koji dovodi do viših energetske stanja u okviru zone, može se ponašati kao snažnije mesto za zarobljavanje šupljina, smanjujući direktnu oksidacionu snagu uzorka u fotokatalitičkom procesu.⁶¹



Slika 5.6. Shematski prikaz elektronske strukture zone za supstitucionalno i intersticijalno N-dopirani anatas. Izračunata vrednost zabranjene zone je takođe prikazana.⁶¹

Dopiranje drugim atomima nemetala

Dopiranje TiO_2 drugim atomima nemetala, kao što su ugljenik, sumpor, fosfor i fluor, takođe se pokazalo uspešnim u ostvarivanju fotokatalitičke aktivnosti primenom vidljivog zračenja.^{37,41} Ugljenikom dopirani TiO_2 je sintetizovan hidrolizom titanizopropoksida u rastvoru uree i/ili tiouree ili oksidativnim žarenjem titan-karbida ili pak direktnim spaljivanjem metalnih listića titana u plamenu prirodnog gasa ili kalcinacijom mešavine tiouree, uree i TiO_2 praha.^{31,62-64} Hemijsko stanje dopanta ugljenika je različito za različite metode. Oksidacija TiC ili spaljivanje Ti metala u plamenu prirodnog gasa rezultira supstitucijom atoma kiseonika ugljenikom, dok mokri hemijski postupak uvodi elementarni ugljenik u zapreminu TiO_2 , a kalcinacijom dato dobijenog praha dolazi do dopiranja karbonatnih vrsta u TiO_2 rešetku. Susptitucija ugljenika ili

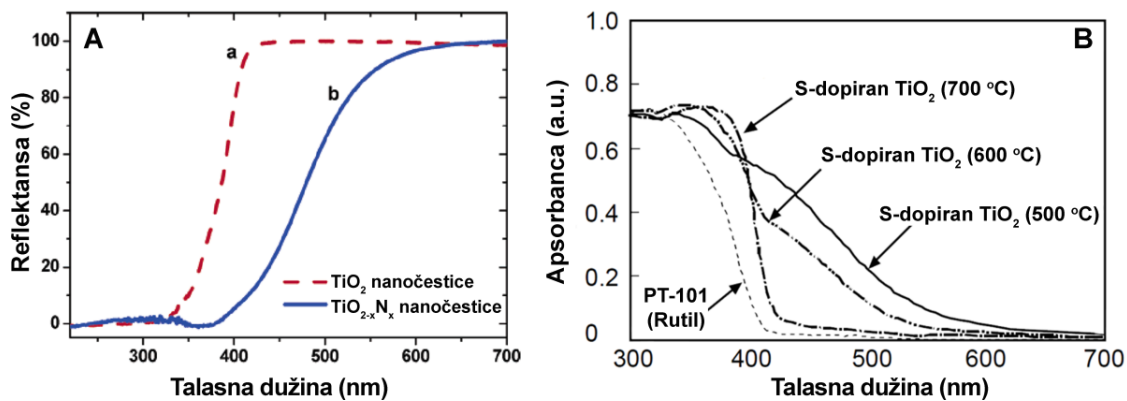
dopirani elementarni ugljenik ili karbonatne vrste izazivaju pomeranje granica apsorpcije TiO_2 u region vidljive svetlosti.

Sumporom dopirani TiO_2 je dobijen mešanjem titan-izopropoksida sa etanolom koji sadrži tioureu ili zagrevanjem praha titan-sulfida ili jonskom implantacijom sa fluksom S^+ jona.⁶⁵⁻⁶⁸ Direktna oksidacija titan-sulfida uvodi S^{2-} anjon u rešetku TiO_2 , dok je katjon sumpora (S^{4+} ili S^{6+}) uveden iz tiouree. Teoretska izračunavanja su pokazala da mešanje S 3p stanja sa valentnom zonom doprinose proširenju valentne zone, što dovodi do suženja zabranjene zone u TiO_2 koji je dopiran anjonima sumpora. Apсорpcija katjonima sumpora dopiranog TiO_2 u regionu vidljive svetlosti je mnogo snažnija nego TiO_2 koji je dopiran anjonima sumpora.

Fluorom dopirani TiO_2 katalizator je sintetizovan mešanjem titan-izopropoksida sa etanolom koji sadrži $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{F}$ ili sprej pirolizom iz vodenog rastvora H_2TiF_6 .⁶⁹⁻⁷¹ Spektar fotoluminiscence (PL) otkriva vakansije kiseonika [F i F^+] koje su formirane dopiranjem F, pri čemu je fotokatalitička aktivnosti u regionu vidljive svetlosti pripisana kreiranju tih vakansija. Novija istraživanja pokazuju da dopiranje TiO_2 fluorom ne dovodi do apsorpcije u vidljivoj oblasti već do povećanja kiselosti površine i formiranje Ti^{3+} jona usled kompenzacije naelektrisanja između F^- i Ti^{4+} , čime se pospešuje razdvajanje naelektrisanja i povećava efikasnost fotoindukovanih procesa.^{37,72} Takođe, proučavan je i uticaj atoma prelaznih metala i nemetala na TiO_2 katalizator. Zhao i saradnici⁷³ pripremili su vidljivom svetlošću-aktiviran $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}\text{B}_x$ fotokatalizator; inkorporacija atoma bora u TiO_2 proširila je spektralni odgovor na region vidljive svetlosti, pri čemu su unete Ni_2O_3 vrste igrale ulogu "zamki" za elektrone i time olakšavale razdvajanje naelektrisanja. Ustanovljeno je da lantan i azot poboljšavaju razgradnju metil oranža. Supstitucija kiseonika azotom je odgovorna za sužavanje zabranjene zone TiO_2 , dok dopiranje sa La^{3+} sprečava agregaciju praha u procesu pripreme.⁷⁴ Takođe, ispitivano je i ko-dopiranje TiO_2 azotom i fluorom, pri čemu je zadržana prednost dopiranja azotom u sužavanju zabranjene zone i dopiranja fluorom u razdvajanju fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja^{37,75,76}

Slika 5.7 pokazuje UV-vidljivi apsorpcioni spektar N-dopiranog i S^{4+} -dopiranog TiO_2 . Početak apsorpcije N-dopiranog TiO_2 je pomeren na 600 nm sa 380 nm, koliko je iznosi kod nedopiranog TiO_2 . S^{4+} -dopirani TiO_2 takođe pokazuje snažnu apsorpciju u regionu vidljive svetlosti od 400 do 600 nm. Sa povećanjem temperature kalcinacije

iznad 500°C, apsorpcija u regionu vidljive svetlosti se postepeno smanjuje. Kada temperatura kalcinacije dostigne 700°C, dolazi do drastičnog smanjenja apsorpcije. Prelazak iz UV u region vidljive svetlosti za dopirani TiO₂ izazvan je sužavanjem zabranjene zone, čime je povećana njegoova fotoosetljivost.^{55,66}

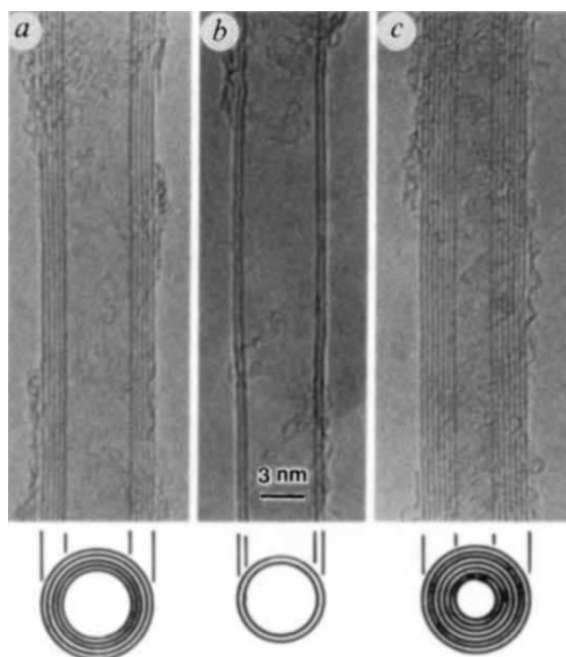


Slika 5.7. (A) Refleksioni spektar N-dopiranog i čistog TiO₂⁵⁵ (B) Difuziono-refleksioni UV-vis spektri S-dopiranog i čistog TiO₂.⁶⁶

6. Ugljenične nanocevi i njihova primena u cilju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO₂

Od prve demonstracije fotokatalitičkog razlaganja vode na TiO₂ elektrodi (Fujishima i Honda 1972. god.)¹⁸ nivo istraživanja u oblasti sinteze, poboljšanja efikasnosti i primene poluprovodničkih fotokatalizatora za dobijanje čiste energije i rešavanje zagađenja životne sredine je eksponencijalno rastao.

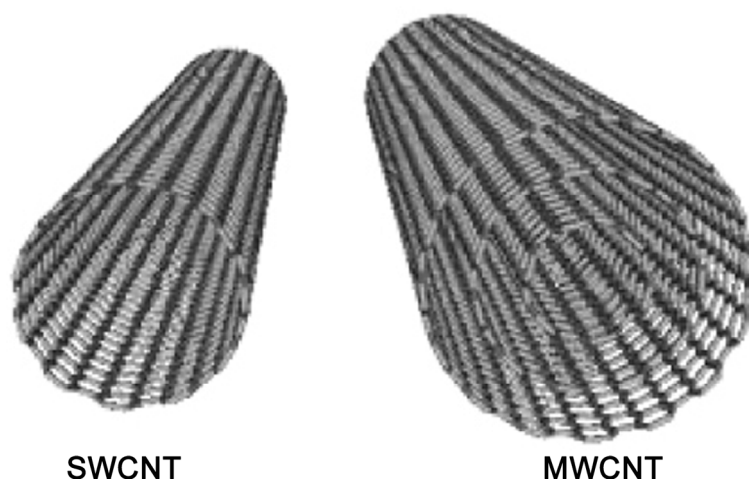
Sličan trend rasta interesovanja i istraživanja u oblasti sinteze i primene ugljeničnih nanomaterijala započeo je otkrivanjem ugljeničnih nanocevi (Sumio Iijima 1991.god. - NEC, Japan) (Slika 6.1)⁷⁷ zahvaljujući njihovim izuzetnim fizičkim i hemijskim karakteristikama i mogućnošću kontrole istih putem strukturnih i kompozitnih modifikacija.^{78,79}



Slika 6.1. Prvi put snimljene TEM mikrografije višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT).⁷⁷

Najnovija istraživanja integrišu ova dva polja interesovanja u cilju dobijanja efikasnijih nanokompozitnih fotokatalizatora primenom nanostrukturnih ugljeničnih materijala, kao što su ugljenične nanocevi, fulereni i grafeni.

Ugljenične nanocevi (jednoslojne-SWCNT i višeslojne-MWCNT) (Slika 6.2) poseduju odlična mehanička, hemijska i elektronska svojstva i relativno veliku specifičnu površinu ($>150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Njih karakteriše izuzetna električna provodljivost i veliki kapacitet za skladištenje elektrona, tj. jedan elektron na 32 atoma ugljenika.^{80,81} One takođe omogućavaju hemijske modifikacije površine sa ciljem kontrolisanja tipa veza koje se mogu formirati sa materijalom od interesa (npr. TiO_2), bilo da su to hemijske ili Van der Waals-ove veze.^{78,79}



Slika 6.2. Jednoslojne i višeslojne ugljenične nanocevi (SWCNT i MWCNT).⁸²

Kao što je navedeno, fotokatalitička efikasnosti TiO_2 se može povećati: (1) poboljšanjem razdvajanja (smanjenjem rekombinacije) fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina), (2) smanjenjem energije zabranjene zone i/ili proširenjem apsorpcije (u vidljivu oblast) upotrebom fotosenzitizera i (3) povećanjem specifične površine i kvaliteta aktivnih mesta.

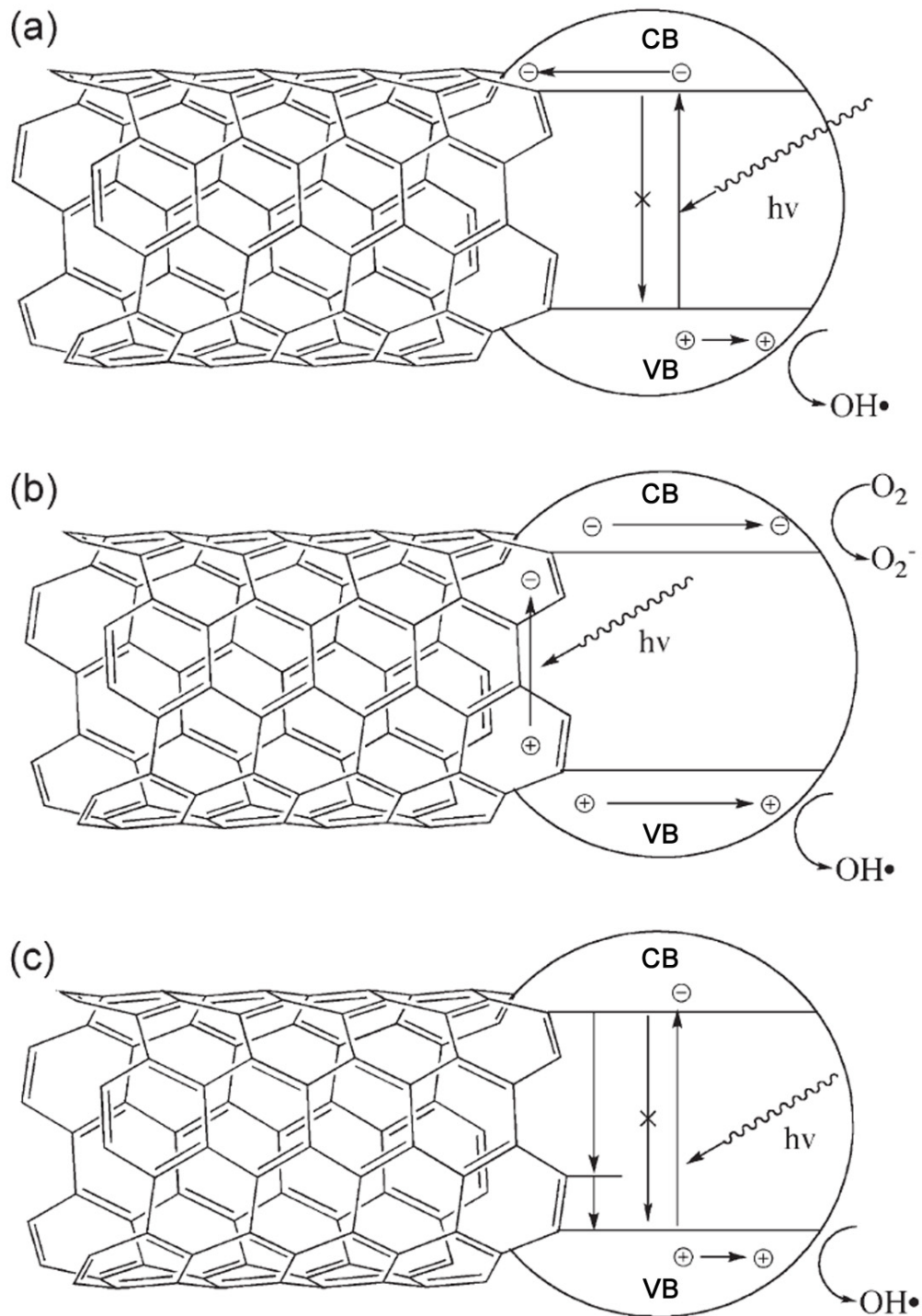
Ugljenične nanocevi, zahvaljujući svojim izuzetnim fizičkim i hemijskim karakteristikama pokazuju potencijal za povećanje fotokatalitičke efikasnosti TiO_2 putem sva tri, navedena pravca.

Da bi se objasnilo poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti nanokompozita na bazi CNT/TiO₂ razmatrani su sledeći mehanizmi (Slika 6.3).^{78,79}

Prvi je modifikovani mehanizam predložen od strane Hoffmana i saradnika.²⁵ Ovde, fotoni energije veće od energije zabranjene zone ($E \geq E_{bg}$, tj. za A-TiO₂: $E \geq 3.2$ eV; $\lambda < 387$ nm) pobuđuju elektron iz valentne zone (VB) u provodnu zonu (CB) TiO₂. Fotogenerisani elektroni se prenose na ugljenične nanocevi (CNT), koje se ponašaju kao izuzetno efikasan odvod elektrona, dok šupljine ostaju na TiO₂ da učestvuju u redoks reakcijama (Slika 6.3 a);

Drugi mehanizam su predložili Wang i saradnici,⁸³ po kome CNT igraju ulogu senzitizera i prenose elektrone na TiO₂. Elektron, fotogenerisan u CNT, prelazi u provodnu zonu (CB) TiO₂, omogućavajući formiranje superoksidnih radikala (O₂⁻) od adsorbovanog molekuskog kiseonika. Zaostalo pozitivno naelektrisanje CNT se kompenzuje prelaskom elektrona iz valentne zone (VB) TiO₂, pri čemu nastala šupljina može da učestvuje u oksidacionim procesima, na primer, da reaguje sa adsorbovanom vodom radi formiranja hidroksilnih radikala (OH^{*}) (Slika 6.3 b);

Međutim, Pyrgiotakis i saradnici⁸⁴ smatraju da je nanokompozitni sistem na bazi CNT-TiO₂ složeniji i da se sastoji od dva odvojena efekta koji utiču na povećanje fotokatalitičke aktivnosti (Slika 6.3 c). (i) Prvi efekat je prisustvo C-O-Ti veze, koje na sličan način kao dopiranje TiO₂ ugljenikom utiče na pomeranje apsorpcije ka većim talasnim dužinama. (ii) Drugi efekat je posledica elektronske konfiguracije ugljeničnih nanocevi (CNT), sa većim brojem stanja unutar zabranjene zone uvedenih postojećim defektima u strukturi CNT, što dovodi do povećanja fotokatalitičke aktivnosti.



Slika 6.3. Predloženi mehanizam delovanja CNT na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. (a) CNT deluju kao odvod elektrona, tj., sakupljajući elektrone sprečavaju rekombinaciju. (b) Mehanizam generisanja para elektron-šupljina u CNT.⁸³ (c) Ugljenične nanocevi deluju kao nečistoće putem Ti–O–C veza.^{78,79}

Konačno, sintezom nanokompozita na bazi ugljeničnih nanocevi i TiO₂ (CNT/TiO₂) dobijaju se fotokatalizatori veće specifične površine (i kvaliteta aktivnih mesta) na kojoj se mogu adsorbovati zagađujuće materije (organski i neorganski reaktanti) čime se povećava fotokatalitička razgradnja.

7. Postupci depozicije tankih filmova TiO₂

Postoje razni postupci za depoziciju tankih filmova TiO₂, koji se mogu grubo podeliti na dve grupe:

1. mokre hemijske postupke i
2. postupke depozicije iz parne faze.

Od mokrih hemijskih postupaka najčešće su korišćeni sol-gel⁸⁵ i elektrohemijska depozicija.⁸⁶ Ovi postupci se baziraju na korišćenju rastvora, pri čemu se supstrat ili oblaže koloidalnom disperzijom (sol-gel) ili se tanki film TiO₂ nanosi na podlogu (elektrohemijska depozicija). Ranijih godina ograničenje mokrih hemijskih postupaka je bila potreba da se filmovi kalcinišu na temperaturama između 500-600 °C, u cilju postizanja dobre stehiometrije i kristaliničnosti, što je ograničavalo izbor pogodnog materijala supstrata. Novija istraživanja su pokazala da odabirom pogrešnog supstrata, na visokim temperaturama dolazi do kontaminacije tankih filmova jonima Na (koji na povišenim temperaturama difunduju iz supstrata u film).^{87,88} Razvoj sol-gel tehnika je doveo do postupaka kojima se mogu dobiti kristalni prahovi TiO₂ na temperaturama nižim od 200 °C.⁸⁹ Međutim, za dobro vezivanje sol-gel filma sa staklenom podlogom i dalje su potrebne temperature više od 400°C.¹⁴

Kod postupaka depozicije iz parne faze koriste se različite tehnike sa svrhom generisanja parne faze Ti, nekog prekursora ili TiO₂. U prva dva slučaja film TiO₂ se formira oksidacijom na supstratu. Postupci depozicije iz parne faze uključuju hemijsku depoziciju iz parne faze (sa ili bez poboljšanja plazmom, tj. PECVD ili CVD) i fizičku depoziciju iz parne faze (PVD), uključujući isparavanje elektronskim snopom, (magnetron) sputtering i pulsnu lasersku depoziciju (PLD). Sa (PE-)CVD, mogu se dobiti prahovi kao i tanki filmovi, u zavisnosti od uslova procesiranja. Postupci fizičke depozicije iz parne faze se uglavnom koriste za depoziciju tankih filmova (PLD se može koristiti i za dobijanje prahova nonometarskih veličina). Glavna prednost postupaka depozicije iz parne faze, naročito PVD, je dobra adhezija filma na podlozi. Druga prednost je ta što se uslovi procesa mogu kontrolisati tako da se dobiju kristalni tanki

filmovi bez eksternog zagrevanja podloge, dok do samo-zagrevanja podloge može doći tokom procesa.

Važan aspekt postupaka depozicije iz parne faze predstavlja izbor materijala supstrata, koji mora da bude kompatibilan sa uslovima depozicije, kao i da ostane inertan i neoštećen tokom samog procesa nanošenja. Supstrat mora da bude otporan na temperature neophodne za kalcinaciju/kristalizaciju tankog filma i da ne izaziva bilo kakvu kontaminaciju filma.

7.1. Primena pulsne laserske depozicije za dobijanje tankih filmova TiO₂

U eksperimentalnoj nauci redak je slučaj da novootkrivene (ili iznova primenjene) tehnike sinteza istovremeno obezbeđuju i poboljšane performanse i jednostavnost upotrebe.⁹⁰ Ipak, takav je slučaj bio sa ponovnim otkrivanjem pulsne laserske depozicije (PLD) krajem osamdesetih godina dvadesetog veka. Upotreba pulsno lasera kao direktnog izvora energije za evaporativno stvaranje prevlake (filma), je korišćena još od pronalaska lasera.^{91,92} Početne aktivnosti su bile ograničene po pitanju opsega delovanja i uključivale su kontinualne i pulsne lasere. Prvi eksperimenti u oblasti pulsne laserske depozicije su izvršeni šezdesetih godina dvadesetog veka. Ograničeni pokušaji su nastavljeni sedamdesetih i osamdesetih godina. Zatim, krajem osamdesetih pulsna laserska depozicija je popularizovana kao brza i reproduktivna tehnika stvaranja oksidnog filma zahvaljujući uspehu u *in situ* stvaranju epitaksijalnih visokotemperaturnih superprovodnih filmova.⁹³ U poređenju sa drugim tehnikama nanošenja tankih filmova, pulsna laserska depozicija poseduje nekoliko karakteristika koje je čine izuzetno konkurentnom u kompleksnoj istraživačkoj oblasti tankih oksidnih filmova. Ove atraktivne karakteristike su: stehiometrijski transfer, oksidacija pobuđenih vrsta kao i jednostavnost u inicijalnom podešavanju parametara depozicije ali i istraživanju novih oksidnih jedinjenja. Moguće je istraživanje nanošenja tankog filma gotovo svakog oksidnog jedinjenja bez obzira na kompleksnost kristalne strukture. Značajan razvoj pulsne laserske depozicije je postignut u prethodne dve decenije, pri

čemu se PLD razvila iz akademske znatiželje u široko primenljivu tehniku za istraživanja depozicije tankih filmova.⁹⁴⁻⁹⁸

7.1.1. Laserska ablacija

Izbacivanje materijala pod snažnim laserskim zračenjem se često naziva i „laserska ablacija“. Ovaj pojam, koji vodi poreklo od latinske reči „ablatum“, što znači „nositi, prenositi“, široko se koristi da opiše uklanjanje materijala izazvano laserom.

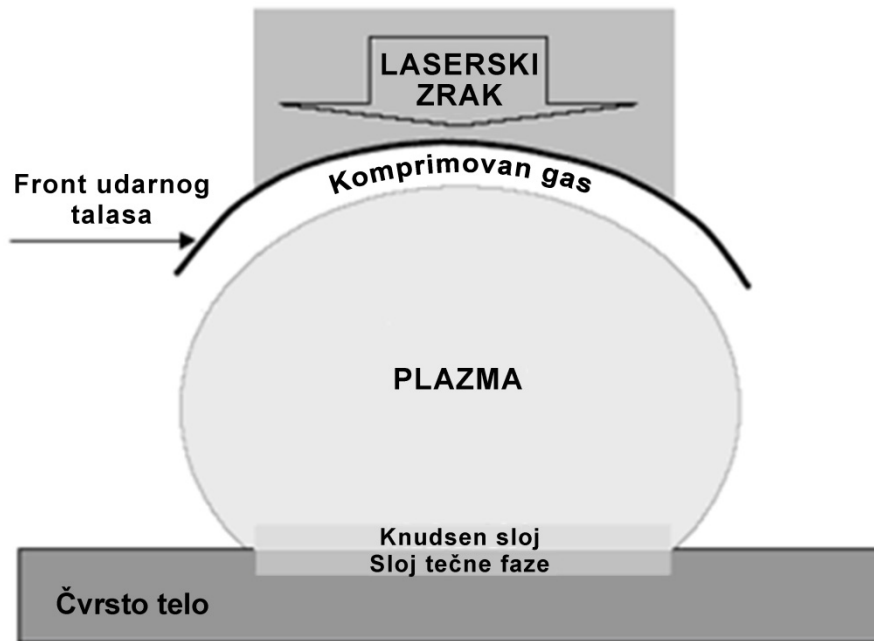
Laserska ablacija se može definisati kao proces elektronske ili vibracione fotoekscitovane konverzije koji dovodi do izbacivanja sa površine jona, atoma, molekula ili čak klastera sa određenom kinetičkom energijom.

Ovaj proces se odlikuje pragom ablacije ili fluence F_{th} ($J\ cm^{-2}$), nakon kojeg se dešavaju makroskopske modifikacije u materijalu. Prag fluence i vreme termalizacije (relaksacija energije čestica) zavise od karakteristika materijala i odabranih parametara (trajanja pulsa, talasne dužine zračenja, itd).

Ukoliko je trajanje pulsa kraće od vremena termalizacije, sparivanje elektron- fonon i toplotna relaksacija mogu se izbeći tokom celog trajanja laserskog pulsa. U režimima visokog intenziteta, gde elektromagnetno polje pulsa prevazilazi prag optičkog proboja (snažna lokalna jonizacija materijala, gde plazma dostiže gustine iznad kritične vrednosti (između 10^{20} i 10^{22} elektrona cm^{-3})) razvijaju se novi kanali ekscitacije. U takvoj situaciji, ablacioni materijal se ultra brzo konvertuje u plazmu (slika 7.1).

Inicijalno, interakcija laser-materijal može da kreira pobuđene elektrone u čvrstom materijalu, što dovodi do izbacivanja elektrona fototermojonskom ili fotoelektričnom emisijom i konačno do formiranja plazme iznad površine u roku od nekoliko pikosekundi.

Pobuđeni elektroni u čvrstim materijalima prenose svoju energiju na rešetku fonon-elektron relaksacijom. Tada, kao rezultat vibracija rešetke, energija se u vidu toplote rasipa iz ozračene zone u zapreminu materijala. Provođenje toplote se dešava u toku nekoliko desetina ps, što je duže nego vreme fonon-elektron relaksacije.



Slika 7.1. Shematski prikaz laserske interakcije kratkog pulsa sa materijalom. Topljenje površine i formiranje udarnog talasa.

Materijal se topi i isparava kao rezultat zagrevanja. Tokom isparavanja, čestice napuštaju tečnost i ravnotežna distribucija brzine se stabilizuje u maloj zoni koja je smeštena iznad ozračene zone, nazvanoj Knudsen sloj. Iznad Knudsen sloja, front plazme se brzo proširuje komprimujući okolni ambijentalni gas i generišući udarni talas (slika 7.1). Početna dužina sloja plazme je kraća od prečnika laserske tačke. Brzina na granici Knudsen sloja uglavnom zavisi od stanja izlaznog protoka. Ukoliko se lasersko isparavanje indukuje u vakuumu, pretpostavlja se da se ablacija izvodi slobodno, dok je brzina na granici Knudsen sloja jednaka lokalnoj brzini zvuka.

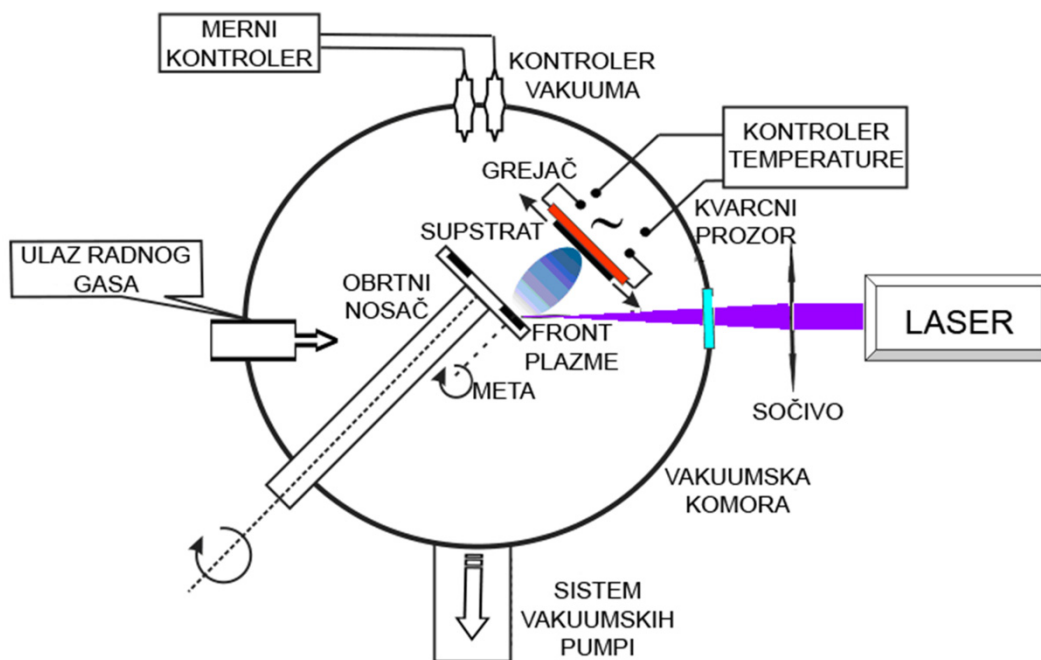
Laserska ablacija se odvija u vremenskom opsegu koji može da obuhvati nekoliko redova veličine, od elektronske apsorpcije laserskog zračenja (10^{-15} s) do izbacivanja čestica (10^{-6} s) na kraju laserskog pulsa. Vremenski okvir procesa uključenih u ablaciju su sledeći:

- Karakteristična vremena sudara elektron – elektron τ_{e-e} su opsega $10^{-14} - 10^{-12}$ s;
- Vremena elektron – fonon relaksacije su u opsegu ($10^{-12} \leq \tau_{e-ph} \leq 10^{-10}$) s; ona su duža usled razlika masa elektrona i jona;

- Kod dielektrika, vremena elektronske ekscitacije su znatno duža, opsega (10^{-12} – 10^{-6}) s;
- Lokalizovana elektronska pobuđivanja povezana sa defektima ili nečistoćama, ili generisana površinom mogu trajati duže od 10^{-6} s.

7.1.2. Principi pulsne laserske depozicije

Primenljivost i prihvatljivost pulsne laserske depozicije u istraživanjima tankih filmova se u najvećoj meri oslanja na jednostavnost implementacije. Pulsna laserska depozicija je proces fizičke depozicije iz parne faze, koji se izvodi u vakuumskom sistemu i koji deli neke opšte karakteristike procesa u kome se molekularnim snopom omogućuje epitaksijalni rast i neke sa “spater” depozicijom. U PLD, shematski prikazanoj na slici 7.2, pulsni laser je fokusiran na metu od materijala koji treba da se nanese. Za dovoljno visoku gustinu energije lasera, svaki puls lasera dovodi do isparavanja ili ablacije male količine materijala stvarajući plazmu. Ablacioni materijal se izbacuje od mete u vidu visoko usmerenog fronta plazme. Ablacioni front obezbeđuje fluks materijala kojim se kreira film. Dubina do koje se energija lasera apsorbira i količina materijala uklonjena jednim laserskim pulsom zavisi od optičkih karakteristika materijala i talasne dužine lasera. Laserski pulsevi mogu varirati duž veoma širokog opsega dužina (od ms do fs) i flukseva, i mogu se precizno kontrolisati. Ovo čini PLD veoma korisnom kako za istraživačke tako i za industrijske primene.



Slika 7.2. Shematski prikaz PLD procesa.

Zbog mogućnosti varijacija velikog broja parametara, pulsna laserska depozicija je prilagodljiva tehnika za procesiranje tankih filmova sa velikom raznovrsnošću strukturnih i morfoloških karakteristika. Glavni parametri depozicije su: talasna dužina, učestalost ponavljanja laserskog pulsa, laserska fluenca, trajanje pulsa, energija pulsa, priprema mete, rastojanje meta-supstrat, temperatura supstrata, površina laserske tačke, geometrija depozicije, priroda i pritisak ambijentalnog gasa u komori za depoziciju.

Nekoliko karakteristika čini PLD naročito privlačnom za kreiranje filmova kompleksnih materijala. Ovo uključuje stehiometrijski transfer materijala sa mete, generisanje energetske vrste, hipertermalnu reakciju između ablacionih katjona i ambijentalnog gasa u ablacionoj plazmi i kompatibilnost sa ambijentalnim pritiskom koji je opsega od ultravisokog vakuma (UHV) do 133,3 Pa. Uz pomoć PLD mogu se naneti višekatjonski filmovi koristeći pojedinačne, stehiometrijske mete od željenog materijala ili sa više meta za svaki element.

Jedna od najvažnijih karakteristika PLD je mogućnost stehiometrijskog transfera ablacionog materijala od višekatjonskih meta. Ovo proizilazi iz neravnotežne prirode samog procesa ablacije usled apsorpcije visoke gustine energije lasera od strane male količine materijala. Za niske vrednosti fluence (gustine energije) lasera i/ili nisku

apsorpciju na talasnoj dužini lasera, puls lasera može jednostavno da zagreje metu, izbacivanjem fluksa usled termalnog isparavanja sastavnih delova mete. U ovom slučaju fluks isparavanja iz višekomponentne mete može da bude određen parcijalnim pritiskom pare (naponom pare) sastavnih delova. Kako se fluenca lasera povećava, prag ablacije se dostiže, gde je apsorpcija energije lasera viša nego što je potrebno za isparavanje. Prag ablacije je zavisen od koeficijenta apsorpcije materijala, pa je stoga zavisen i od talasne dužine. Na još višim fluencama, dolazi do apsorpcije ablacionih vrsta što za rezultat daje formiranje plazme na površini mete. Sa odgovarajućim odabirom talasne dužine ablacije i apsorbujućeg materijala mete, visoke gustine energije se apsorbuju malim količinama materijala, što za rezultat daje isparavanja koja nisu zavisna od napona pare (parcijalnog pritiska pare) sastavnih katjona.

Kod pulsne laserske depozicije, ambijentalni gas se često uvodi da bi ostvario dve namene. Prvo, formiranje višekatjonskih materijala u vidu tankog filma, koji često zahtevaju reaktivne vrste (npr. molekulski kiseonik za okside) kao komponentu fluksa. Ova tehnika depozicije je poznata kao Reaktivna Pulsna Laserska Depozicija (RPLD). Količina reaktantnog gasa potrebnog za formiranje faze će zavistiti od termodinamičke stabilnosti željene faze. Interakcija ablacionih vrsta sa ambijentalnim gasom često stvara molekulske vrste u zoni ablacije. Ove vrste olakšavaju formiranje višekatjonske faze. Pored aktivnog učestvovanja u hemiji stvaranja filma, ambijentalni gas takođe može da se koristi za smanjenje kinetičkih energija ablacionih vrsta. Time-resolved spektroskopske (vremenski-razlučene spektroskopske) studije ekspanzije ablacionog fronta su pokazale kinetičke energije reda veličine nekoliko stotina elektron volti.⁹⁹ Uvođenjem ambijentalnog gasa mogu se redukovati energije ablacionih frontova na vrednosti mnogo manje od 1 eV. Para formirana laserskom ablacijom komprimuje okolni ambijentalni gas što dovodi do formiranja udarnog talasa. Interakcija sa ambijentalnim gasom usporava ekspanziju ablacionog fronta (slika 7.1).

Imajući u vidu atraktivne karakteristike pulsne laserske depozicije u sintezi višekomponentnih materijala u vidu tankih filmova, broj primena koje koriste ovu tehniku se sve više povećava. Danas se PLD koristi u nanošenju izolatora, poluprovodnika, metala, polimera i čak bioloških materijala. Samo nekoliko tehnika za sintezu materijala je uspelo da ostvari tako brz i rasprostranjen prodor u istraživanju i primenama.

7.2. Primena PLD u sintezi tankih filmova TiO₂

Do sada je istraženo nekoliko tehnika depozicije TiO₂ tankih filmova koje uključuju: hemijsku depoziciju metalorganskih jedinjenja iz parne faze (MOCVD),^{100,101} sol-gel,⁸⁵ elektroforetsku depoziciju,¹⁰² reaktivni RF (radio-frekventni) sputtering¹⁰³ kao i pulsnu lasersku depoziciju.¹⁰⁴⁻¹¹⁰ Među dostupnim tehnikama, PLD je visokoenergetski proces koji obezbeđuje:

- dobru adheziju tankog filma dobre tvrdoće,¹¹¹
- prevlake velike specifične površine,¹⁰⁸
- stehiometrijski transfer materijala od mete do podloge,¹¹¹
- mogućnost depozicije u prisustvu inertnog i reaktivnog gasa,
- širok opseg operativnih pritisaka i temperatura, kao i
- veliki broj opcija za materijale podloge.

Brojne istraživačke grupe su proučavale TiO₂ tanke filmove pripremljene pulsnom laserskom depozicijom.^{104-106,109-114} Ipak, različiti tipovi meta (tj. Ti, TiC i TiO₂), varijacije po pitanju materijala podloge, širok opseg operativnih pritisaka (od ultra visokog vakuuma do 80 Pa), kao i razlike u temperaturi sinteze (od sobne temperature do 1000 °C) su učinile da je teško uporediti i razumeti razlike u svojstvima tankih filmova na konzistentan način. Nekoliko istraživačkih grupa^{104,110,114} je uočilo višefazne strukture anatasa i rutila kod TiO₂ tankih filmova. Samo su Luca i saradnici¹¹⁰ prikazali povećanje sadržaja faze anatasa u sastavu sa povećanjem parcijalnog pritiska kiseonika. Ipak, mogući mehanizam nije predložen. Karakteristična razlika procesa PLD od hemijski bazirane sinteze (tj. sol-gel i MOCVD) je to da se viševalentne Ti vrste obično stvaraju tokom PLD procesa. Ovo se retko dešava u metodama hemijske sinteze usled prisustva molekulskog kiseonika i u prekursoru i u sintetskoj sredini.¹¹⁵ Čak i sa TiO₂ metom, Kitazawa¹¹⁶ je primetio prisustvo neutralnih i jonizovanih Ti i TiO vrsta, na osnovu optičkog merenja laserskog ablacionog fronta. Kiseonične vakansije su od posebnog interesa za fotokatalitičke primene kao što su dehidratacija mravlje kiseline i razlaganje vode.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Samo nekoliko studija je razmatralo odnos između valentnih stanja Ti i uslova depozicije tokom PLD sinteze TiO_x tankih filmova.¹¹⁰ Luca i

saradnici¹¹⁰ su objavili da se odnos O:Ti kreće od 1,78 do 2,0 pri različitim kombinacijama temperatura i pritiska. Oni su takođe utvrdili da TiO₂ i suboksidi (tj. TiO i Ti₂O₃) koegzistiraju kada se depozicija izvodi na 423 K.

Pulsna laserska depozicija TiO₂ je jednostavan proces koji uključuje komplikovan fizički fenomen. Varijacije u parametrima depozicije kao što su pritisak i temperatura rezultuju različitim hemijskim i strukturnim sastavom.^{104,107,110}

L. Zhao i saradnici¹²⁰ su sintetisali transparentne anatas-TiO₂ filmove na kvarcnim pločicama (2,5 x 2,5 cm) primenom pulsne laserske ablacije (Nd:YAG laser, $\lambda=1064$ nm) Ti (99,99 %) mete, pri temperaturi od 700 °C i pritisku kiseonika od 10 Pa. Tako dobijeni filmovi su zatim termički tretirani na 800 °C u atmosferi kiseonika, pri različitim vremenskim intervalima, a u cilju dobijanja filmova sa mešovitim strukturama anatasa i rutila. Merenjem energije zabranjene zone iz spektra optičke transmittance utvrđeno je da je odziv (granica apsorpcije) TiO₂ filmova sa mešovitim strukturama pomeren iz UV (388 nm) u vidljivu oblast (440 nm). Fotokatlička efikasnost sintetizovanih filmova pri vidljivoj svetlosti ispitivana je na primeru fotodegradacije metil oranža (20 mg L⁻¹), pri čemu je utvrđeno da filmovi TiO₂ sa mešovitom strukturom anatasa i rutila pokazuju veću fotokatalitičku efikasnost u poređenju sa anatas-TiO₂ filmom. Najviša fotokatalitička efikasnost pri vidljivoj svetlosti uočena je kod filma koji sadrži 33 % rutila. Viša fotokatalitička efikasnost filmova sa mešovitim strukturama je objašnjena povećanjem ekscitacije u vidljivom delu spektra i suzbijanjem rekombinacije elektrona i šupljina.

Yu Xu i Mingrong Shen¹²¹ su pripremili filmove TiO₂-anatas kristalne strukture na staklenim supstratima reaktivnom pulsnom laserskom depozicijom (KrF egzajmer laser, $\lambda = 248$ nm; $\nu = 5$ Hz; gustina energije lasera = 2 J cm⁻²), korišćenjem Ti mete ($\varnothing=22$ mm) u atmosferi kiseonika. Ustanovljeno je da na konstantnoj temperaturi supstrata od 400 °C, pritisak kiseonika u velikoj meri utiče na kristalnu strukturu, morfologiju površine, optička svojstva i fotokatalitičku aktivnost TiO₂ tankih filmova. Utvrđeno je da se gotovo potpuno čist TiO₂ film anatas faze može dobiti pod pritiskom O₂ od 15 Pa, pri čemu on ima i najmanju veličinu zrna među filmovima nanetim pod različitim pritiscima O₂ od 5 do 30 Pa. Ovaj film je takođe pokazao dobru optičku prozirnost na talasnim dužinama između 200 i 800 nm i visoku fotokatalitičku efikasnost (ozračivanje UV lampom) pri dekompoziciji metilen plavog (10 mg L⁻¹) u

vodenom rastvoru. Autori smatraju da glavni faktori koji utiču na fotokatalitičku aktivnost u posmatranim TiO₂ filmovima nisu samo veličina kristala već i veličina zrna na površini.

Koristeći keramičku metu dobijenu sinterovanjem TiO₂ (99,92 %) praha, M. Terashima i saradnici¹²² su naneli tanke filmove TiO₂ na Si (1 0 0) supstrate tehnikom pulsne laserske depozicije (Nd:YAG laser, $\lambda=266$ nm). Dobijena je visoka brzina nanošenja od 4,6 nm min⁻¹ pri gustini energije lasera (fluenci) od 6,5 J cm⁻² i frekvenciji ponavljanja pulsa od 30 Hz. Difraktogrami tako dobijenih filmova su ispitivani u funkciji njihove debljine i pritiska O₂. Rezultati su pokazali da se filmovi debljine 700 nm sastoje od faze anatasa i rutila. Ustanovljeno je da sa povećanjem debljine filma dolazi do rasta količine kristalne faze anatas-TiO₂.

Y. Suda i saradnici¹²³ su pripremili azotom dopirane filmove titan(IV)-oksida (TiO_{2-x}N_x) metodom pulsne laserske depozicije, korišćenjem TiN mete u mešovitoj atmosferi azota i kiseonika. Sa povećanjem koncentracije azota u gasnoj mešavini, struktura i boja sintetizovanih filmova se menjala od TiO₂ (bez boje) do TiN (tamno braon). Kristalna struktura, položaji azota u kristalnoj rešetki, sastav i morfologija površine su analizirani pomoću rendgenske difrakcije (XRD), rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) i mikroskopije atomskih sila (AFM). Na osnovu dobijenih rezultata ustanovljeno je da kristalna struktura i osobine filma snažno zavise od materijala mete i koncentracije azota u gasnoj mešavini. Utvrđeno je da dobijeni TiO_{2-x}N_x filmovi imaju kristalnu strukturu anatasa sa supstitucionalno dopiranim azotom, što dovodi do sužavanja zabranjene zone. Takođe je potvrđeno da su granice apsorpcije filmova pomerene od 320 nm za TiO₂ do 360 nm za TiO_{2-x}N_x film. Fotokatalitičke osobine pripremljenih TiO₂ i TiO_{2-x}N_x filmova su ispitivane merenjem razgradnje metilen plavog (50 mmol L⁻¹) pri ozračivanju UV i vidljivom svetlošću. Ustanovljeno je da pri ozračivanju UV (362 nm; 50 mW cm⁻²) svetlošću TiO₂ i TiO_{2-x}N_x filmovi imaju gotovo istu sposobnost razgradnje metilen plavog, dok je pri normalnoj fluorescentnoj svetlosti (540 – 620 nm; 120 mW cm⁻²) fotokatalitička aktivnost TiO_{2-x}N_x filma veća.

Korišćenjem sinterovanog titan-karbidnog (TiC ~99 %, Ø=5 cm) diska kao mete, Y. Choi i saradnici¹²⁴ su pulsnom laserskom depozicijom (KrF egzajmer laser, $\lambda = 248$ nm; $\nu = 10$ Hz; gustina energije lasera $\sim 3,4 \times 10^8$ W cm⁻²) sintetizovali filmove

TiO₂, pri različitim temperaturama staklenih supstrata. Uticaj temperature supstrata na kristalnu strukturu, površinsku morfologiju i hemijski sastav dobijenih tankih filmova ispitivan je rendgenskom difrakcionom analizom (XRD), mikroskopijom atomskih sila (AFM) i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), redom. Rezultati XRD i XPS analiza pokazuju da na temperaturi supstrata od 293 K nastaje TiC film [jedn. (36)], dok se na 773 K formira anatas-TiO₂ film [jedn. (37)] sa sfernim zrnima veličine 11-28 nm i velikom specifičnom površinom. Utvrđeno je da kristali anatasa nastaju oksidacijom i dekompozicijom depozita sastavljenih od Ti i C atoma.



Ovaj mehanizam formiranja je sličan sintezi anatas-TiO₂ praha putem oksidativnog zagrevanja TiC praha u vazduhu.

Eksperimentalni deo

8. Fotokatalitička aktivnost tankih filmova TiO₂ sintetisanih metodom pulsne laserske depozicije u atmosferi N₂, O₂ i CH₄

U ovom poglavlju opisano je dobijanje TiO₂ filmova pulsnom laserskom depozicijom na staklenim supstratima u atmosferi kiseonika, metana, azota i mešavini kiseonika i azota. Inkorporacija azota u rešetku TiO₂ je uspešno ostvarena, što je pokazano merenjem optičke apsorpcije i fotoelektronske spektroskopije X-zracima (XPS). Apsorpciona granica N-dopiranih TiO₂ filmova pokazuje crveni pomeraj do ~480 nm od 360 nm, u slučaju nedopiranih filmova. Fotokatalitička aktivnost TiO₂ filmova ispitivana je u reakciji fotoredukcije toksičnih Cr(VI) u Cr(III) jone u vodenoj sredini uz ozračivanje vidljivom i UV svetlošću. Najveću fotokatalitičku aktivnost u prisustvu vidljive svetlosti pokazuju TiO₂ filmovi deponovani u atmosferi azota, dok su u prisustvu UV svetlosti najbolji rezultati dobijeni za TiO₂ filmove deponovane u atmosferi čistog metana i kiseonika.

8.1. Uvod¹²⁵

Zbog široke zabranjene zone (3,2 eV), TiO₂ u formi anatasa apsorbuje samo < 5% od dolazećeg sunčevog zračenja u bliskoj ultraljubičastoj oblasti, što značajno ograničava njegovu fotokatalitičku primenu. Da bi se dobila visoka fotokatalitička aktivnost u vidljivoj oblasti, neophodno je generisati aktivne apsorpcione centre za vidljivu svetlost. Pokazalo se da dopiranje anjonima predstavlja veliki potencijal u indukovanju takve apsorpcije i dosta napora je uloženo u razvijanje metoda za sintezu anjon-dopiranih TiO₂ fotokatalizatora sa visokom aktivnošću u vidljivom delu spektra.^{52,126-128}

Sinteza tankih filmova TiO₂ u formi anatasa je težak zadatak. Primenjivano je više metoda depozicije, kao što su sol-gel,^{129,130} magnetron spaterovanje^{131,132} i pulsna laserska depozicija (PLD).^{111,133-137} Opšte je prihvaćeno da tehnika pulsne laserske

depozicije (PLD) poseduje brojne prednosti u odnosu na klasične metode depozicije, jer je moguće pripremiti filmove sa različitim karakteristikama jednostavnim podešavanjem uslova depozicije, kao temperature substrata, fluence lasera, prirode i pritiska gasova, kao i učestalost ponavljanja laserskog pulsa.^{111,134-137}

U životnoj sredini hrom je prisutan u više različitih oblika. Najčešći oblici su Cr(0), Cr(III) i Cr(VI). Cr(III) se javlja u prirodnom okruženju i u umerenim količinama je neophodan nutrijent koji pomaže ljudskom organizmu da metaboliše šećere, proteine i masti. Cr (VI) i Cr(III) generalno nastaju u industrijskim procesima, uglavnom pri proizvodnji čelika i drugih legura, hromiranju metala, proizvodnji boja i pigmenata, štavljenju kože i zaštiti drveta. Međutim, Cr(VI) je veoma reaktivan i potencijalno kancerogen kada se udiše ili konzumira u kontaminiranoj ribi ili zagađenoj vodi. Pokazalo se da je uklanjanje Cr(VI) iz životne sredine teško i tehnološki zahtevno, jer je neophodno tretiranje kiselinom i snažnim redukcionim sredstvima, nakon čega je potrebno povišenje pH vrednosti, u cilju taloženja Cr³⁺.

U ovom poglavlju je predstavljena pulsna laserska depozicija filmova TiO₂ na staklenom supstratu u atmosferi azota i metana, kao pokušaj da se dobiju filmovi za fotokatalitičku redukciju Cr(VI) u zagađenim vodama, primenom vidljive svetlosti. Deponovane su četiri grupe uzoraka korišćenjem čistih TiO₂ meta. Glavni parametri koji su varirani u ovom istraživanju su priroda i pritisak ambijentalnog gasa korišćenog tokom depozicija.

Fotokatalitička aktivnost filmova čistog i dopiranog TiO₂ je ispitivana u procesima fotoredukcije toksičnih Cr(VI) u Cr(III) jone, u vodenim sredinama, uz ozračivanje vidljivom i UV svetlošću.

Glavni cilj ovog istraživanja je bio da izabere strukturu (prevlaku) sa najvišom fotokatalitičkom aktivnošću u vidljivoj oblasti, koja može da obezbedi ekonomski opravdan i efikasan rad pri izloženosti dnevnom svetlu.

8.2. Materijali i metode

Nanošenje tankih filmova TiO_2 je izvršeno unutar iradijacione komore od nerđajućeg čelika. KrF^* ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\text{FWHM} = 25 \text{ ns}$) laser je korišćen za ablaciju čistih TiO_2 meta. Laserski snop je fokusiran na površinu mete pomoću MgF_2 sočiva (žične daljine 30 cm) postavljenog izvan iradijacione komore. Fluena upadnog laserskog snopa (na površini mete) je postavljena na 9 J cm^{-2} . Za nanošenje svake prevlake primenjeno je 20000 uzastopnih laserskih pulseva, koji slede jedan za drugim, uz stopu ponavljanja od 2 Hz . Iradijaciona komora je prvobitno bila evakuisana do rezidualnog pritiska od 10^{-4} Pa . Pre unošenja u depozicionu komoru, podloge (supstrati) za nanošenje prevlaka su ultrazvučno očišćene u acetonu, alkoholu i dejonizovanoj vodi u trajanju od 15 minuta. Izabrani su N_2 i CH_4 kao donori N- i C-atoma za dopiranje TiO_2 filmova. Praćenje cirkulacije gasova unutar iradijacione komore na niskom pritisku vršeno je pomoću MKS 100 kontrolora. Nakon optimizacije, odabrani su dinamički fluksevi (pritisci) od 20 Pa za kiseonik, 20 Pa za azot ili 5 Pa za metan. Poređenja radi, neke depozicije su izvedene pri pritisku od 10 Pa i smeši kiseonik : azot = 1:1. Prevlaka (film) je nanosena na stakleni substrat zagrevan na $450 \text{ }^\circ\text{C}$, koji je postavljen na rastojanju 5 cm od mete (Tabela 8.1). Temperatura zagrevanja je utvrđena nakon preliminarnih ispitivanja sastava dobijenih filmova u pogledu dobijanja maksimalnog sadržaja anatas faze.

Optički spektri su mereni spektrofotometrom sa dvostrukim snopom (GBS, Cintra 10e) u oblasti talasnih dužina od $190\text{-}1200 \text{ nm}$. Površinska morfologija nanosenih filmova ispitivana je mikroskopijom atomskih sila (AFM) u AC modu (Nanonics MV 4000TM). Kristalni sastav dobijenih struktura ispitivan je rendgenskom difrakcionom analizom (XRD), sa difraktometrom Rigaku Utima IV (upotrebljeno je zračenje $\text{CuK}\alpha$, talasne dužine $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$, napon ubrzanja od 40 kV i struja 30mA), korišćenjem geometrije paralelnog snopa i višenamenskog nosača tankih filmova (MPA Thin Film od Rigaku Corporation). Za sve uzorke, dijagrami rendgenske difrakcione analize su snimljeni u $\theta\text{-}2\theta$, sa tangentnim uglom od 1° , za ugaoni interval $(15\text{-}80)^\circ$, korakom veličine $0,05^\circ$ i vremenu od 2s po koraku.

Elementarni sastav i elektronska struktura nanosenih filmova proučavana je fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima (XPS) na uređaju (PHOIBOS-100

ENERGY ANALYZER SPECS (USA), $E_{MgK\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$, $p = 10^{-7} \text{ Pa}$). Dekonvolucija (otklanjanje izobličenja) spektara je sprovedena Gaus-Njutnovom metodom. Površina pikova je određena nakon pozadinskog „oduzimanja” pomoću Širlijeve metode.¹³⁸

Fotokatalitički eksperimenti su izvedeni u kvarcnom fotoreaktoru na konstantnoj temperaturi $(20 \pm 1) \text{ }^{\circ}\text{C}$, uz vodeno hlađenje. Reakcioni medijum je ozračivan UV-živinom lampom srednjeg pritiska (1000 W). U slučaju vidljivog zračenja korišćen je UV filter koji odseca zračenje talasne dužine $\lambda < 375 \text{ nm}$. Uzorak prevlake nanosene na jednu stranu staklene pločice ($6,25 \text{ cm}^2$) potopljen je u rastvor (zapremine $0,015 \text{ dm}^3$) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) i Na_2EDTA ($4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) u destilovanoj vodi i ozračivan uz mešanje. Početna vrednost $\text{pH} = 2$ rastvora pre ozračivanja je podešena dodavanjem određene količine perhlorne kiseline (HClO_4). U slepoj probi, u toku ozračivanja rastvora korišćene su čiste staklene pločice, umesto filmova (prevlaka). Kako bi se uspostavila (adsorpciona) ravnoteža, reakcioni medijum i naneta prevlaka, ostavljeni su u kontaktu 30 minuta pre ozračivanja.

Fotoredukcija Cr(VI) jona ispitivana je posmatranjem apsorpcionih spektara rastvora pomoć UV-vis spektrofotometra (Perkin Elmer Lambda 35). Uočeno je nestajanje apsorpcione trake na talasnoj dužini od 350 nm (Cr(VI)) i pojavljivanje trake na $\lambda = 550 \text{ nm}$, koja odgovara apsorpciji Cr(III) jona.

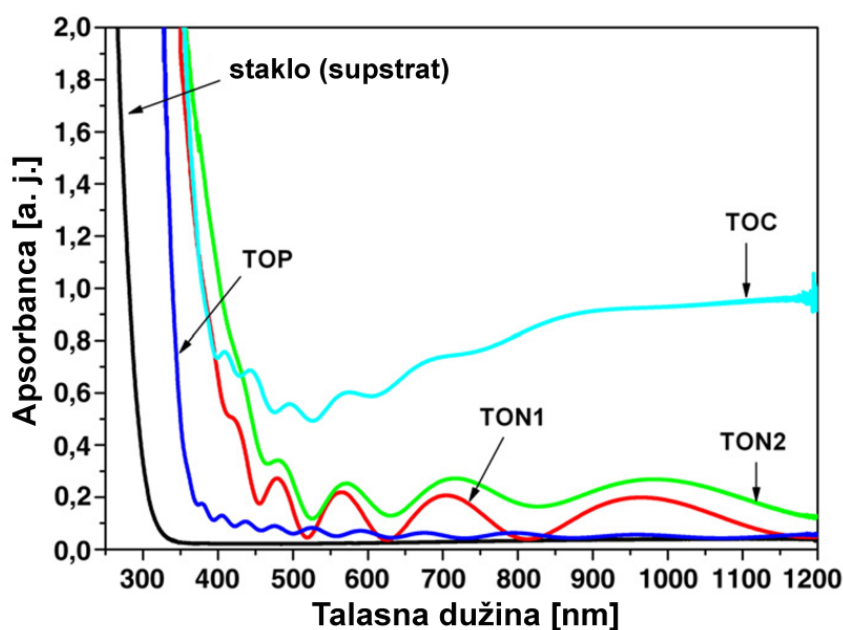
Tabela 8.1. Uslovi depozicije TiO_2 filmova ispitanih u fotoredukciji Cr(VI) jona.

Uzorak	Meta	Supstrat	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Pritisak [Pa]	Fluena [J cm^{-2}]	Rastojanje [cm]
TOP	TiO_2	Staklo	450	20 O_2	9	5
TON1	TiO_2	Staklo	450	$10[(1/2\text{O}_2)/(1/2\text{N}_2)]$	9	5
TON2	TiO_2	Staklo	450	20 N_2	9	5
TOC	TiO_2	Staklo	450	5 CH_4	9	5

8.3. Rezultati i diskusija

8.3.1. Optička merenja

Anjonsko dopiranje TiO_2 obično proširuje njegovu sposobnost apsorpcije ka vidljivom delu spektra.¹³⁹⁻¹⁴³ Apsorpcioni spektri filmova TiO_2 dopiranih azotom i ugljenikom su prikazani na Slici 8.1. Može se uočiti da apsorpciona granica za N- i C-dopirane TiO_2 filmove, ima crveni pomeraj na 450-480 nm od 360 nm, u slučaju nedopiranog titan(IV)-oksida. Filmovi TiO_2 nanese u atmosferi čistog azota (TON2 na Slici 8.1) pokazuju najveći pomak u vidljivu oblast (480 nm), verovatno zbog većeg dopiranja azotom. Apsorpciona granica za filmove nanete u smeši gasova azota i kiseonika (1:1= $\text{N}_2:\text{O}_2$) i CH_4 je takođe značajno pomerena do 450 nm.



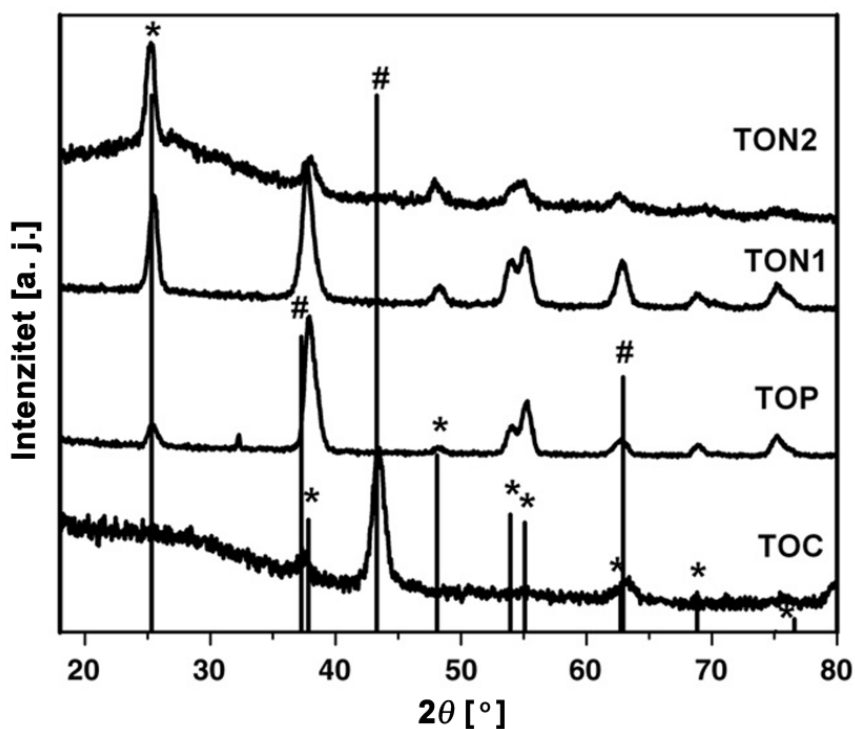
Slika 8.1. Apsorpcioni spektri TiO_2 filmova nanesenih u atmosferi kiseonika, azota, metana i 1:1 smeši azota i kiseonika.

Debljina filmova izračunata iz spektara optičke transmisije iznosila je (0,47 – 1) μm .¹⁴⁴ Dopirani filmovi TiO_2 su tanji, verovatno zbog smanjenja brzine depozicije usled sudaranja sa molekulima gasa. Alternativno objašnjenje bi se moglo odnositi na

suzbijanje rasta zrna, kao što je predložio Nakano i saradnici¹⁴⁵ u slučaju magnetron spaterovanjem dobijenih filmova TiO₂:N.

8.3.2. XRD analiza

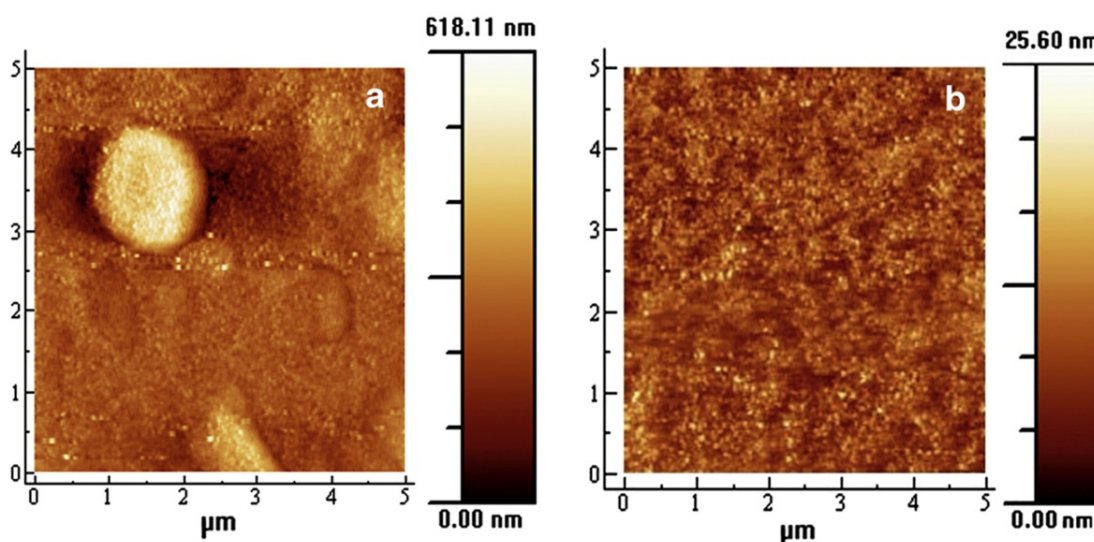
Najvažniji rezultat otkriven rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) (Slika 8.2), je jedinstveno prisustvo polikristalne anatas faze TiO₂ u filmovima nanetim u atmosferi O₂ (TOP), smeši N₂:O₂ (TON1) i N₂ (TON2). Osim toga, kod uzoraka TON1 i TOP prisutan je preferencijalni rast duž ravni <004> (PDF kartica JCPDS 21-1272). S druge strane, pikovi na 37,26°, 43,29° i 62,92° u difraktogramu TiO₂ filma nanetog u atmosferi CH₄ odgovaraju <111>, <002> i <202> ravnima TiO faze (PDF kartica JCPDS 89-5010). Nedostatak kiseonika u slučaju dobijanja filmova TON2 i TOC može dovesti do stvaranja kiseoničnih vakansija u rešetki TiO₂, što rezultuje manjom kristaliničnošću ovih filmova u poređenju sa filmovima koji su dobijeni u prisustvu kiseonika. U slučaju TOC, izgleda da C tu deluje redukciono, pa nastaju faze titan-oksida nižeg oksidacionog broja.



Slika 8.2. XRD dijagrami TiO₂ filmova nanosenih na 450 °C u atmosferi kiseonika, azota, metana, i smeši azota i kiseonika (- faza anatas a i # - TiO faza).*

8.3.3. AFM analiza

Ispitivanja mikroskopijom atomskih sila (AFM) su pokazala hrapave površine sa uočljivim česticama. Neke od tipičnih slika snimljenih za uzorke TOC i TON1 su prikazane na Slici 8.3. Srednja vrednost hrapavosti (RMS) za dobijene uzorke bila je u opsegu (9-22) nm, sa višim vrednostima kod TiO₂ filmova deponovanih u atmosferi bez kiseonika. Kod filmova dobijenih u atmosferi metana (TOC), ispitivanje AFM i optičkim mikroskopom, pokazalo je prisustvo većeg broja čestica, čije su dimenzije bile veće nego kod ostalih uzoraka.



Slika 8.3. Tipične AFM topografske slike (a) TOC i (b) TON1 uzoraka sa površinom skeniranja od 5 μm x 5 μm.

Ova površinska topologija pokazuje razvijenu aktivnu površinu za koju je dokazano da potpomaže povećanje fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih uzoraka.

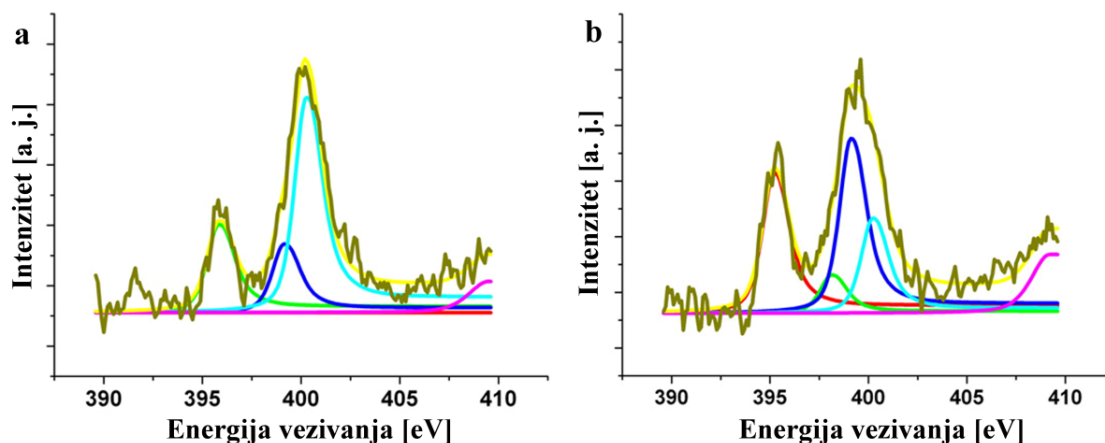
8.3.4. XPS analiza TiO₂ filmova nanetih u atmosferi azota

Metoda fotoelektronske spektroskopije X-zracima (XPS) je široko korišćena da bi se napravila razlika između različitih stanja azota, kada se inkorporiše u rešetku titan-oksida.

Na Slici 8.4, XPS spektri filmova titan(IV)-oksida nanetih u prisustvu smeše azot:kiseonik = 1:1 (TON1) i čistog azota (TON2) su prikazani u spektralnoj oblasti vezivnih energija (E_B) za N1s elektrone jezgra. Dekonvolucija signala omogućava identifikovanje skupa komponentata koje doprinose N1s spektru kod TON1 i TON2 filmova, što je odraz prisustva različitih stanja (položaja) azota u uzorcima.

Za TON1 film postoje tri komponente (slika 8.4 a) koje su pozicionirane na 395,8, 399,2 i 400,0 eV. U slučaju TON2 filma (slika 8.4 b), najbolje slaganje sa eksperimentalnom krivom je dobijeno sa četiri komponente koje su pozicionirane na 395,2, 398,1, 399,2 i 400,3 eV.

Treba napomenuti da je određivanje pikova visoke energije za N1s elektrone jezgra u XPS spektru nitriranih oksida još uvek predmet rasprave. Ipak je generalno prihvaćeno da je linija na $E_B = 395,2-395,8$ eV karakteristična za atomski β N, tj. azot koji supstituiše kiseonik u TiO₂ rešetki, sa formiranjem O-Ti-N veza (N_s).^{52,61,145-147} Prema Di Valentin-u i saradnicima,⁶¹ pikovi na višim E_B (~400 eV) su pripisani generičkom intersticijalnom mestu. Asahi i saradnici⁵² pripisuju tri pika u XPS spektru na $E_B = 402, 400$ i 396 eV kod TiO_{2-x}N_x filmova atomskim β N (396 eV) i molekulski hemisorbovanim γ N₂ (400 i 402 eV). Fang i saradnici¹⁴² prihvataju zaključak koji je izneo Asahi za TiO₂ prahove termički tretirane u atmosferi NH₃. Dong i saradnici¹⁴⁸ pripisuju N1s pikove na $E_B \sim 398$ eV, ~400 eV supstitucionalnom N u N-Ti-O strukturi, dok jedan na $E_B = 402,2$ eV intersticijalnom N (N_i) stanju kao π^* -karakter NO.



Slika 8.4. XPS pikovi azota N1s za filmove a) TON1 i b) TON2.

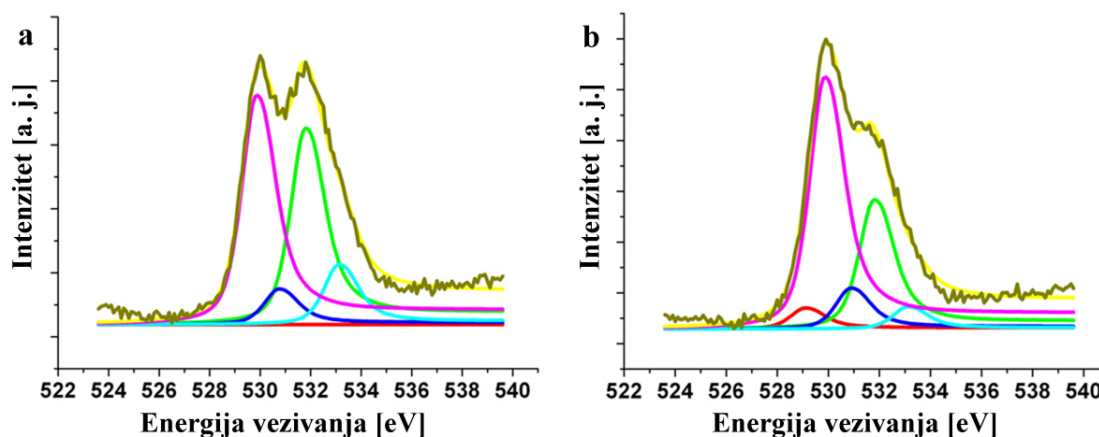
Pik na $E_B \sim 399,7$ eV za dobijene filmove može biti pripisan intersticijalnom N_i u drugačijem okruženju. Ova interpretacija je bazirana na primećenom rasporedu XPS linija N1s elektrona jezgra i novim rezultatima koje su dobili Somekawa i saradnici,¹⁴⁹ što sugeriše da pri niskom pritisku N_2 , azot je prisutan u atomskom stanju, koje će favorizovati njegovu atomsku inkorporaciju u čvrstu materiju. Pored toga, prisustvo neke količine azota kao konstituenta π^* -karaktera NO ne može biti isključeno. Sadržaj ovakvih vrsta je verovatno reflektovan linijom visoke energije u N1s XPS spektru filmova na $E_B \sim 400$ eV.

Poredeći slike 8.4 a i b, primećene su razlike intenziteta linija koje učestvuju u pikovima N1s elektrona jezgra. Povećanje intenziteta je vidljivo za linije supstitucionalnog N_s i intersticijalnog N_i u slučaju TON2 uzorka (slika 8.4 b). Pored toga, pojavljivanje linije na $E_B = 398,1$ eV, praćeno karakterističnim linijama u O1s i Ti2p spektru (slika 8.5 a i b), otkriva kompleksniju strukturu azota u TiO_2 filmovima nanešenim u atmosferi čistog N_2 .

U O1s spektru nakon procedure prilagođenja krive (slika 8.5 a i 8.5 b), identifikovane su četiri glavne komponente. To su $E_B = 529,8, 530,8, 531,8$ i $533,2$ eV, redom. Raspored linija je načinjen na osnovu izveštaja Dupina i saradnika,¹⁵⁰ koji su predstavili sistematske XPS studije površine oksida metala. Najintenzivnija linija na $E_B = 529,9$ eV odgovara „ O^{2-} “ jonima kristalne rešetke TiO_2 , $E_B = 530,8$ i $533,2$ eV odgovaraju kiseonikovim vrstama u površinskim hidroksilnim grupama OH^- i slabo adsorbovanim vrstama, redom, dok $E_B = 531,8$ eV odgovara kiseonikovim vrstama koje

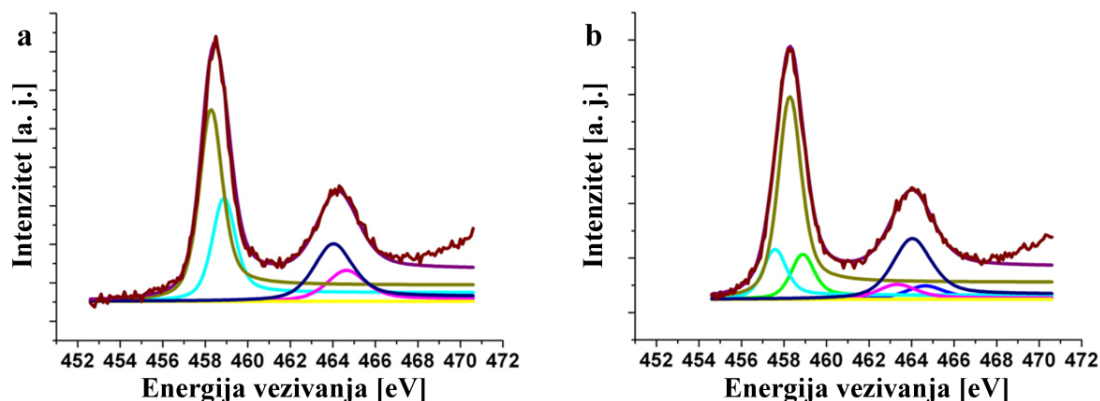
kompenzuju neke deficite u podpovršini TiO_2 . Ovi joni oksida su opisani kao „O⁻“ vrste sa nižom gustinom elektrona nego klasični „O²⁻“ joni. U suštini, ove vrste se mogu pojaviti kada je azot prisutan kao intersticijalni dopant u TiO_2 rešetki. Prema referenci (61), u atmosferi bogatoj kiseonikom, formiranje intersticijalnih vrsta azota postaje povoljno.

Takođe je vredna pomena linija niskog intenziteta na strani niske energije *O1s* skale energije vezivanja na $E_B = 529,0$ eV za TON2 film (slika 8.5 b). Povećanje gustine elektrona na „O²⁻“ mestima u okviru TiO_2 rešetke može objasniti formiranje N-Ti-O veza sa supstitucionalnim vrstama azota, formiranje vakansija kiseonika V_O i/ili delimičnu redukciju Ti^{4+} u Ti^{3+} .



Slika 8.5. XPS pikovi kiseonika *O1s* za tanke filmove a) TON1 i b) TON2.

Ova pretpostavka je dalje podržana pojavljivanjem dodatne komponente na $E_B = 457,5$ eV u $\text{Ti}2p$ XPS spektru TON2 filma (slika 8.6 b). Ovo može biti pripisano bilo atomima Ti u N-Ti-O vezama ili Ti vrstama koje su u interakciji sa vakansijama kiseonika V_O , čije formiranje je veoma favorizovano u atmosferama siromašnim kiseonikom.^{61,145} Chambers i saradnici¹⁵¹ pripisali su sličan pik u XPS $\text{Ti}2p$ spektru pri $E_B = 457,8$ eV vezi Ti sa 5 O ligandima i 1 NO ligandom, za strukturno gotovo savršene kristalne $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ filmove rutila, sintetizovane korišćenjem plazmom potpomognutog epitaksijalnog rasta molekularnim snopom.



Slika 8.6. XPS pikovi titana $Ti2p$ za tanke filmove a) TON1 i b) TON2.

Pozicija dve glavne linije $Ti2p_{3/2}$ komponente na $E_B = 458,2$ i $458,9$ eV je identična onoj u XPS spektru nedopiranog TiO_2 filma. Ove linije su pripisane $Ti(IV)$ vrstama kristalne rešetke u okruženju dva tipa kiseonikovih vrsta koje doprinose $O1s$ XPS spektru ispitivanih filmova.

8.3.5. Merenja fotokatalitičke aktivnosti

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 filmova sintetizovanih metodom pulsne laserske depozicije (PLD) je ispitivana tokom fotoredukcije toksičnih $Cr(VI)$ jona u $Cr(III)$, u vodenom medijumu, ozračivanjem vidljivom ili UV svetlošću. Kao skupljač fotogenerisanih šupljina u sistemu, korišćena je so dinatrijum-etilendiamintetrasirćetna kiselina (Na_2EDTA).

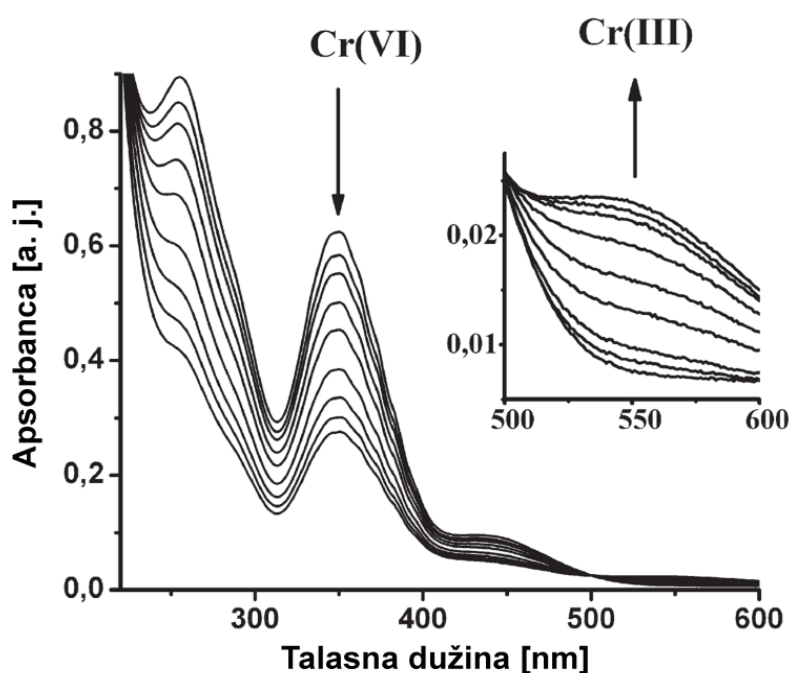
Fotokatalitička redukcija dihromat jona u kiseloj sredini je komplikovan trostepeni proces, koji se obično opisuje jednačinom:^{152,153}



Tipičan spektar apsorpcije rastvora kalijum-dihromata tokom zračenja u prisustvu pripremljenih fotokatalizatora i blanko rastvora je prikazan na slici 8.7.

Uočena je linearna promena koncentracije jona dihromata u rastvoru tokom zračenja, što ukazuje na kinetiku nultog reda. Konstante brzine reakcije izvedene iz nagiba linearne zavisnosti koncentracije $c_{\text{Cr(VI)}}$ u odnosu na vreme t su prikazane u tabeli 8.2. Sintetizovani filmovi na bazi TiO_2 igraju ulogu efikasnih fotokatalizatora u fotoredukciji Cr(VI) jona, budući da su vrednosti konstanti brzine za jedan red veličine veće nego u slepoj probi.

Uzorak TON2 je pokazao najvišu fotokatalitičku aktivnost primenom vidljivog zračenja, dok su TOC i TOP pokazali najbolju reaktivnost u prisustvu UV svetlosti. Apsorpciona ivica za TON2 uzorak je pokazala najviši crveni pomak (slika 8.1), što ukazuje na viši stepen dopiranja azota u TiO_2 rešetku, kao što je potvrđeno XPS ispitivanjima (slika 8.4 b). Može se pretpostaviti da fotokatalitička aktivnost azotom dopiranih TiO_2 filmova zavisi od stepena inkorporacije azota u TiO_2 rešetku i apsorpcije vidljive svetlosti.^{145,148}



Slika 8.7. Karakteristične promene u apsorpcionom spektru rastvora koji sadrže $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i Na_2EDTA tokom ozračivanja vidljivom/UV svetlošću u prisustvu fotokatalizatora – PLD nanesenih filmova na bazi TiO_2 .

TOP i TOC filmovi takođe demonstriraju dobru fotoaktivnost primenom vidljivog zračenja. Može se pretpostaviti da je ovo povezano sa generisanjem defekata u

zabranjenoj zoni TiO₂, koji imaju ulogu u formiranju i prenosu nosilaca naelektrisanja. Ova pretpostavka je podržana XRD rezultatima koji su dobijeni za TiO₂ filmove pripremljene u atmosferi metana, i koji ukazuju na formiranje nestehiometrijskih jedinjenja.

Fotokatalitička aktivnost TOP i TOC filmova u prisustvu UV svetlosti je povećana nekoliko puta u poređenju sa vidljivom svetlosti. Ovo je očekivani rezultat, budući da se više nosilaca naelektrisanja formira tokom zračenja sa svetlošću čija se energija poklapa ili premašuju energiju zabranjene zone ovih filmova. Sa druge strane TON1 i TON2 filmovi pokazuju lošu aktivnost koja je čak niža nego za blanko uzorak. Ova činjenica je obično u literaturi pripisivana formiranju nivoa azota u zabranjenoj zoni TiO₂, koji igra ulogu centara rekombinacije za nosioce naelektrisanja u prisustvu UV svetlosti.¹⁵⁴

Tabela 8.2. Konstante brzina reakcije fotokatalitičke redukcije Cr(VI) jona u prisustvu PLD nanesenih filmova na bazi TiO₂, pod osvetljenjem vidljivom i UV svetlošću.

Uzorak	Vidljiva svetlost	UV svetlost
	<i>k</i> , konstanta reakcije nultog reda, mol L ⁻¹ min ⁻¹	
TON1	1,17 · 10 ⁻³	1,30 · 10 ⁻³
TON2	3,45 · 10 ⁻³	1,26 · 10 ⁻³
TOP	1,14 · 10 ⁻³	3,37 · 10 ⁻³
TOC	1,22 · 10 ⁻³	3,97 · 10 ⁻³
Slepa proba	2,23 · 10 ⁻⁴	1,32 · 10 ⁻³

8.4. Zaključak

Kristalni TiO₂ tanki filmovi su sintetizovani pulsnom laserskom depozicijom u atmosferi kiseonika, azota, metana i mešavini azota i kiseonika. Jedinstveno prisustvo anatas faze je potvrđeno u uzorcima koji su nanešeni u O₂, mešavini N₂ sa O₂ i čistom N₂. Značajan rezultat je bila inkorporacija azota u rešetku TiO₂, kao što je potvrđeno XPS analizama. Istraživanje je dokazalo pozitivan uticaj anjonskog dopiranja TiO₂ na aktivnost u fotoredukciji toksičnih Cr(VI) jona u Cr (III), u vodenom medijumu, primenom vidljivog zračenja. Svi uzorci pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost pri izlaganju vidljivoj svetlosti. Najbolja fotoaktivnost pod vidljivom svetlošću je dobijena za filmove nanešene u čistom azotu, i bila je više od jednog reda veličine veća nego za blanko uzorak. Ovaj učinak je povezan sa najvišim crvenim pomakom (480 nm) apsorpcione granice i većom inkorporacijom azota nego što je karakteristično za ove filmove. Sasvim drugačiji trend je primećen u slučaju UV zračenja, gde su značajni rezultati postignuti za filmove nanesene u čistom kiseoniku ili metanu, dok je fotoativnost filmova nanešenih u azotu bila niža u poređenju sa slepom probom.

9. Sinteza TiO₂/MWCNT fotokatalizatora: uticaj oksidacije i amino-funkcionalizacije MWCNT na fotokatalitičku aktivnost nanokompozita

U ovom poglavlju opisano je dobijanje nanostrukturnih fotokatalizatora TiO₂/modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi, hidrolizom Ti(iso-OC₃H₇)₄, čime je obezbeđeno hemijsko vezivanje anatas TiO₂ nanočestica na oksidovanim- ili amino-funkcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima (multi-wall carbon nanotubes-MWCNT). Utvrđeno je da proces funkcionalizacije MWCNT i depozicije TiO₂ utiče na fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozita. Fazni sastav, veličina kristalita i strukturne i površinske osobine dobijenih TiO₂/modifikovane-MWCNT nanokompozita analizirani su iz XRD, FEG-SEM, TEM/HRTEM i FTIR podataka, kao i adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota. U fotokatalitičkom ispitivanju, katalizator TiO₂/oksidovane MWCNT je pokazao najveću, a TiO₂/amino-funkcionalizovane MWCNT nešto manju brzinu degradacije, što ukazuje da je povećanje fotokatalize podržano efikasnijim elektron-transfer osobinama kiseoničnih- u odnosu na amino-funkcionalne grupe, koje podstiču efikasan prenos naelektrisanja i razdvajanje fotogenerisanih parova elektron-šupljina.

9.1. Uvod¹⁵⁵

U poslednje četiri decenije veliki napor je uložen u istraživanja vezana za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ i njegovu moguću praktičnu primenu. Generalno, da bi se obezbedila velika fotokatalitička aktivnost, neophodno je sintetisati TiO₂ koji pored velike specifične površine, kristaliničnosti i poroznosti poseduje izuzetnu sposobnost za efikasnije razdvajanje fotogenerisanih nosioca naelektrisanja, tj., suzbijanje rekombinacije elektron-šupljina.^{18,41,78,125,128}

Poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 postignuto je sintezom kompozitnih materijala baziranih na kombinaciji titan(IV)-oksida i funkcionalizovanih nanostrukturnih ugljeničnih materijala. Pri tome je posebna pažnja usmerena ka ugljeničnim nanocevima (CNT) zbog njihove hemijske stabilnosti, jedinstvene strukture, izuzetnih elektron-transfer, adsorpcionih, mehaničkih i toplotnih osobina. Na ovaj način, CNT kao nosači fotokatalizatora, pospešuju razdvajanje i migraciju fotogenerisanih nosioca naelektrisanja elektron/šupljina, dovodeći do stvaranja viška šupljina u valentnoj zoni TiO_2 , dok se ekscitovani elektroni kreću iz provodne zone TiO_2 ka elektron-akceptirajućoj površini ugljeničnih nanocevi. Pored toga, kako CNT poseduju relativno veliku specifičnu površinu dolazi i do povećanja broja aktivnih mesta za adsorpciju na površini nanokompozitnog TiO_2/CNT fotokatalizatora. Prema tome, ugljenične nanocevi u kompozitu sa TiO_2 , imaju dvostruki efekat na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti: (i) smanjuju rekombinaciju fotogenerisanih nosioca naelektrisanja elektron/šupljina, pospešujući njihovo razdvajanje i (ii) povećavaju specifičnu površinu, tj. broj aktivnih mesta za adsorpciju zagađujućih materija, koje treba fotokatalitički razgraditi.^{78,79,156}

Međutim, primena CNT je u velikoj meri otežana njihovom lošom disperzijom u rastvaračima usled jakih interakcija između nanocevi, koje mogu dovesti do formiranja velikih agregata. Funkcionalizacija CNT se pokazala kao efikasan metod za prevazilaženje ograničene disperzibilnosti, reaktivnosti u odnosu na različite agense za modifikaciju kao i u obezbeđivanju homogene distribucije u različitim medijima. Jedan od najčešćih metoda funkcionalizacije predstavlja oksidativni tretman ugljeničnih nanocevi. Oksidativnim tretmanom, CNT se skraćuju, krajevi im se otvaraju i dolazi do neravnomernog uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini, čime se menjaju njihova površinska svojstva i obezbeđuju brojna mesta za vezivanje TiO_2 .¹⁵⁷ Zatim, obično sledi neka od kovalentnih ili ne-kovalentnih metoda modifikacije ugljeničnih nanocevi. Kovalentna modifikacija bočnog zida CNTs je detaljno opisana u nekoliko preglednih radova.^{158,159} U principu, glavni pristupi obuhvataju: (i) amidaciju ili esterifikaciju karboksilovanih CNT i (ii) direktno kovalentno vezivanje funkcionalnih grupa za bočni zid netretiranih CNT. Među njima, amino-funkcionalizovane CNT imaju veliku reaktivnost i mogu reagovati sa mnogo funkcionalnih grupa (više različitih hemikalija), kao što su različiti prekursori titana.¹⁶⁰ Uvođenje funkcionalnih grupa

izaziva promene u fizičkim i elektronskim osobinama ugljeničnih nanocevi, obezbeđujući suštinski preduslov za poboljšanje kontakta između TiO_2 i CNT, tj., fotokatalitičkih performansi dobijenih hibridnih materijala.^{78,79,160-162}

Elektronske osobine MWCNT zavise od njihove strukture i kovalentne funkcionalizacije, a koje sa druge strane imaju uticaj na njihove poluprovodničke i provodne karakteristike. Uprkos teorijskoj pretpostavci da se elektronski transport može odigravati i kroz spoljni i unutrašnji omotač višeslojnih ugljeničnih nanocevi, utvrđeno je da se elektronski transport na niskim energijama uglavnom odigrava kroz spoljnu površinu (omotač) MWCNT. Poboljšane elektronske osobine su veoma poželjne u proizvodnji superkondenzatora, fotonaponskih sistema, nanoelektronskih uređaja, tranzistora, visokofrekventne elektronike, medija za skladištenje podataka itd.^{160,161}

Uporednim ispitivanjem elektrohemijskih karakteristika oksidovanih (o-MWCNT) i etilendiaminom modifikovanih MWCNT, cikličnom voltametrijom i merenjem elektrohemijske impedansne spektroskopije, potvrđeno je da je prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa odgovorno za brz transfer elektrona na površini o-MWCNT. Amino modifikacija o-MWCNT, preko kiseoničnih grupa, dovela je do blagog smanjenja provodnosti sloja, odnosno prenosa naelektrisanja, tj., smanjenja brzine prenosa elektrona između MWCNT i vrsta u rastvoru, kao i prividne kapacitivnosti.^{163,164}

Sinteza visoko efikasnog fotokatalizatora zahteva dizajniranje takvog procesa koji bi obezbedio MWCNT sa površinskim funkcionalnim grupama koje poseduju veliki afinitet i specifičnost za površinsko vezivanje TiO_2 . Imajući ovo u vidu, izvršena je sinteza kompozita TiO_2 /modifikovane MWCNT, pri različitim odnosima MWCNT/Ti(IV)-izopropoksid, a u cilju proučavanja uticaja metode funkcionalizacije na kristaliničnost, morfologiju i fotokatalitičku aktivnost u foto-aktiviranoj reakciji degradacije tekstilne boje C.I. Reactive Orange 16 (Slika 9.1), koja ima štetan uticaj kada se ispušta bez prethodnog tretmana u životnu sredinu.

9.2. Materijali i metode

9.2.1. Priprema fotokatalizatora

MWCNT (95+ %, Aldrich), dobijene metodom hemijske depozicije iz parne faze, korišćene su bez prethodnog prečišćavanja. Titan(IV)-izopropoksid (98 %, Ti(*iso*-OC₃H₇)₄, Aldrich), izopropanol, apsolutni etanol i etilendiamin (EDA, 99 %, Fluka), 1,4-fenilendiamin (PDA, 99 %, Fluka), *N,N*-di-izopropiletilamin (DIEA, 99 %, Sigma), *O*-(7-azabenzotriazol-1-il)-*N,N,N',N'*-tetra-metiluronijum-heksafluorofosfat (*N*-HATU, 98 %, Fluka), koncentrovana sumporna (H₂SO₄, 98 %, Fluka) i azotna kiselina (HNO₃, 99 %, Fluka) i metanol (Fluka, *p.a.*) su korišćeni kao što su dobijeni od proizvođača. Za ispiranje uzoraka i pripremu rastvora korišćena je dejonizovana voda (DIW; Milipore - SAD, otpornosti 18 MΩ cm). Dimetilformamid (DMF, 99,8 %, Fluka) je prečišćen i osušen kako bi se uklonili tragovi nečistoća i vode.^{163,165}

9.2.2. Oksidacija MWCNT

Netretirane MWCNT (480 mg) su dispergovane u 520 cm³ (3:1 v/v) smeše koncentrovanih kiselina: H₂SO₄ i HNO₃, redom, i zatim tretirane u ultrazvučnom kupatilu 3 h na 40 °C. Nakon hlađenja do sobne temperature, disperzija oksidovanih MWCNT (o-MWCNT) je ukapana u 1300 cm³ hladne dejonizovane vode i potom filtrirana pod vakuumom kroz 0,05 μm poli(tetrafluoroetilen) (PTFE) membranski filter. Filtrant je ispiran dejonizovanom vodom do neutralnog pH. Nakon toga, uzorak je sušen u vakuum sušnici 8 sati na 80 °C.¹⁶⁵

9.2.3. Funkcionalizacija o-MWCNT aminima

o-MWCNT (160 mg) su dispergovane u 95 cm³ tečnog amina (EDA) u toku 10 minuta. Zatim je dodat kuplujući agens *N*-HATU (12,8 mg) i disperzija je ultrazvučno tretirana 4 h na 40 °C.¹⁶⁵ U slučaju čvrstog amina (PDA), pripremljena je smeša: 160 mg o-MWCNT, 12,8 mg *N*-HATU, 16 µl DIEA (molarni odnos: *N*-HATU:DIEA = 1:3) i 4,8 cm³ anhidrovanog DMF u cilju aktivacije karboksilnih grupa pomoću DIEA.¹⁶³ Nakon 15 minuta aktivacije, u smešu je dodat čvrst amin rastvoren u anhidrovanom DMF-u (32 g PDA/160 cm³ DMF) i zatim je reakciona smeša ultrazvučno tretirana na 40 °C, u toku 4 h. U proizvod je dodato 480 cm³ metanola, profiltriran je pod vakuumom (0,05 µm PTFE membranski filter) uz intenzivno ispiranje viškom metanola. Amino-funkcionalizovane MWCNT (EDA: e-MWCNT i PDA: p-MWCNT) su osušene u vakuum sušnici na 60 °C (8 h) i potom čuvane u eksikatoru.

9.2.4. Sinteza TiO₂/MWCNT nanokompozita

U trogri balon (50 cm³) opremljen kondenzatorom i termometrom, dodato je 13,6 cm³ izopropanola, 160 mg o-MWCNT i 2, 3, 4, 5, 6 ili 8 cm³ Ti(*iso*-OC₃H₇)₄, uz mešanje magnetnom mešalicom. Reakciona smeša je tretirana na 80 °C na uljanom kupatilu, tokom 7 h, uz umereno mešanje (150 obrt. min⁻¹). Zatim je uklonjeno uljano kupatilo i nastavljeno sa mešanjem reakcione smeše 60 minuta, do uspostavljanja sobne temperature. Nakon završetka reakcije, dobijena sivo/crna TiO₂/o-MWCNT disperzija je profiltrirana pod vakuumom (0,05 µm PTFE membranski filter) i isprana sa dosta dejonizovane vode. Tako dobijeni proizvod je sušen 24 h na 70 °C, zatim samleven u fini prah i kalcinisan na 400 °C, tokom 2 h. Fotokatalizatori: TiO₂/n-(netretirane), TiO₂/e- i TiO₂/p-MWCNT su pripremljeni (sintetisani) korišćenjem optimalnog odnosa dobijenog pri sintezi TiO₂/o-MWCNT fotokatalizatora. Dodatno, čist TiO₂ (TiO₂-blank) je pripremljen na isti način, ali u odsustvu MWCNT, i korišćen je u uporednom ispitivanju fotokatalitičke efikasnosti sintetisanih katalizatora.

9.3. Karakterizacija

Teksturalne karakteristike (specifična površina i zapremina pora) dobijenih uzoraka su određene korišćenjem uređaja ASAP 2020 (Micromeritics, SAD). Pre analize, uzorci su degazirani u vakuumu, 5 sati na temperaturi od 110 °C. Zatim je na tako oslobođenoj površini, na temperaturi tečnog azota, sorbovan azot čistoće 99,999 %.

Rentgenska difrakcija (XRD) je urađena pomoću BRUKER D8 ADVANCE sa Vario 1 fokusirajućim primarnim monohromatorom ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ zračenje, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Veličina kristalita anatas TiO_2 , D , određena je na osnovu Scherrer-ove jednačine:

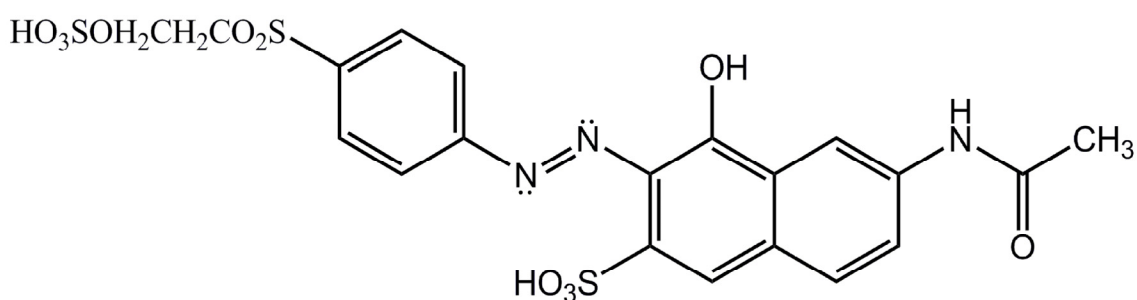
$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (39)$$

gde je λ talasna dužina zračenja ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), K je Scherrer-ova konstanta ($K = 0,9$), θ je ugao karakterističnog difrakcionog pika ($\theta = 12,65^\circ$) i β je širina pika na polovini maksimuma za anatas (101) ravan (u radijanima). Skenirajuća elektronska mikroskopija (FEG-SEM) je rađena na elektronskom mikroskopu TESCAN MIRA3 XMU. Konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija (CTEM) je izvršena pomoću AEM JEOL 200CX mikroskopa na 200 kV, a visokorezuluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) korišćenjem TEAM0.5 aberaciono korigovanog elektronskog mikroskopa na 80 kV, ispod praga oštećenja (*knock-on damage*) ugljeničnih nanocevi (CNT).¹⁶⁶ Atomski sastav dobijenih materijala je određen korišćenjem spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS) u skenirajućem transmisionom elektronskom (STEM) modu. Boehm-ov metod¹⁶⁷ je primenjen za određivanje vrste i količine funkcionalnih grupa prisutnih na površini oksidovanih i amino-funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT).

Infracrveni spektri sa Furijevom transformacijom (FTIR) sintetisanih fotokatalizatora su snimljeni u transmisionom modu, pri vrednosti talasnog broja između 400 i 4000 cm^{-1} , korišćenjem BOMEM (Hartmann&Braun) spektrofotometra. Svi uzorci su pripremljeni KBr metodom tako što su pažljivo usitnjeni i izmešani sa kalijum-bromidom pri odnosu (Uzorak:KBr = 1:100), i dobijena smeša je hidraulički ispresovana u formu providne pločice oblika diska.

9.4. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička razgradnja tekstilne boje C.I. Reactive Orange 16 (CI RO 16, Bezema) (Slika 9.1) praćena je smanjenjem apsorbanace vodenog rastvora boje u prisustvu sintetisanog ili komercijalnog P25 fotokatalizatora. U fotoreaktor (od Pyrex[®] stakla) sa vodenim hlađenjem, na konstantnoj temperaturi (293 K), dodato je 25,0 cm³ vodenog rastvora boje (50 mg dm⁻³) i 50 mg fotokatalizatora. Disperzija je prvo mešana 30 minuta u mraku radi uspostavljanja adsorpciono/desorpcione ravnoteže a zatim je ozračivana UV-A svetlošću korišćenjem lampe Philips - 125 W, sa intenzitetom zračenja od 12,7 mW cm⁻². U određenim vremenskim intervalima su uzimani uzorci (3,0 cm³) i odvajani od katalizatora filtracijom kroz 0,2 μm poli(viniliden fluorid) (PVDF) špric filter (Whatman), a zatim korišćeni za određivanje promene koncentracije boje sa vremenom pomoću UV-Vis spektrofotometra (Shimadzu UV-1800). Intenzitet svetlosnog zračenja je meren korišćenjem UVX Digital Intensity Meter (Cole-Parmer, USA; Model: 97-0015-02(UVX)) i 365 nm senzora (97-0016-02(UVX36)). Postojanost sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora je proverena u pet uzastopnih ciklusa. Posle svakog ciklusa, katalizator je odvojen centrifugiranjem, ispran sa dosta dejonizovane vode i osušen na 80 °C, a potom upotrebljen u sledećem ciklusu fotokatalitičke degradacije.



Slika 9.1. Struktura C.I. Reactive Orange 16.

9.5. Rezultati i diskusija

Nanokompozitni fotokatalizatori su pripremljeni dvostepenim postupkom, funkcionalizacijom MWCNT (konsekutivni proces oksidacije i amino modifikacije) i precipitacijom TiO_2 , obezbeđujući hemijsko vezivanje TiO_2 nanočestica na MWCNT kao nosaču. Za kristalizaciju istaloženog $\text{Ti}(\text{OH})_4$, primenjen je niskotemperaturni tretman u atmosferi vazduha, a u cilju sprečavanja razgradnje nanocevi kao nosača i fazne transformacije anatasa u rutil.

Na osnovu rezultata fotokatalitičkih ispitivanja sintetisanih nanokompozita, najveća aktivnost je dobijena za $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$. Optimalni odnos dobijen pri sintezi $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$ je takođe primenjen u pripremi svih ostalih nanokompozita (160 mg MWCNT, 13,6 cm^3 izopropanola i 4 cm^3 $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$: $[\text{MWCNTs}]_{\text{mas.konc.}} = 12,9$ mas. %). Veća količina MWCNT dovodi do povećanog zaklanjanja aktivnih fotokatalitičkih mesta, kao i do povećane apsorpcije i rasejavanja fotona, što rezultuje smanjenjem fotokatalitičke aktivnosti.

9.5.1. Boehm analiza

U cilju optimizacije svojstava površine ugljeničnih nanocevi u nanokompozitu, odnosno transfera naelektrisanja na međupovršini nanomaterijala, bilo je neophodno da se ispita uticaj uvođenja različitih tipova funkcionalnih grupa na fotokatalitičku aktivnost. Različiti postupci funkcionalizacije netretiranih MWCNT (n-MWCNT) izazivaju uvođenje različitih vrsta i količina, kao i različitu raspodelu funkcionalnih grupa, koje značajno doprinose tipu i jačini hemijskih veza TiO_2 na površini CNT i time na efikasnost transfera naelektrisanja kroz međupovršinu $\text{TiO}_2/\text{modifikovane MWCNT}$. Oksidativni tretman MWCNT izaziva degradaciju grafitne strukture, uglavnom na krajevima nanocevi i otvaranje grafitnih ravni, stvarajući defektna mesta na bočnim zidovima čime se uvode kiseonične funkcionalne grupe. Hemijskom oksidacijom (koncentrovanim kiselinama) netretiranih MWCNT dolazi do značajnog povećanja količine karboksilnih (faktor povećanja = $0,87 / 0,07 = 12,4$), laktonskih (6,4) i fenolnih

grupa (6,0), kao i ukupnih kiselih (7.1) i baznih mesta (2.2) (Tabela 9.1). Takođe, na osnovu odnosa ukupnih kiselih i ukupnih baznih mesta, može se zaključiti da površina netretiranih i oksidovanih MWCNT poseduje kiselna svojstva. Naknadna reakcija sa EDA ili PDA uvodi amino-funkcionalne grupe koje su kvantifikovane rezultatima Boehm titracije (Tabela 9.1). Pri tome, tretman sa EDA dovodi do većeg smanjenja količine kiseoničnih funkcionalnih grupa (karboksilnih i laktonskih) u odnosu na tretman sa PDA, što ukazuje na veću reaktivnost alifatičnih u odnosu na aromatične amine. Takođe, amino-funkcionalizacijom o-MWCNT značajno se povećava baznost površine e-MWCNT i p-MWCNT. Generalno, primenjen je blag i efikasan kuplujući metod za amino funkcionalizaciju koji obezbeđuje visok stepen transformacije karboksilnih u amidne grupe, koje sadrže slobodne terminalne amino grupe.

Tabela 9.1. Rezultati Boehm-ove titracije^a za netretirane i funkcionalizovane MWCNT.

	Karboksilne grupe	Laktonske grupe	Fenolne grupe	Ukupna kiselna mesta	Ukupna bazna mesta
MWCNT (raw-MWCNT)	0,07	0,28	0,24	0,58	0,19
o-MWCNT	0,87	1,78	1,43	4,09	0,42
e-MWCNT	0,15	1,24	1,83	3,22	1,15
p-MWCNT	0,18	1,32	1,70	3,15	1,04

^a u mmol g⁻¹

9.5.2. Teksturalna analiza

Specifična površina (S_p) i zapremina pora (V_p) netretiranih, oksidisanih i amino-funkcionalizovanih vešeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT), kao i sintetisanih nanokompozita i čistog TiO_2 dati su u Tabeli 9.2. Na osnovu podataka može se uočiti da najveću specifičnu površinu, S_p , imaju netretirane (sirove) MWCNT, dok se vrednost značajno smanjila u sličaju o-MWCNT. Do smanjenja specifične površine i zapremine pora dolazi zbog manjeg slobodnog prostora između o-MWCNT¹⁶⁸ i uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa,¹⁵⁷ što doprinosi smanjenju efikasne površine MWCNT. Modifikacija o-MWCNT sa EDA i PDA dovodi do povećanja i S_p i V_p . Ovo se može objasniti međučestičnim odbijanjem između e-MWCNT i p-MWCNT, čime se formiraju manji agregati MWCNT i/ili smanjenjem agregata e-MWCNT i p-MWCNT usled dodatnog ultrazvučnog tretmana, koji se primenjuje tokom amino-funkcionalizacije.¹⁶⁵ Dodatno, vrednost specifične površine i zapremine pora čistog TiO_2 je mala (Tabela 9.2), što je dodatni dokaz da precipitacija TiO_2 dovodi do smanjenja i S_p i V_p svih nanokompozita.

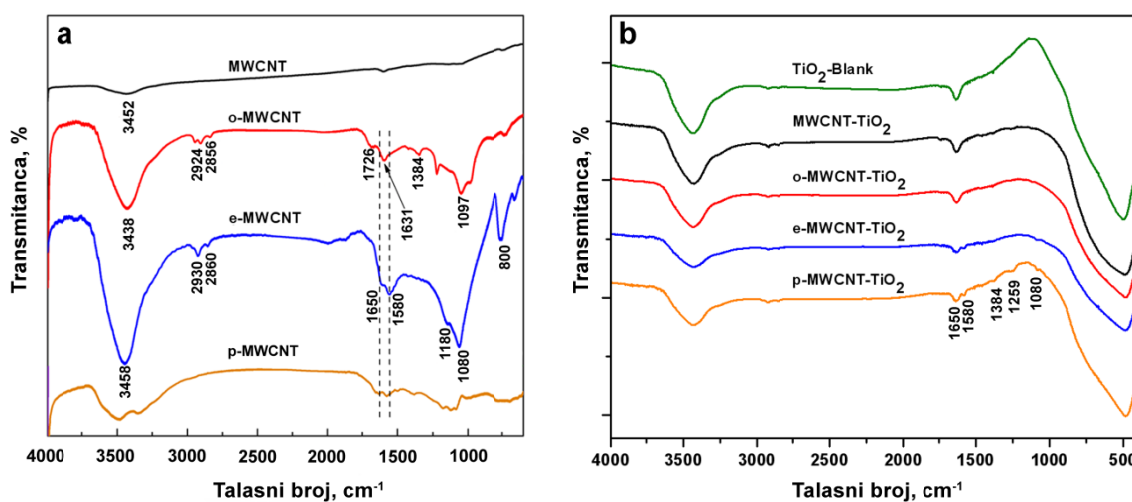
Tabela 9.2. Specifična površina (S_p) i zapremina pora (V_p) netretiranih (sirovih)-, o-, e-, i p-MWCNT, kao i sintetisanih nanokompozit, čistog TiO_2 i P25.

Uzorak	$S_p, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
TiO_2	17,44	0,048
MWCNT (raw-MWCNT) ^b	187,58	0,755
o-MWCNT ^b	78,49	0,328
e-MWCNT ^b	101,24	0,538
p-MWCNT	108,42	0,581
$\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$	66,25	0,081
$\text{TiO}_2/\text{e-MWCNT}$	59,15	0,072
$\text{TiO}_2/\text{p-MWCNT}$	57,02	0,069
P25 ^c	45,70	0,177

^b ref.¹⁶⁵; ^c ref.¹⁶⁹

9.5.3. FTIR analiza

Analiza FTIR spektara ispitivanih uzoraka se pokazala kao korisno sredstvo za dobijanje informacija o interakciji MWCNT kao nosača i deponovanog TiO_2 fotoaktivnog materijala (Slika 9.2). FTIR analiza sintetisanih nanokompozita je izvršena u cilju kvalitativne procene prisustva rezidualnih funkcionalnih grupa nakon precipitacije TiO_2 . Razlike u FTIR spektrima modifikovanih MWCNT i nanokompozitnih materijala analizirane su na osnovu razlike u intenzitetu pikova, njihovom pomeranju i pojavljivanju ili nestajanju, što je pokazatelj stepena interakcije funkcionalnih grupa i istaloženog TiO_2 (depozita). Promene u interakciji grupa rezultiraju u promeni jačine veza, što dovodi do promene vibracionih frekvencija, tj., promene u vrednostima talasnih dužina. Pomeranje traka (veza) ka višim ili nižim frekvencijama ukazuje na slabljenje ili jačanje veze.



Slika 9.2. FTIR spektri sirovih (netretiranih)-, o-, e- i p-MWCNT (a); i sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora (b).

FTIR spektri netretiranih (sirovih) i modifikovanih MWCNT (Slika 9.2. a) pokazuju hemijsku oksidaciju sirovih MWCNT i pojavljivanje kovalentno vezanih amina putem amidne veze. Tretman kiselinama dovodi do uvođenja karboksilnih grupa na spoljnoj površinu MWCNT, usled oksidacije, na šta ukazuje prisustvo karakterističnih pikova na ≈ 3438 i ≈ 1726 cm^{-1} , koji potiču od vibracija istezanja hidroksilne $\nu(\text{OH})$ i karbonilne $\nu(\text{C}=\text{O})$ grupe (u karboksilnoj grupi - COOH), redom.

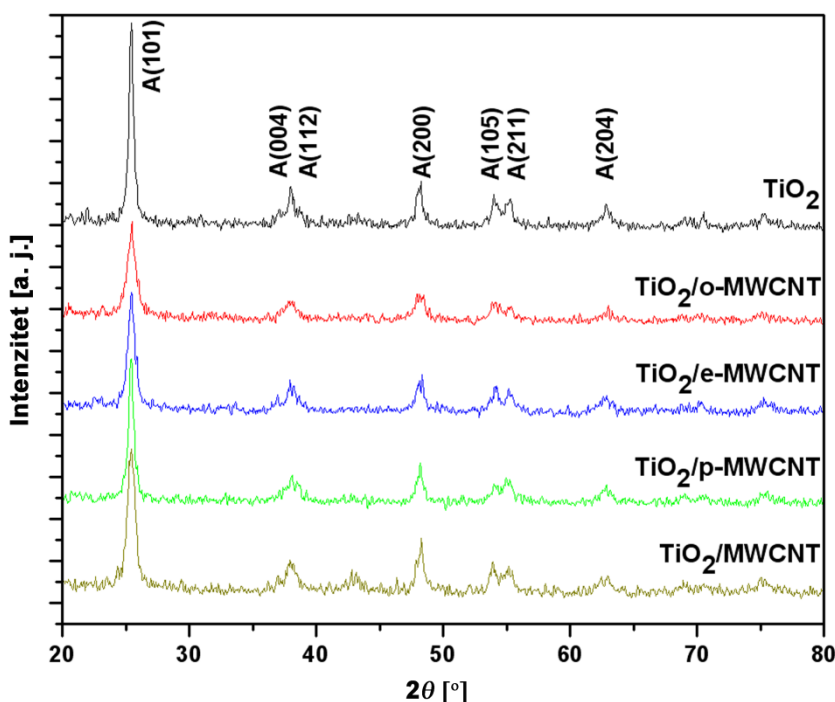
Pik na $\approx 1348 \text{ cm}^{-1}$ se može pripisati sulfatnim grupama $\nu(\text{OSO}_3\text{H})$ i $\delta(\text{OH})$ vibraciji savijanja karboksilne grupe. Dalja potvrda uspešne oksidacije je pojava asimetričnih i simetričnih vibracija istezanja metilenske grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, na ≈ 2924 i 2856 cm^{-1} , redom. Takođe, pik na $\approx 1097 \text{ cm}^{-1}$ može se pripisati vibracijama istezanja $\nu(\text{C-O})$ (Slika 9.2. a; o-MWCNT).^{163,165,170} Sa FTIR spektara amino-funkcionalizovanih MWCNT (Slika 9.2. a; e- i p-MWCNT) može se uočiti odsustvo trake na $\approx 1726 \text{ cm}^{-1}$ i istovremena pojava trake na $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje vibracijama istezanja karbonilne grupe (C=O) u amidnoj grupi. Takođe, uočavaju se i nove trake na ≈ 1580 i $\approx 1180 \text{ cm}^{-1}$, koje odgovaraju N-H u ravni i C-N vibracijama istezanja, redom. Pored toga, pikovi na $\approx 3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ se mogu pripisati $\nu(\text{NH}_2)$ vibracijama istezanja amino grupa. Traka na $\approx 1080 \text{ cm}^{-1}$ potiče od C-N vibracija istezanja, dok se NH_2 deformacione vibracije savijanja van ravni pojavljuju na $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$.^{163,165,171}

FTIR spektri sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora prikazani su na Slici 9.2. b. Trake uočene na $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ i $\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ mogu se pripisati vibracijama istezanja i deformacije OH grupa prisutnih na površini TiO_2 i adsorbovanoj vodi, redom. Traka na 1650 cm^{-1} nastaje usled delimične hidrolize tokom sinteze i adsorpcije vlage iz vazduha. Pored toga, apsorpcione trake u regionu od 1000 do 500 cm^{-1} odgovaraju vibracijama Ti-O veze u TiO_2 . Upoređivanjem FTIR spektara modifikovanih MWCNT (slika 9.2. a) sa spektrima nanokompozita (slika 9.2. b) uočava se da u spektrima nanokompozita nema traka koje se pripisuju funkcionalnim grupama prisutnim kod modifikovanih MWCNT. Generalno, može se konstatovati da se primenjenim postupcima sinteze TiO_2 nanokompozita obezbeđuje metod za taloženje TiO_2 koji pri tom pokriva većinu funkcionalnih grupa prisutnih na površini o-, e- i p-MWCNT. Najprisniji kontakt dve faze ostvaren je kod $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$ (slika 9.2. b) nanokompozita, pošto se ne uočavaju trake koje odgovaraju funkcionalnim grupama prisutnim na površini o-MWCNT (slika 9.2. a). Pored toga, analiza FTIR spektara $\text{TiO}_2/\text{e-}$ i $\text{TiO}_2/\text{p-MWCNT}$ fotokatalizatora pokazuje da razlika u reaktivnosti alkil (veća) (ne uočavaju se trake koje odgovaraju funkcionalnim grupama prisutnim na e-MWCNT) i aromatičnih (manja) (uočljive su trake malog intenziteta koje odgovaraju funkcionalnim grupama prisutnim na površini p-MWCNT) amino grupa određuje doprinos pri formiranju TiO_2 nanočestica vezanih za površinu MWCNT ili nevezanih čestica koje nastaju homogenom nukleacijom u rastvoru. FTIR spektri $\text{TiO}_2/\text{e-}$ i $\text{TiO}_2/\text{p-}$

MWCNT fotokatalizatora (slika 9.2. b) jasno pokazuju da veća reaktivnost amino-alkil grupa utiče na stvaranje homogenijeg sloja TiO_2 na površini e-MWCNT. Prema tome, usled značajnije reaktivnosti alkil-amino grupe ostvaruje se veća reaktivnost površine e-MWCNT, pri čemu se formira uniformnija raspodela centara nukleacije i usled naknadne kristalizacije (rasta kristala) stvara se homogeniji sloj TiO_2 na površini e-MWCNT. Sa druge strane, manja reaktivnost, kao i verovatno manja kompatibilnost aromatične strukture p-fenilendiamina (na površini p-MWCNT) u odnosu na TiO_2 doprinosi formiranju većih čestica TiO_2 , tj. dolazi do stvaranja manje uređenog sloja i lokalizovanih klastera na površini TiO_2 /p-MWCNT.

9.5.4. XRD analiza

Fazni sastav, veličina kristalita, stukturane i površinske karakteristike dobijenih TiO_2 /MWCNT nanokompozita su analizirane na osnovu XRD (Slika 9.3) i TEM/HRTEM (Slika 9.5) rezultata. Ispitivanja kristalne strukture su pokazala prisustvo čiste anatas TiO_2 faze kod svih nanokompozita i čistog TiO_2 .



Slika 9.3. XRD difraktogrami sintetisanih fotokatalizatora.

Srednja veličina kristalita TiO_2 nanočestica (Tabela 9.3) na netretiranim-, oksidovanim i amino-funkcionalizovanim MWCNT je izračunata na osnovu Scherrer-ove jednačine, bazirane na širini pika na polovini maksimuma karakterističnog pika (101) u odgovarajućem XRD difraktogramu (Slika 9.3). Nešto manje vrednosti veličine kristalita su dobijene za $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$, što ukazuje da su bili dostupni reaktivniji centri za nukleaciju TiO_2 , dok uvođenje aminoetil i aminofenil vezujućih grupa smanjuje broj dostupnih reaktivnih centara.

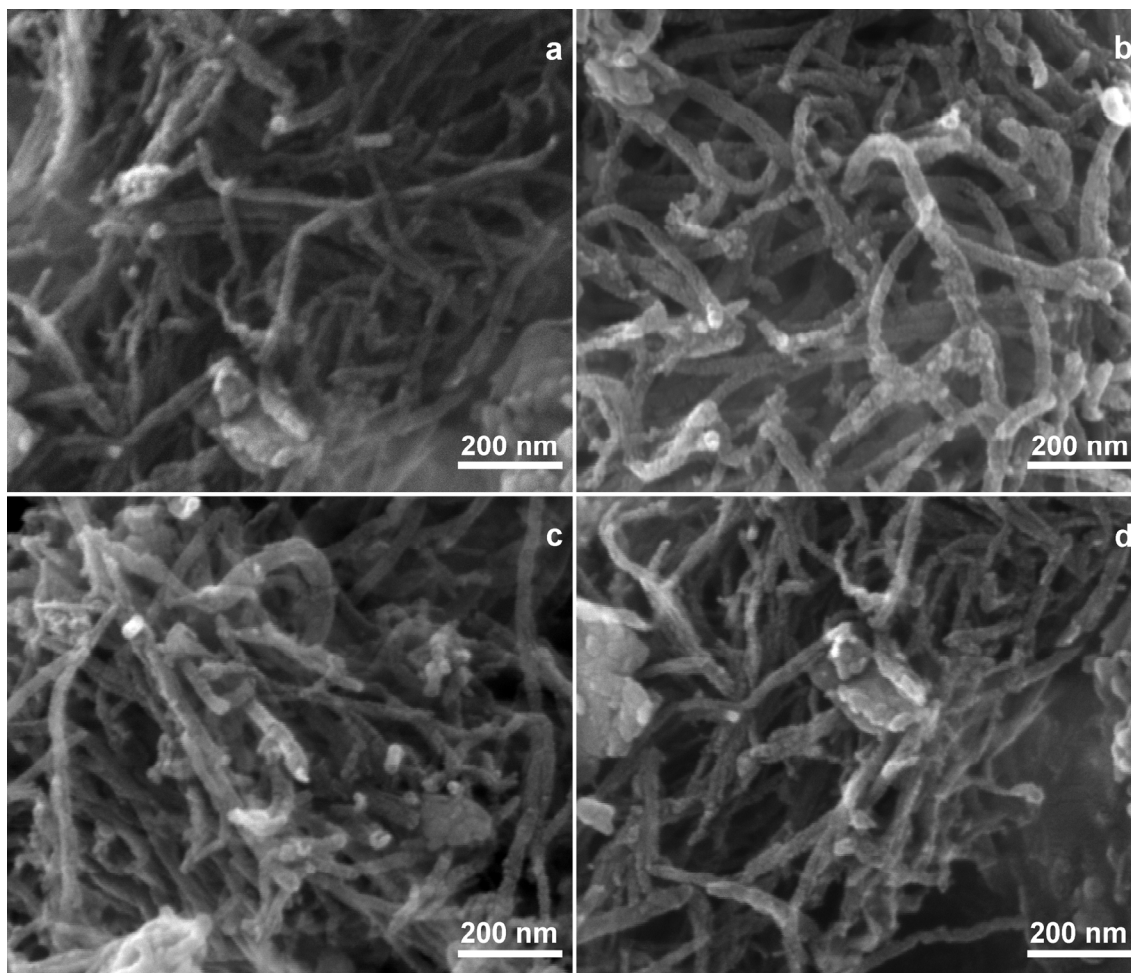
Table 9.3. Srednja veličina kristalita anatas nanočestica.

Uzorak	D_{srednje} (nm)
TiO_2	$16,2 \pm 0,9$
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$	$14,5 \pm 0,8$
$\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$	$12,1 \pm 0,3$
$\text{TiO}_2/\text{e-MWCNT}$	$13,3 \pm 0,5$
$\text{TiO}_2/\text{p-MWCNT}$	$13,5 \pm 0,7$

Rezultati predstavljeni u Tabeli 9.3 pokazuju malu zavisnost srednje veličine kristalita od metode modifikacije MWCNT.

9.5.5. SEM analiza

FEG-SEM slike uzoraka dobijenih precipitacijom TiO_2 na n-, o-, e- i p-MWCNT nosače su prikazane na Slici 9.4.



Slika 9.4. FEG-SEM slike a) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$; b) $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$; c) $\text{TiO}_2/\text{e-MWCNT}$, i d) $\text{TiO}_2/\text{p-MWCNT}$ fotokatalizatora.

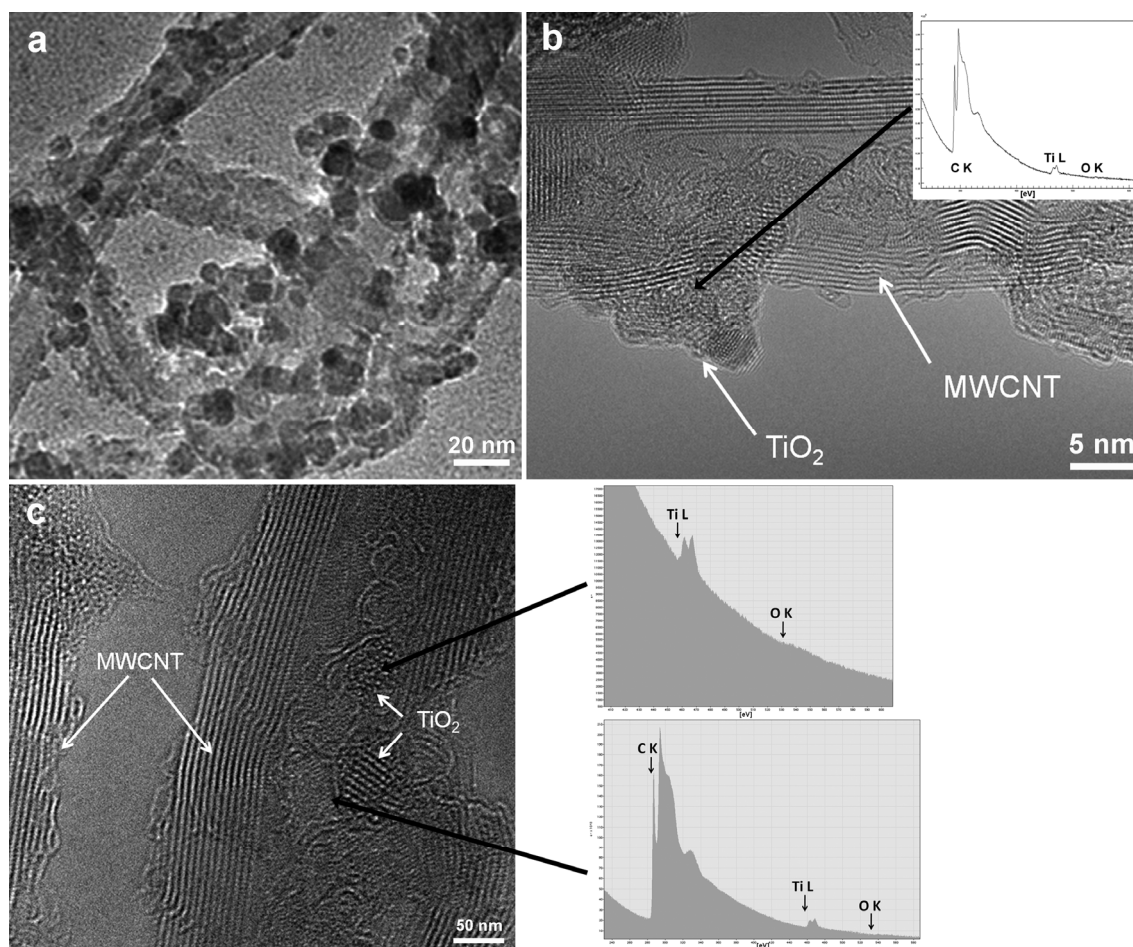
Tretman o-MWCNT sa $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ rezultira homogenijim taloženjem titan(IV)-oksida, što dovodi do formiranja nanocevi sa uočljivim malim česticama koje su manje ili više uniformno raspoređene na površini nanocevi. U poređenju sa $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$, bočni zidovi $\text{TiO}_2/\text{e-}$ i p-MWCNT su više valoviti i mogu se uočiti veći agregati vezanih TiO_2 čestica sa većim prečnikom verovatno na mestima gde je lociran veliki broj funkcionalnih grupa. Najveće (pojedinačne) čestice titan(IV)-oksida, u kojima

su ugrađene MWCNT mogu se uočiti kod $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (Slika 9.4), što ukazuje na veoma nizak afinitet (nisku specifičnost) vezivanja površine nemodifikovanih MWCNT, koja je uglavnom grafitna, nepolarna površina, prema Ti-prekursoru.

FEG-SEM mikrografi pokazuju da $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$ (Slika 9.4 b) u poređenju sa $\text{TiO}_2/\text{amino-modifikovane MWCNT}$ (Slika 9.4 c i 9.4 d) imaju homogeniji i deblji sloj TiO_2 . Veći prečnik nanočestica i klastera TiO_2 koji se mogu uočiti kod $\text{TiO}_2/\text{e-}$ i $\text{TiO}_2/\text{p-MWCNT}$ ukazuje na manji afinitet prekursora TiO_2 prema površini amino-modifikovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Pored toga, stabilnost prevlaka na o-, e- i p-MWCNT je ispitana primenom ultrazvučnog tretmana; intimna prevlaka na površini modifikovanih MWCNT bila je stabilna i nakon dužeg vremena izlaganja, dok su se nevezani agregati lako odvojili i postali samostalne čestice. Iz napred navedenih rezultata, može se pretpostaviti da su nanočestice titan(IV)-oksida na površini MWCNT vezane Ti-O(O)C/Ti-OC (karboksilna/fenolna) i Ti-NHRNH(O)C (R je etil ili fenil) vezama u $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$ i $\text{TiO}_2/\text{amino modifikovane-MWCNT}$ nanokompozitima, redom.

9.5.6. TEM/HRTEM analiza

TEM/HRTEM analiza je primenjena u cilju proučavanja morfologije dobijenih nanokompozita, tj., interakcije deponovanog TiO_2 i funkcionalnih grupa na površini modifikovanih MWCNT. Kao primer, dobijeni rezultati su dati za $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$ na Slici 9.5. Visokorezulaciona slika (Slika 9.5 b) jasno pokazuje prisustvo TiO_2 nanokristala na površini o-MWCNT. HRTEM slike (Slika 9.5 b i 9.5 c) ukazuju na intimni kontakt između površine MWCNT i nasumično orjentisanih nanokristala TiO_2 . Takođe se može primetiti da osim nanočestica direktno vezanih za površinu MWCNT postoji i nešto rasutih većih agregata TiO_2 (Slika 9.5 a). Bočno spajanje TiO_2 agregata i nanočestica prisutnih na površini MWCNT stvara slabe veze sa površinom MWCNT (Slika 9.5 a). EELS (umeci u Slici 9.5 b i 9.5 c) jasno prikazuje prisustvo Ti L_{23} traka na 450 eV i O K traka na 530 eV, što ukazuje na čiste TiO_2 nanokristale.



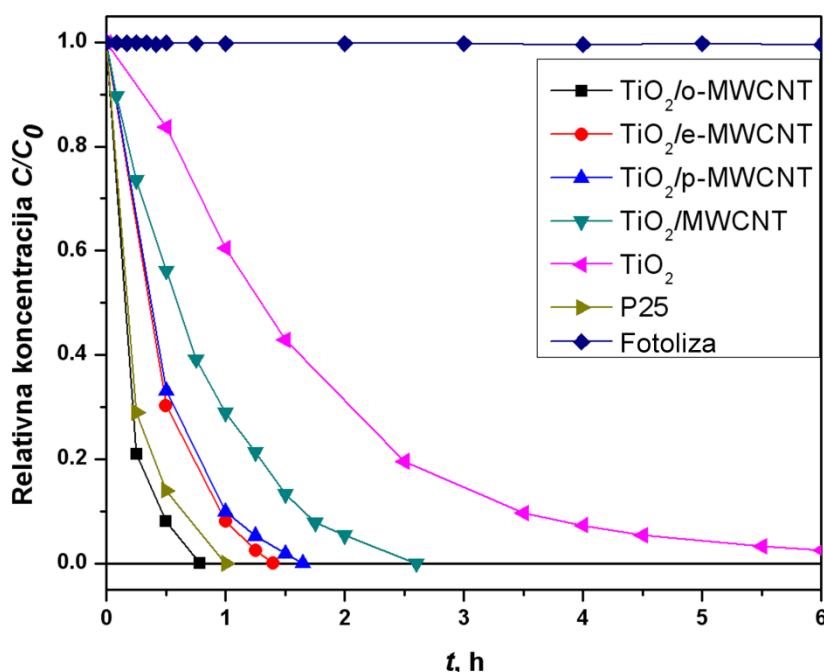
Slika 9.5. TEM/HRTEM slike $\text{TiO}_2/\text{o-MWCNT}$ nanokompozita: (a) TEM slike nanokompozita; (b i c) HRTEM slike sa TiO_2 nanočesticama, označenim strelicama, prisutnim na površini o-MWCNT; EELS TiO_2 kristala – umetak u (b i c).

Oksidacijom MWCNT dolazi do strukturnih promena površine, tj., uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa, stvaranja defekata na površini i otvaranja krajeva nanocevi, koji tada postaju veoma "ranjiva" mesta za dalji oksidativni napad. Dodatni oksidativni napad na već formirana defektna mesta favorizuje formiranje klastera defekata umesto nasumične raspodele duž MWCNT. Defektna mesta se ponašaju kao adhezivni centri koji dovode do koncentrisanja oksidacionih degradacionih procesa u ograničenim oblastima i, samim tim, oksidativni procesi su usmereni prema unutrašnjim slojevima MWCNT,¹⁷² formirajući mezopore. Primarna vezivna mesta, tj., kiseonične funkcionalne grupe, predstavljaju centre nukleacije za rast kristala TiO_2 na površini o-MWCNT i unutar mezopora (Slika 9.5 b). Reaktivnost $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ sa vlagom

(vodom) je važan faktor koji reguliše hidrolizu prekursora titan(IV)-oksida, obezbeđujući uslove ili za homogenu nukleaciju u rastvoru ili heterogenu nukleaciju na površini MWCNT. U ovom istraživanju, primenjen je najblaži hidrolitički metod za direktnu precipitaciju nano-TiO₂ na površinu modifikovanih MWCNT odigravanjem konkurentnih reakcija između ili vlage (hidroksilne grupe vode) ili hidroksilnih i karboksilnih grupa (o-MWCNT) ili amino funkcionalnih grupa (e- i p-MWCNT) na površini nosača. Na osnovu predstavljenih rezultata zaključuje se da je u slučaju o-MWCNT došlo do odigravanja najpovoljnije reakcije vlage i funkcionalnih grupa na površini modifikovanih MWCNT.

9.5.7. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti

Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti zavisi od mnogih parametara koji određuju kinetiku degradacije odabranih zagađujućih materija ili drugih specifičnih reakcija u životnoj sredini. Neki od ovih parametara su: koncentracija i struktura ciljnih jedinjenja, morfološke karakteristike čestica katalizatora, vrsta svetlosnog zračenja (UV ili sunčevo), kontrola procesa, temperatura, itd. Zbog velikog broja parametara koji utiču na fotokatalizu, najbolji način da se upoređi efikasnost sintetisanih fotokatalizatora je da se izvrši poređenje u odnosu na komercijalni katalizator Degussa (Evonik) P25. Shodno tome, efikasnost svih sintetisanih fotokatalizatora i P25 u fotokatalitičkoj degradaciji izabrane boje prikazana je na Slici 9.6. Fotoliza boje u odsustvu fotokatalizatora pokazala je zanemarljivu vremensku zavisnost promene koncentracije boje i količina degradirane boje je bila 1 % nakon 6 h (Slika 9.6). Mala aktivnost je nađena u prisustvu čistog TiO₂, tj., 3 % nerazgrađene boje je ostalo nakon 6 h ozračivanja. TiO₂/MWCNT hibridni uzorci pokazuju veću efikasnost fotokatalitičke degradacije. Najveća efikasnost je dobijena za TiO₂/o-MWCNT (potpuna razgradnja za 47 min), dok su TiO₂/e-MWCNT (84 min) i TiO₂/p-MWCNT (98 min) nešto manje efikasni u poređenju sa P25 (60 min).

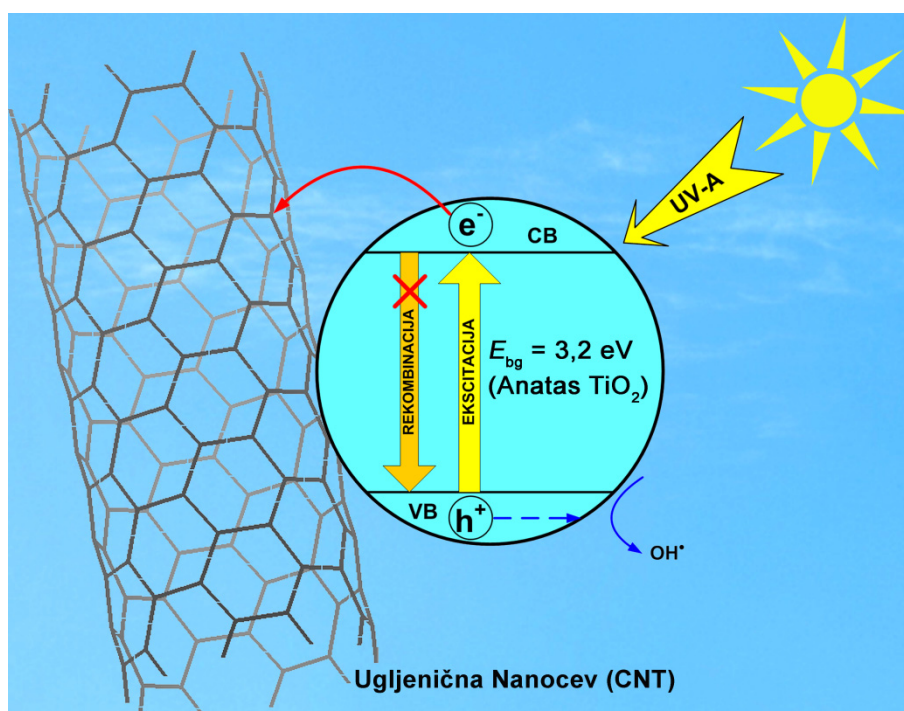


Slika 9.6. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom orzačivanja u prisustvu sintetisanih fotokatalizatora i P25.

Uzorci TiO₂/o-, TiO₂/e- i TiO₂/p-MWCNT prikazuju veoma dobru fotokatalitičku efikasnost u degradaciji boje CI RO 16, što znači da MWCNT kao nosač doprinosi povećanju fotokatalize. Glavna tri faktora koja daju doprinos su: adsorpcija molekula boje, apsorpcija svetlosti i efikasno razdvajanje i prenos naelektrisanja.¹⁶² Mnoge studije pokazuju da je adsorpcija boje na MWCNT rezultat: fizičke adsorpcije i π - π interakcija hidrofobnog dela sorbata i netaknute grafenske ravni prisutne na površini MWCNT.¹⁷³ Utvrđeno je da adsorpciona sposobnost nanokristalnog TiO₂ nije bila glavni faktor u kontroli fotokatalitičke aktivnosti¹⁷⁴ i, takođe, površinskom modifikacijom TiO₂ sa grafitnim ugljenikom došlo je do povećanja fotokatalitičke efikasnosti, ali i do tek neznatnog povećanja adsorpcije, u odnosu na P25.¹⁷⁵ Fotokatalitička aktivnost nanokompozita grafen/TiO₂ bila je gotovo nezavisna od specifične površine, dok je za životni vek fotogenerisanih nosioca naelektrisanja elektron/šupljina utvrđeno da predstavlja glavni faktor koji utiče na fotokatalitičku efikasnost.¹⁷⁶

Slično, rezultati određivanja specifične površine i zapremine pora (Tabela 9.2) i fotokatalitičke aktivnosti (Slika 9.6) sintetisanih fotokatalizatora ukazuju da su

teksturalni parametri faktor koji doprinosi povećanju fotokatalitičke efikasnosti. Poređenjem fotokatalitičke aktivnosti svih nanokompozita i čistog TiO_2 može se zaključiti da je efikasno razdvajanje fotogenerisanih parova elektron/šupljina glavni faktor koji doprinosi povećanju fotokatalitičke aktivnosti (Slika 9.7). Vezivanje TiO_2 za površinu netretiranih i modifikovanih MWCNT, rezultiralo je dobijanjem fotokatalizatora sa poboljšanim transferom naelektrisanja, koji pomaže u smanjenju rekombinacije fotogenerisanih elektron/šupljina (Slika 9.7). Kiseonične i amino-funkcionalne grupe na međupovršini TiO_2 /o-, e- i p-MWCNT podržavaju prenos elektrona, tj., efikasnost migracije fotogenerisanih elektrona, i ovaj proces zavisi od ukupne kiselosti (kisele funkcionalne grupe prisutne na o-MWCNT) i vrste amino funkcionalnih grupa prisutnih na površini e- i p-MWCNT (Tabela 9.1).



Slika 9.7. Pojednostavljen mehanizam povećanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 /CNT nanokompozitnog katalizatora.

Brzina degradacije, veća nego za komercijalni katalizator Degussa (Evonik) P25, nađena za TiO_2 /o-MWCNT fotokatalizator, ukazuje na veliki uticaj kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini MWCNT na fotokatalitičku aktivnost, tj., njihovo svojstvo transporta (prenosa) elektrona. Pored toga, mala fotokatalitička aktivnost čistog

TiO₂ ukazuje da amino modifikovane-MWCNT u TiO₂/e- i p-MWCNT takođe doprinose povećanju fotokatalitičke aktivnosti. MWCNT mogu delovati kao odvod elektrona, tj., fotogenerisani elektroni se prenose u MWCNT, obezbeđujući na taj način veoma malu verovatnoću za proces rekombinacije. Veliki kapacitet skladištenja elektrona koji je karakterističan za MWCNT je pokretačka sila za hvatanje foto-ekscitovanih elektrona iz provodne trake TiO₂. Inače, MWCNT mogu delovati kao nečistoće preko Ti-O(O)C/Ti-OC i Ti-NHRNH(O)C veza, koje doprinose sužavanju energije zabranjene zone i efikasnom razdvajanju elektron/šupljina. Istovremeno, MWCNT može da obezbedi brzo provođenje zarobljenih foto-ekscitovanih elektrona, suzbijajući na taj način rekombinaciju parova elektron-šupljina. Osim toga, TiO₂/MWCNT sistemi mogu biti još složeniji jer je prepoznato učešće dva različita efekta: prvo, proširena apsorpcija svetlosti usled prisustva C-O-Ti veza, sličnih onima u ugljenikom dopiranim TiO₂, a drugi se odnosi na elektronsku konfiguraciju CNT koja se sastoji od velikog broja stanja unutar zabranjene zone uvedenih postojećim defektima, koji pomažu elektronsku ekscitaciju.^{78,79}

Pored toga, nedavno, DFT ispitivanja elektronske strukture nanocevi sa poluprovodničkim i metalnim svojstvima u TiO₂/CNT hetero-spojevima su pokazala da fotogenerisani elektron, injektovan u provodnu traku TiO₂, efikasno smanjuje energiju prelaza, što doprinosi povećanju fotoaktivnosti. DFT simulacije potvrđuju veću fotokatalitičku aktivnost poluprovodničkih CNT/TiO₂ hibridnih materijala u prisustvu vidljive svetlosti, u odnosu na UV, suprotno metalnim CNT/TiO₂ sistemima; što se pripisuje efikasnijem razdvajanju naelektrisanja kroz međupovršinu poluprovodničkih CNT/TiO₂ sistema.¹⁷⁷

U cilju praktične primene, neophodno je da fotokatalizator može da se dugoročno ponovo upotrebljava. Ispitivanje postojanosti sintetisanih fotokatalizatora je pokazalo da se efikasnost fotodegradacije kod svih fotokatalizatora skoro u potpunosti očuvala u toku pet uzastopnih ciklusa, tj., ukupno smanjenje efikasnosti je bilo u opsegu od 3-9 % u odnosu na početnu vrednost, ukazujući na dobru regeneraciju katalizatora. Sa praktične tačke gledišta, ovakvi rezultati ukazuju na opravdanost efikasne primene i ponovne upotrebe katalizatora, koja bi mogla da bude dobra osnova za razvoj i praktičnu primenu dobijenih fotokatalizatora u čišćenju životne sredine.

9.6. Zaključak

Poboljšanje fotokatalitičkih performansi sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora je dobijeno sol-gel postupkom, tj., hidrolizom $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ obezbeđen je rast TiO_2 na površini različito funkcionalizovanih MWCNT. Oksidacijom i naknadnom amino-funkcionalizacijom MWCNT uvedena je značajna količina funkcionalnih grupa, koje igraju važnu ulogu u nukleaciji i vezivanju TiO_2 , i doprinose razlikama u fotokatalitičkoj aktivnosti sintetisanih nanokompozita. Takođe, prikazani procesi rezultiraju čistom anatas TiO_2 fazom u formi nanočestica hemijski vezanih za površinu TiO_2 /modifikovane-MWCNT. Najveću UV-A indukovanu aktivnost poseduje TiO_2 /o-MWCNT, a nešto manju TiO_2 /e-MWCNT i TiO_2 /p-MWCNT fotokatalizatori, što ukazuje da je povećanje fotokatalize potpomognuto efikasnim elektron-transfer osobinama kiseoničnih funkcionalnih grupa koje podstiču efikasan transfer naelektrisanja i razdvajanje fotogenerisanih parova elektron-šupljina. Amino-funkcionalne grupe su bile manje efikasne.

10. Sinteza nanokompozitnih TiO₂/MWCNT fotokatalizatora: uticaj vrste oksidacije MWCNT na fotokatalitičku aktivnost nanokompozita

U ovom poglavlju predstavljen je metod za pripremu efikasnih TiO₂/višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) nanokompozitnih fotokatalizatora taloženjem anatas TiO₂ na ugljenične nanocevi oksidisane različitim postupcima oksidacije. In situ hidrolizom titan(IV)-bromida dolazi do taloženja anatas-TiO₂ nanočestica na površini oksidisanih ugljeničnih nanocevi. Tip oksidativnog tretmana ugljeničnih nanocevi utiče na vrstu, količinu i raspodelu kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje imaju bitan uticaj na elektron-transfer svojstva, t.j., fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozita. Rezultati fotodegradacije C.I. Reactive Orange 16 u prisustvu svih sintetisanih nanokompozita pokazuju njihovu bolju fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalnim fotokatalizatorom Degussa (Evonik) P25.

10.1. Uvod

Jedan od pristupa za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ postignut je sintezom novih nanostrukturnih ugljeničnih kompozitnih materijala kontrolom njihovih strukturnih i elektron transfer osobina. U poslednjim preglednim radovima,^{78,79} posebna pažnja je posvećena ugljeničnim nanocevima (CNT) kao atraktivnim i perspektivnim kandidatima za poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti TiO₂ a zbog doprinosa njihovih izuzetnih elektronskih, adsorpcionih, mehaničkih i toplotnih osobina, hemijske inertnosti i stabilnosti. TiO₂ je poluprovodnik *n*-tipa i glavni proces u fotokatalizi se aktivira apsorpcijom fotona i stvaranjem para elektron-šupljina. Stoga, unapređenje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ moglo bi se postići kombinovanjem sa funkcionalizovanim ugljeničnim nanocevima (CNT), koje pospešuju razdvajanje i migraciju elektron-šupljina, dovodeći do viška šupljina u valentnoj zoni TiO₂, dok se fotogenerisani elektroni slobodno kreću iz provodne zone TiO₂ ka elektron-

akceptirajućoj površini ugljeničnih nanocevi (CNT). Na ovaj način, TiO_2 se ponaša kao poluprovodnik *p*-tipa u TiO_2/CNT nanokompozitima. Pored toga, veliki broj aktivnih mesta za adsorpciju na površini katalizatora i smanjenje rekombinacije fotogenerisanih nosioca naelektrisanja doprinosi povećanju fotokatalitičke aktivnosti.^{78,79}

Razvijene su mnoge specifične metode za sintezu TiO_2/CNT nanokompozita i generalno se sastoje od dva koraka: funkcionalizacija ugljeničnih nanocevi (CNT) i sinteza nanokompozita. Jedan od metoda funkcionalizacije koji se primenjuje na ugljenične nanocevi je oksidativni tretman, nakon čega se nanocevi skraćuju, postaju manje zamršene, krajevi im se otvaraju i dolazi do uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa na njihovoj površini. Ove grupe imaju izraziti efekat na površinska svojstva ugljeničnih materijala, obezbeđujući brojna mesta za vezivanje TiO_2 . Pokazano je da oksidacioni tretman dovodi do uvođenja različitih hidrofilnih funkcionalnih grupa na površini ugljeničnih nanocevi, ali da ne daje dovoljnu kontrolu nad njihovim brojem, vrstom i lokacijom. Takođe, objašnjeno je i da raspodela kiseoničnih funkcionalnih grupa veoma zavisi od vrste oksidacionog sredstva.^{157,178-180}

Cilj ovog istraživanja je bila priprema nanokompozitnih fotokatalizatora taloženjem TiO_2 na različito oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT), a u cilju ispitivanja uticaja metoda oksidacije na fotokatalitičku aktivnost dobijenih kompozita. Fotokatalitička aktivnost je ispitivana u reakciji fotoaktivirane razgradnje tekstilne boje C.I. Reactive Orange 16, a dobijeni rezultati su razmatrani u odnosu na faktore koji doprinose povećanju fotokatalitičke aktivnosti.

10.2. Materijali i metode

10.2.1. Priprema nanokompozitnih fotokatalizatora

Materijali:

- Titan-tetrabromid (98 %, Acros Organics),
- MWCNT (95+ %, Aldrich),
- apsolutni etanol i ostale hemikalije (Fluka, *p.a.*) su korišćene kao što su dobijene od dobavljača,
- Dejonizovana voda (Milipore, 18 M Ω cm otpornosti) je korišćena za ispiranje uzoraka i pripremu rastvora.

Oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) su pripremljene u skladu sa modifikovanim metodom:¹⁵⁷

- MWCNT1: MWCNT (100 mg) je ultrazvučno (Sonorex) tretirano jedan sat u 200 cm³ 65 % HNO₃, a zatim 1,5 h na 140 °C uz refluks.
- MWCNT2: KMnO₄ (200 mg) je rastvoreno u 200 cm³ 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. MWCNT (100 mg) je ultrazvučno tretirano pola sata u 200 cm³ 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ i nakon zagrevanja do 150 °C polako je dodat rastvor KMnO₄. MWCNT/KMnO₄ disperzija je zagrevana 5 h na 150 °C uz refluks. Nakon hlađena reakcione smeše dodato je 10 cm³ 35 % HCl radi rastvaranja nusprodukta - MnO₂.
- MWCNT3 i MWCNT4: MWCNT (100 mg) je dodato u 120 cm³ rastvora (H₂SO₄ (98 %)/HNO₃ (65 %) v/v 3:1) i ultrazvučno tretirano na 40 °C 3 h (MWCNT3) ili 6 h (MWCNT4).

Svi proizvodi su prečišćeni centrifugiranjem, isprani dejonizovanom vodom i vakuum filtrirani kroz 0,05 μ m poli(tetrafluoroetilenski) (PTFE) membranski filter. Pre pripreme nanokompozitnih fotokatalizatora, različito oksidovane višeslojne ugljenične nanocevi (MWCNT) su sušene u vakuum sušnici 2 sata na 80 °C.

Precipitacija TiO₂ na oksidovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima je izvedena hidrolizom titan-tetrabromida prema metodi razvijenoj od strane Németh-a i

saradnika.¹⁸¹ U slučaju MWCNT4, odnos TiO₂/MWCNT je menjan u cilju dobijanja optimalnog odnosa TiO₂ i MWCNT. Različite količine MWCNT4 (0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mg) su dispergovane u apsolutnom etanolu (1,6 cm³), zatim je dodato 1,1 mmol TiBr₄ i disperzija je ultrazvučno tretirana 60 minuta u atmosferi azota. Hidroliza TiBr₄ je postignuta dodavanjem 0,32 cm³ dejonizovane vode. Proizvod je sušen 2 h na 140 °C i zatim kalcinisan 30 minuta na 400 °C (brzina zagrevanja 10 °C min⁻¹). Ostali nanokompoziti, TiO₂/MWCNT1, TiO₂/MWCNT2 i TiO₂/MWCNT3 su pripremljeni korišćenjem optimalnog odnosa nađenog za TiO₂/MWCNT4 fotokatalizator.

10.3. Karakterizacija

Specifična površina i zapremina pora je određena korišćenjem uređaja ASAP 2020 (Micromeritics, SAD). Rendgenska difrakciona analiza (XRD) je dobijena korišćenjem uređaja BRUKER D8 ADVANCE sa Vario 1 fokusirajućim primarnim monohromatorom (Cu_{Kα1} zračenje, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Veličina kristalita anatas TiO₂ određena je na osnovu Scherrer-ove jednačine (jedn. 39).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (FEG-SEM) je rađena na elektronskom mikroskopu TESCAN MIRA3 XMU. Dijametar nanokompozita je određen korišćenjem MIRA TESCAN *in-situ* softvera za merenje. Konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija (CTEM) je izvršena pomoću AEM JEOL 200CX mikroskopa na 200 kV a visokorezuliciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) korišćenjem TEAM0.5 aberaciono korigovanog elektronskog mikroskopa na 80 kV, ispod praga oštećenja ugljeničnih nanocevi (CNT).¹⁶⁶ Atomski sastav dobijenih materijala je određen korišćenjem spektroskopije gubitka energije elektrona (electron energy-loss spectroscopy - EELS) u skenirajućem transmisionom elektronskom (STEM) modu. Boehm-ov metod je primenjen za određivanje vrste i količine funkcionalnih grupa prisutnih na površini oksidovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi.¹⁶⁷

10.4. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička razgradnja tekstilne boje C.I. Reactive Orange 16 (Bezema) praćena je smanjenjem apsorbanace vodenog rastvora boje (50 mg dm^{-3}) u prisustvu sintetisanog ili komercijalnog P25 fotokatalizatora ($50 \text{ mg u } 25,0 \text{ cm}^3$ rastvora). Disperzija je prvo mešana 30 minuta u mraku radi uspostavljanja adsorpciono/desorpcione ravnoteže a zatim je ozraćivana UVA svetlošću korišćenjem lampe Philips (125 W , intenziteta $12,7 \text{ mW cm}^{-2}$). Uzorci ($3,0 \text{ cm}^3$) su uzeti, profiltrirani ($0,2 \text{ }\mu\text{m}$ poli(vinilidin fluorid) (PVDF) špric filterom, Whatman) i korišćeni za određivanje promene koncentracije boje sa vremenom pomoću UV-Vis spektrofotometra (Shimadzu UV-1800). Intenzitet svetlosnog zraćenja je meren korišćenjem UVX Digital Intensity Meter (Cole-Parmer, USA; Model: 97-0015-02(UVX)) i 365 nm senzora (97-0016-02(UVX36)). Postojanost sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora je proverena u pet uzastopnih ciklusa. Posle svakog ciklusa, katalizator je odvojen centrifugiranjem, ispran sa dosta dejonizovane vode i osušen na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ili kalcinisan ($15 \text{ minuta na } 400 \text{ }^\circ\text{C}$), a zatim korišćen u sledećem fotokatalitičkom ciklusu.

10.5. Rezultati i diskusija

10.5.1. Karakterizacija uzoraka

Rezultati Boehm-ove titracije za netretirane i oksidisane višeslojne ugljenične nanocevi su prikazani u Tabeli 10.1. Različiti oksidativni tretmani MWCNT dovode do povećanja sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa sledećim redom: MWCNT1 < MWCNT2 < MWCNT3 < MWCNT4. Šest sati oksidativnog tretmana (uzorak MWCNT4) dovodi do povećanja količine karboksilnih grupa za $\approx 20\%$ i ukupne količine kiseoničnih kiselih grupa za oko 10% , u poređenju sa MWCNT3. Produženi oksidativni tretman višeslojnih ugljeničnih nanocevi izaziva intenzivniju degradaciju grafitne strukture, uglavnom na krajevima nanocevi i otvaranje grafitnih ravni, stvarajući defektna mesta na bočnim zidovima.¹⁵⁷

Tabela 10.1. Rezultati Boehm-ove titracije.

Uzorak	Karboksilne grupe (mmol g ⁻¹)	Laktonske grupe (mmol g ⁻¹)	Fenolne grupe (mmol g ⁻¹)	Ukupna kiselna mesta (mmol g ⁻¹)	Ukupna bazna mesta (mmol g ⁻¹)
MWCNT	0,07	0,28	0,24	0,58	0,19
MWCNT1	0,82	1,54	1,22	3,58	0,36
MWCNT2	0,85	1,62	1,31	3,78	0,38
MWCNT3	0,87	1,78	1,43	4,09	0,42
MWCNT4	1,04	1,88	1,57	4,49	0,40

Na osnovu rezultata fotokatalitičke aktivnosti nanokompozita dobijenih pri različitim odnosima TiO₂ i MWCNT4 utvrđeno je da se najveća fotokatalitička aktivnost dobija sa 19 mas.% MWCNT4 (20 mg i 1,1 mmol TiBr₄). Ovaj optimalan odnos je zatim korišćen u sintezi svih ostalih nanokompozitnih fotokatalizatora. Veće količine MWCNT dovode do povećanog zaklanjanja aktivnih fotokatalitičkih mesta, kao i do povećane apsorpcije i rasejavanja fotona, što rezultuje smanjenjem fotokatalitičke aktivnosti.

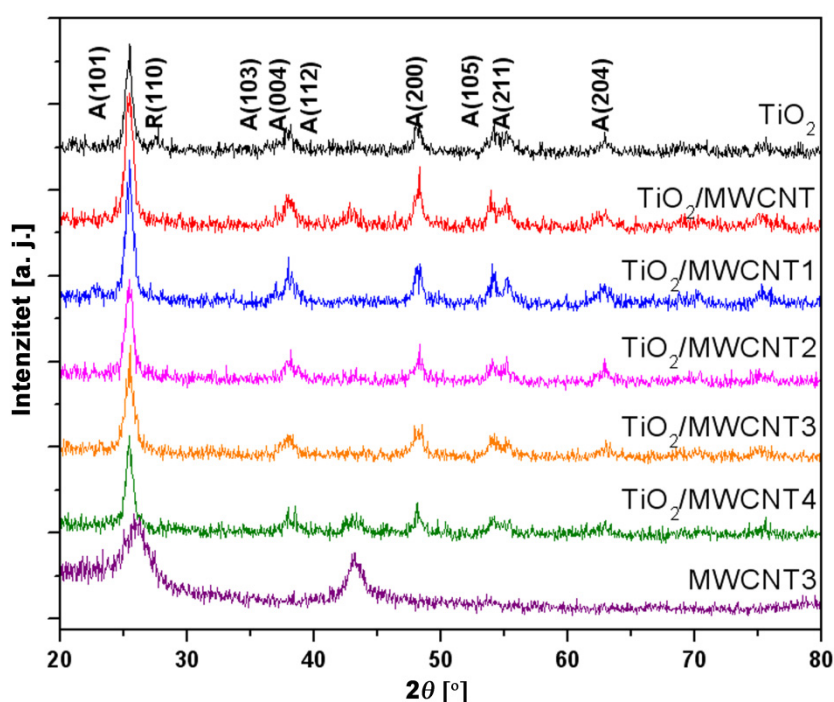
Specifična površina (S_p) i zapremina pora (V_p) netretiranih i oksidisanih MWCNT, kao i sintetisanih nanokompozita dati su u Tabeli 10.2. Takođe, dati su i podaci za čist TiO_2 , dobijen hidrolizom $TiBr_4$ bez MWCNT. Na osnovu podataka uočava se da najveću specifičnu površinu imaju netretirane (sirove) MWCNT, znatno nižu oksidovane MWCNT a najnižu sintetisani nanokompoziti i čist TiO_2 . Specifične površine oksidovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi MWCNT1 i MWCNT2 su veće u poređenju sa MWCNT3 i MWCNT4, zbog blažeg oksidativnog tretmana. Do smanjenja specifične površine i zapremine pora dolazi zbog manjeg slobodnog prostora između oksidovanih MWCNT, (tj. zbog njihovog većeg međusobnog slepljivanja-aglomerisanja)¹⁶⁸ i uvođenja kiseoničnih funkcionalnih grupa¹⁵⁷ kao i usled heterogene nukleacije TiO_2 na defektnim mestima tokom sinteze nanokompozita. Pored toga, specifična površina i zapremina pora čistog TiO_2 su manje u odnosu na sintetisane nanokompozite, što ukazuje da taloženje TiO_2 doprinosi smanjenju specifične površine kod svih nanokompozita. Takođe, uočen je sličan trend promene zapremine pora (V_p) kao i u slučaju specifične površine za sve sintetisane nanokompozitne fotokatalizatore.

Table 10.2. Specifična površina (S_p) i zapremina pora (V_p) za netretirane i oksidovane MWCNT, nanokompozite i čist TiO_2 .

Uzorak	$S_p, m^2 g^{-1}$	$V_p, cm^3 g^{-1}$
MWCNT	187,582	0,755
TiO_2 /MWCNT	144,852	0,167
MWCNT1	102,356	0,485
TiO_2 /MWCNT1	76,741	0,101
MWCNT2	96,253	0,464
TiO_2 /MWCNT2	79,584	0,098
MWCNT3	78,492	0,328
TiO_2 /MWCNT3	62,238	0,070
MWCNT4	76,167	0,277
TiO_2 /MWCNT4	61,690	0,063
TiO_2	32,735	0,031

Na osnovu rendgenskih difraktograma prikazanih na Slici 10.1 uočava se da je TiO_2 kod svih nanokompozita anatas faze, dok uzorak čistog TiO_2 sadrži i neznatnu količinu rutila. Na osnovu ovoga se može pretpostaviti da MWCNT suzbijaju (potiskuju ka višim temperaturama) faznu transformaciju anatasa u rutil tokom procesa kalcinacije.¹⁷⁵

Na osnovu XRD analize i primenom Scherrer-ove jednačine (jedin. 39) uočena je mala zavisnost veličine kristalita od vrste oksidativnog tretmana MWCNT za sve sintetisane nanokompozitne fotokatalizatore (Tabela 10.3).

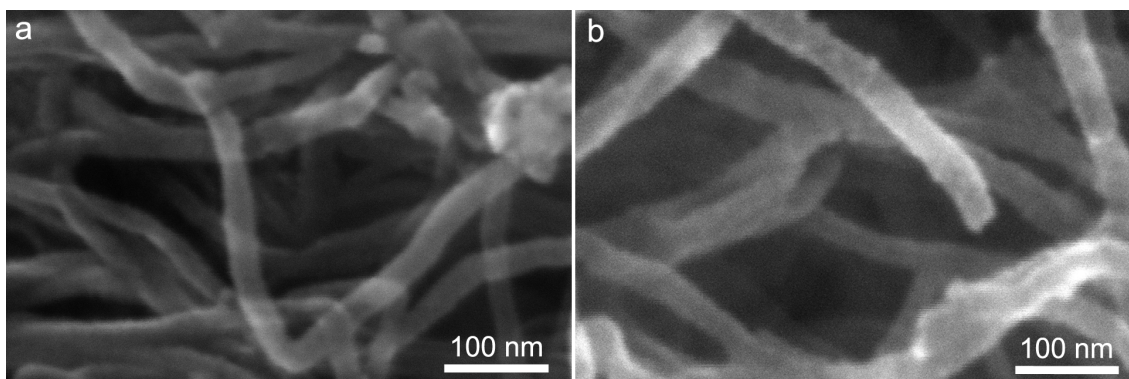


Slika 10.1. Rendgenski difraktogrami sintetisanih fotokatalizatora.

Tabela 10.3. Prosečna veličina kristalita anatas TiO_2 .

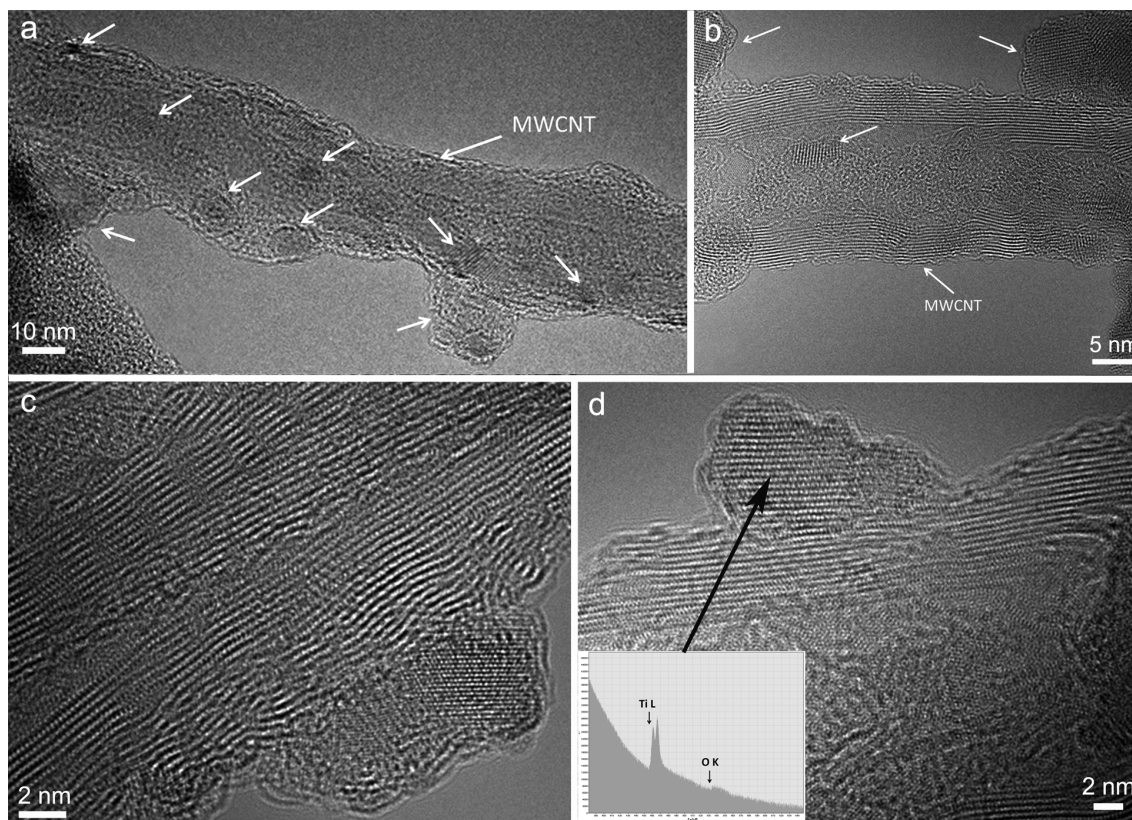
Uzorak	D_{srednje} (nm)
TiO_2	$14,0 \pm 0,1$
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$	$12,9 \pm 0,3$
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT1}$	$14,0 \pm 0,2$
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT2}$	$13,4 \pm 0,4$
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT3}$	$13,3 \pm 0,5$
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$	$13,9 \pm 0,4$

Radi boljeg razumevanja interakcije između TiO_2 i površine oksidisanih MWCNT, morfologija uzorka $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$ je proučavana FEG-SEM i TEM/HRTEM tehnikama (Slika 10.3) i upoređena sa uzorkom $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (Slika 10.2). Na osnovu FEG-SEM mikrografije (Slika 10.2) može se uočiti da nanokompozit $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$ (Slika 10.2 b) u poređenju sa $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ (Slika 10.2 a) ima veći prečnik: 46 ± 1 nm prema 34 ± 2 nm, što ukazuje na homogeniji i deblji sloj TiO_2 .



Slika 10.2. FEG-SEM mikrografije nanokompozita: a) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ i b) $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$.

Slike 10.3 a i 10.3 b dobijene visokorezulucionim transmisionim elektronskim mikroskopom (HRTEM) pri malom uvećanju jasno pokazuju prisustvo nanokristala TiO_2 na površini MWCNT. Na osnovu HRTEM slika 10.3 c i 10.3 d uočava se nasumična orijentacija nanokristala TiO_2 . Takođe, izmerene veličine kristalita su slične onima dobijenim XRD analizom i Scherrer-ovom jednačinom. Na slikama 10.3 c i 10.3 d jasno se uočava da su nanočestice TiO_2 u veoma bliskom kontaktu sa oksidovanom površinom MWCNT4. Spektar gubitka energije elektrona (The electron energy-loss spectrum (EELS)) (umetak na Slici 10.3 d) jasno pokazuje prisustvo Ti L_{23} pika na 450 eV i O K pika na 530 eV, što ukazuje na nanokristale čistog TiO_2 .



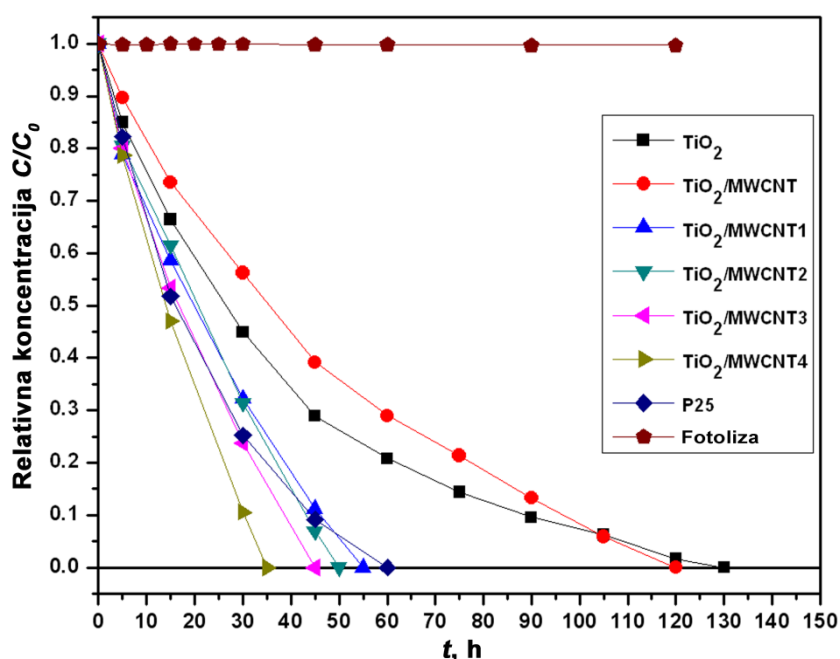
Slika 10.3. TEM/HRTEM slike $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$ nanokompozitnog fotokatalizatora (a i b) – nanočestice TiO_2 označene strelicama na površini MWCNT4, (c i d) – nasumična orijentacija nanokristala TiO_2 ; EELS kristalita TiO_2 – umetak na Slici 10.3d.

10.5.2. Proučavanje fotokatalitičke aktivnosti

Promena relativne koncentracije boje sa vremenom ozračivanja (Slika 10.4) pokazuje značajan uticaj oksidovanih MWCNT na fotokatalitičku aktivnost svih nanokompozita na bazi TiO_2 . Boja je potpuno razgrađena nakon 35 minuta ozračivanja u prisustvu $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$ fotokatalizatora, što predstavlja značajno poboljšanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje boje u poređenju sa P25 (faktor povećanja = 60 min. / 35 min. = 1,71) i čistim TiO_2 (3,71). Čak i veće vrednosti faktora povećanja 2,04 i 4,42, redom, dobijene su kada se računa aktivni TiO_2 u nanokompozitu.

Tri faktora doprinose poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti: adsorpcija molekula boje, apsorpcija svetlosti i razdvajanje i transport fotogenerisanih nosioca naelektrisanja

elektron-šupljina.¹⁷⁵ Adsorpciona sposobnost sintetisanih fotokatalizatora je povezana ne samo sa fizičkom adsorpcijom već i sa ne kovalentnim π - π interakcijama molekula boje i površine MWCNT.¹⁷³ Na osnovu rezultata fotokatalitičkih ispitivanja i teksturalnih karakteristika fotokatalizatora (Tabela 10.2) može se zaključiti da specifična površina, odnosno adsorpcija boje, nema primarni uticaj na fotokatalitičku razgradnju boje. Slično tome, Yan i saradnici¹⁷⁴ su pokazali da specifična površina nanokristalnog TiO₂ katalizatora sa različitim odnosom anatas/rutil ne predstavlja

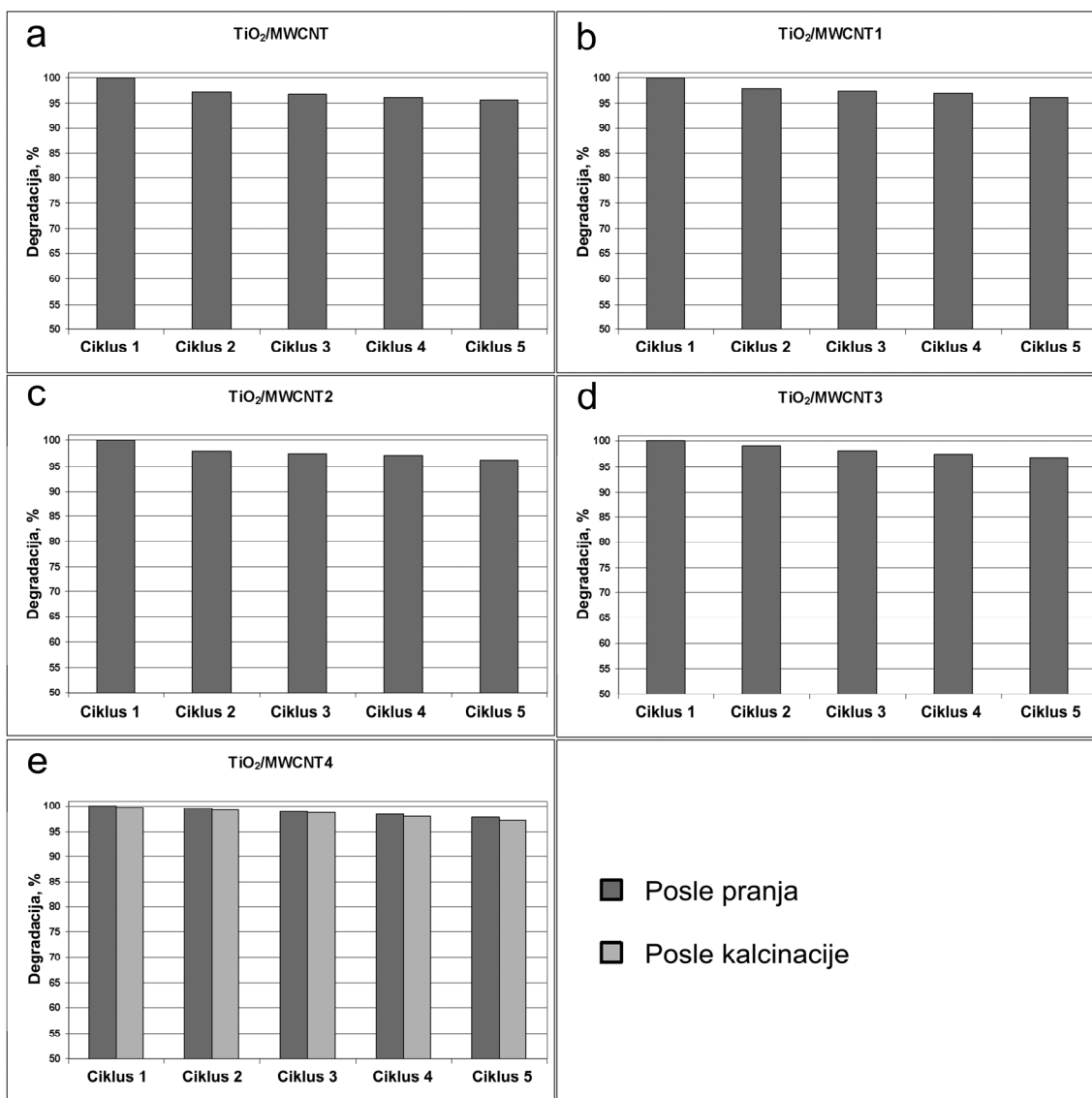


Slika 10.4. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom ozračivanja u prisustvu sintetisanih fotokatalizatora.

odlučujući (presudan) faktor u kontroli fotokatalitičke aktivnosti. Površinskom modifikacijom TiO₂ grafitnim ugljenikom dobija se efikasan fotokatalizator zahvaljujući intenzivnom transferu fotogenerisanih elektrona na međupovršini grafitni ugljenik/TiO₂, dok je ostvareno samo neznatno poboljšanje adsorpcionih karakteristika katalizatora u poređenju sa P25.¹⁷⁵ Fotokatalitička aktivnost nanokompozita grafen/TiO₂, sa različitim količinama grafena, je uglavnom poboljšana produženjem životnog veka fotogenerisanih parova elektron/šupljina i skoro u potpunosti je nezavisna od specifične površine fotokatalizatora.¹⁷⁶ Prema tome, moglo bi se pretpostaviti da

glavna uloga MWCNT potiče od elektron-akceptujućeg karaktera grafitnog sloja nanocevi koji doprinosi mnogo efikasnijem razdvajanju fotogenerisanih parova elektron/šupljina tj. suzbijanju njihove međusobne rekombinacije. Kiseonične funkcionalne grupe na međupovršini $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ podstiču elektron-transportna svojstva nanokompozita koja zavise od njihove vrste i ukupne kiselosti (Tabela 10.1). Međutim, poređenjem fotokatalitičke aktivnosti svih nanokompozita i čistog TiO_2 dolazi se do zaključka da sinergetski efekat povećanja razdvajanja fotogenerisanih parova elektron/šupljina i specifične površine doprinosi povećanoj fotokatalitičkoj razgradnji boje.

Studija ponovne upotrebljivosti fotokatalizatora pokazala je da nije bilo značajnijeg smanjenja fotodegradacione efikasnosti kod svih katalizatora (ukupno smanjenje je bilo u opsegu 2 – 5 % u poređenju sa početnom), što ukazuje na dobru postojanost sintetisanih fotokatalizatora (Slika 10.5). Pored toga, nije bilo značajnije razlike u fotokatalitičkoj aktivnosti $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$ katalizatora tretiranog jednostavnim pranjem ili kalcinacijom između uzastopnih ciklusa (Slika 10.5 e). Termičkim tretmanom i pranjem katalizatora između ciklusa uklanjaju se produkti razgradnje boje sa površine i iz šupljina katalizatora što dovodi do oporavka njegove aktivnosti. Ovakav rezultat ukazuje da je jednostavno pranje katalizatora efikasan i ekonomičan proces za moguću praktičnu primenu dobijenih fotokatalizatora.



Slika 10.5. Ponovna upotrebljivost sintetisanih fotokatalizatora: rezultati pet ponovljenih fotokatalitičkih ciklusa pod istim eksperimentalnim uslovima i uz odgovarajuće vreme ozračivanja: a) 120 min za TiO₂/MWCNT; b) 55 min za TiO₂/MWCNT1; c) 50 min za TiO₂/MWCNT2; d) 45 min za TiO₂/MWCNT3 i e) 35 min za TiO₂/MWCNT4.

10.6. Zaključak

Poboljšane fotokatalitičke performanse sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora su dobijene hidrolizom TiBr_4 i precipitacijom na različito oksidisane MWCNT. Oksidativnim tretmanom MWCNT uvode se značajne količine kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje imaju veoma važnu ulogu u nukleaciji i vezivanju TiO_2 , što značajno doprinosi povećanoj fotokatalitičkoj aktivnosti sintetisanih nanokompozita. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT4}$ fotokatalizator pokazuje značajno poboljšanje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje boje u poređenju sa P25 (faktor povećanja 1,71) i čistim TiO_2 (3,71). Čak i veće vrednosti faktora povećanja 2,04 i 4,42, respektivno, dobijene su kada se računa aktivni TiO_2 u nanokompozitu, što nesumljivo potvrđuje značaj funkcionalizovanih MWCNT kao nosača katalizatora. Može se pretpostaviti da poboljšano razdvajanje i transport fotogenerisanih nosioca naelektrisanja elektron/šupljina uglavnom doprinose velikoj fotokatalitičkoj aktivnosti nanokompozita, kao i povećanje specifične površine.

11. Sinteza viskoaktivnog nanokristalnog rutil-TiO₂ fotokatalizatora

U ovom poglavlju predstavljen je metod za kontrolisano dobijanje visokoaktivnog nano-štapićastog rutil TiO₂ fotokatalizatora polazeći od perokso-titanskog kompleksa (PTC). Utvrđeno je da molarni odnos Ti/H₂O₂ kontroliše veličinu i oblik rutil TiO₂ nano-štapićastih kristala. Ovi nano-štapići imaju veliku tendenciju za aglomeraciju kroz orijentaciono zavisno povezivanje duž {110} faceta, povećavajući na taj način odnos oksidacionih {111}/redukcionih {110} površina. Kvantitativna simulacija faznog kontrasta visokorezolucionih slika dobijenih korišćenjem aberaciono korigovanog transmisionog elektronskog mikroskopa ukazala je na prisustvo deficitarnosti kiseonika (kiseonikovih vakansija) u iznosu oko 10 at.%. Rutil TiO₂ nanoštapići aglomerišu sa velikim odnosom {111}/{110} površina i pokazuju veliku fotokatalitičku aktivnost.

11.1. Uvod

Titan(IV)-oksid se najčešće javlja, kao što je već rečeno, u tri kristalne modifikacije: rutil (tetragonalan), anatas (tetragonalan) i brukit (ortorombičan), i svaki oblik poseduje specifična fizička svojstva: energiju zabranjene zone, površinsko stanje, gustinu defektnih mesta, fotokatalitičku aktivnost itd.^{21,182} Fazno-kontrolisana sinteza anatasa i rutila zavisi od nekoliko faktora, uključujući pH rastvora, koncentraciju reaktanata i korišćeni mineralizator^{19,21,183-185}

Većina rutil TiO₂ fotokatalizatora pokazuje manju fotokatalitičku aktivnost od anatasa,^{21,186,187} mada nanostrukturni rutil TiO₂ može pokazivati bolje osobine u poređenju sa anatasom: veliku apsorpciju UV zračenja i hemijsku stabilnost¹⁸⁸ i eventualno veću fotokatalitičku aktivnost.¹⁸⁹ Ispitivane su različite metode sinteze rutil TiO₂ nanočestica a u cilju postizanja dobrih fotokatalitičkih karakteristika. Brojni radovi^{186,187,190-193} opisuju metod koji polazi od perokso-titanskog kompleksa (PTC) dobijenog korišćenjem različitih prekursora titana i vodonik-peroksida. Istaknuto je da

su veličine dobijenih kristalita znatno manje kada se koriste alkoksidni prekursori titana, pri čemu dobijeni materijali pokazuju umerenu (ograničenu) fotokatalitičku aktivnost.^{190,193}

Da bi se procenila i pravilno objasnila fotokatalitička aktivnost nanokristalinih materijala neophodno je proučavati nanokristalni rast i razvoj morfologije (specifična površina, poroznost, vrste površinskih faceta (ekspoziranih kristalnih ravni), itd.), jer imaju veliki uticaj na intenzitet interakcija između jona ili molekula i nanokristalnih površina. Evolucija (razvoj) morfologije je od posebnog značaja jer može znatno modifikovati fizičke osobine i površinsku reaktivnost.¹⁹⁴ Nedavno je pokazano da katalitička aktivnost nanokristalnog TiO₂ zavisi od prosečne veličine čestica i tipa (vrste) donora kiseonika, naime O₂ i H₂O₂, i potvrđeno kada je H₂O₂ donor kiseonika da kristali rutila pokazuju najveću aktivnost.^{195,196} Takođe se spekulisalo da je poreklo ovog fenomena mala brzina rekombinacije para elektron-šupljina u rutilu kada je donor kiseonika (oksidant) H₂O₂. Neki drugi autori su predložili potpuno suprotnu ideju, kojom se mala fotokatalitička aktivnost nanočestica rutil TiO₂ može dovesti u vezu sa unutrašnjom rekombinacijom fotogenerisanih parova elektron-šupljina.¹⁹⁷ Banfield i njegovi saradnici su otkrili da se morfologija nanokristala može promeniti pri hidrotermalnim uslovima kroz vezivanje kristalografski orijentisanih individualnih čestica.^{194,198} Takođe je pokazano da anizotropni rast nanokristala rutila, duž [001] pravca, dovodi do stvaranja nanoštapića sa dominantno ekspoziranim redukcionim {110} bočnim facetama i oksidacionim {111} facetama na vrhu.^{199,200} Poslednje su termodinamički manje stabilne i obično čine manjinu ekspoziranih kristalnih faceta (ravni).²⁰¹ Dakle, povećanje fotokatalitičke aktivnosti, tj. efikasno razdvajanje elektrona/šupljina na redukcionim/oksidacionim ekspoziranim facetama je postignuto povećanjem površinskog odnosa oksidacionih u odnosu na redukcionih kristalnih faceta.^{199,202}

Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita uticaj molarnog odnosa Ti/H₂O₂ i vremena razlaganja perokso-titanskog kompleksa (PTC) na TiO₂ kristalnu strukturu, veličinu kristalita i razvoj morfologije na nanometarskom nivou, kao i da se razjasni uticaj samo-organizovanih nanokristalnih agregata rutil TiO₂ na fotokatalitičku aktivnost.

11.2. Eksperimentalni deo

11.2.1. Materijali

Svi materijali, titan(IV)-izopropoksid (Sigma-Aldrich), H₂O₂ (30 % w/w – Merck) i 2-propanol (Merck) su korišćeni kao što su dobijeni od proizvođača. Dejonizovana voda (Milipore-SAD, 18 MΩ cm otpornosti) je korišćena za pranje uzoraka i pravljenje rastvora.

11.2.2. Priprema katalizatora

Fotokatalizator je sintetisan niskotemperaturnom razgradnjom perokso-titanskog kompleksa, pri većim molarnim odnosima Ti/H₂O₂ nego što je nedavno predstavljeno u literaturi.¹⁹³ U trogri balon (50 cm³) uronjen u ledeno kupatilo i opremljen kondenzatorom, levkom za ukapavanje i termometrom, dodato je 11 cm³ dejonizovane vode uz mešanje magnetnom mešalicom. U tipičnoj reakciji, alkoholni rastvor Ti(IV)-izopropoksida (1,65 mmol u 5,6 cm³ 2-propanola) je polako dodat u hladnu vodu (0-5 °C) uz snažno mešanje, pri čemu je na taj način dobijena mutna bela disperzija. Posle hlađenja do ~0 °C ukapavanjem je dodata odgovarajuća količina 30 % H₂O₂ (molarni odnos Ti/H₂O₂: 1/90, 1/100, 1/110 i 1/150) na konstantnoj temperaturi. Zamućena bela disperzija se postepeno menja u bistar narandžasto-žučkast rastvor ukazujući na formiranje vodeno-rastvornog perokso-titanskog kompleksa. U ovom trenutku je uklonjeno ledeno kupatilo i mešanje je nastavljeno dodatnih 30 minuta dok se uspostavila sobna temperatura. Balon je uronjen u uljano kupatilo i zagrevan na 97 °C u toku 12, 24, 36, 48 ili 60 sati. Nakon završetka reakcije, dobijena TiO₂ disperzija je profiltrirana pomoću vakuuma kroz PTFE membranski filter čija je veličina pora 0,05 μm. Dobijeni TiO₂ je ispran dejonizovanom vodom, sušen 24 h na 70 °C i spraošen u ahatnom avanu.

11.3. Karakterizacija

Infracrveni spektri sa Furijevom transformacijom (FTIR) su snimljeni u transmisionom modu korišćenjem BOMEM (Hartmann&Braun) spektrofotometra. Kristalna struktura dobijenog TiO₂ je karakterisana rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) korišćenjem uređaja BRUKER D8 ADVANCE sa Vario 1 fokusirajućim primarnim monohromatorom (Cu_{Kα1} zračenje, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Teksturalne karakteristike dobijenih TiO₂ prahova su ispitane korišćenjem B.E.T. metode za određivanje specifične površine, B.J.H. metode za određivanje parametara mezoporoznosti i Gurvich-ove metode za kvantifikaciju ukupne zapremine pora na osnovu podataka za adsorpciju i desorpciju azota na temperaturi tečnog azota (ASAP 2020, Micromeritics-SAD). Difuziono-refleksioni spektri sintetisanih fotokatalizatora su snimljeni u opsegu talasnih dužina od 220 do 1000 nm, korišćenjem Shimadzu 2600 UV-Vis spektrofotometra opremljenog integracionom sferom i BaSO₄ kao standardom. Morfološka karakterizacija je vršena skenirajućim elektronskim mikroskopom (FEG-SEM) MIRA3 XMU (TESCAN, Republika Češka). Konvencionalna transmisiona elektronska mikroskopija (CTEM) je izvršena pomoću AEM JEOL 200CX i JEOL 2100F mikroskopa na 200 kV. Visokorezulaciona transmisiona mikroskopija (HRTEM) i spektroskopske analize su izvršene korišćenjem TEAM0.5 aberaciono korigovanog transmisionog elektronskog mikroskopa, opremljenog GIF Tridium filterom snimanja. CrystalKitX i MacTepas softverski paketi su korišćeni za modelovanje strukture i simulaciju slike eksperimentalnih podataka dobijenih visokorezulacionim transmisionim mikroskopom.

11.4. Fotokatalitička aktivnost

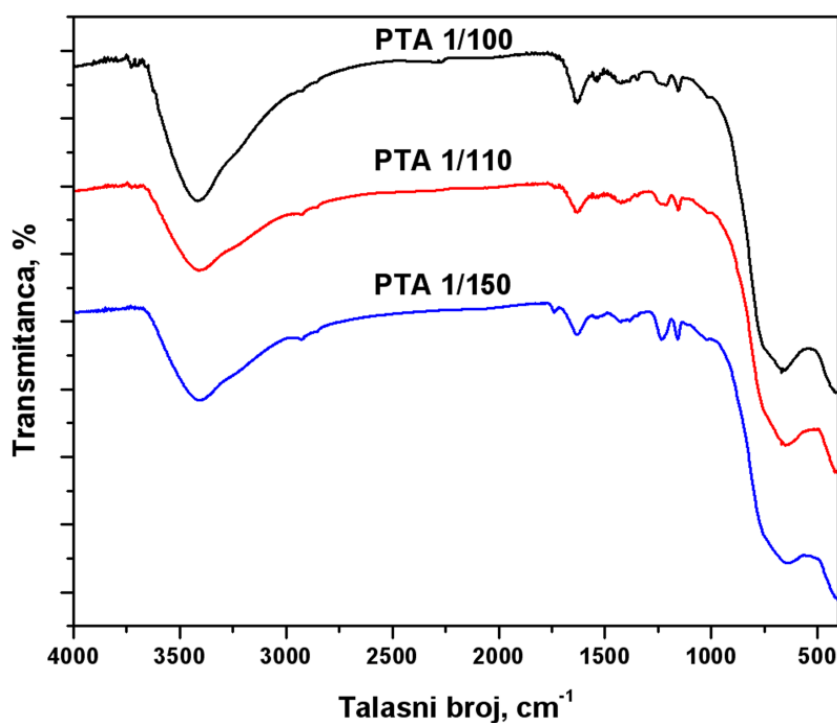
Fotokatalitička razgradnja tekstilne boje C.I. Reactive Orange 16 (Bezema) je praćena promenom apsorbanace rastvora u prisustvu fotokatalizatora. Uobičajeno, 25 mg fotokatalizatora je dodato u 12,5 cm³ vodenog rastvora boje (50 mg dm⁻³), u fotoreaktor (od Pyrex[®] stakla) sa vodenim hlađenjem, na konstantnoj temperaturi (293 K). Pre ozraćivanja, suspenzija je ultrazvućno tretirana 5 minuta da bi se obezbedila dobra disperzija fotokatalizatora. Nakon toga, disperzija je mešana 30 minuta u mraku radi uspostavljanja adsorpciono/desorpcione ravnoteže između molekula boje i površine fotokatalizatora a zatim ozraćivana UVA lampom (125 W; 12,7 mW cm⁻²; Philips) uz mešanje magnetnom mešalicom. Uzorak (1 cm³) je uzet i profiltriran kroz špric filter (0,2 μm poli(vinilidin fluorid) (PVDF), Whatman). Promena koncentracije boje sa vremenom je praćena smanjenjem apsorbanace korišćenjem UV-Vis spektrofotometra (Shimadzu UV-1800, Japan). Intenzitet UV svetlosnog zraćenja je meren korišćenjem UVX Digital Intensity Meter (Cole-Parmer, USA; Model: 97-0015-02(UVX)) i 365 nm senzora (97-0016-02(UVX36)). Uraćeni su i uporedni eksperimenti korišćenjem komercijalnog TiO₂ fotokatalizatora Degussa (Evonik) P25.

11.5. Rezultati i diskusija

Rezultati fotokatalitičkih ispitivanja (Slike 11.15 i 11.16) su pokazali da je optimalno vreme temperaturnog tretmana (temperaturne razgradnje PTC) 48 sati, pri molarnom odnosu $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/100$, (PTA 1/100-48; Slika 11.16), pa se svi rezultati, dobijeni pri različitim molarnim odnosima 1/100, 1/110 i 1/150, odnose na katalizatore dobijene za gore navedeni vremenski period.

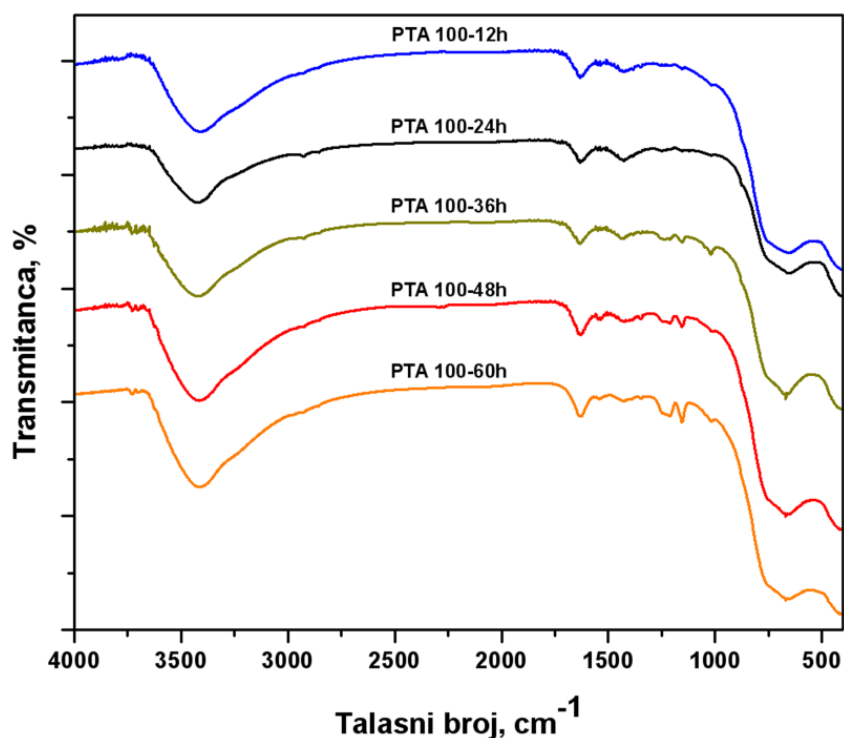
11.5.1. FTIR analiza

FTIR spektri TiO_2 uzoraka dobijenih pri molarnim odnosima $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1/100, 1/110 i 1/150 su prikazani na Slici 11.1, kao i spektri fotokatalizatora PTA 1/100 dobijenog pri različitim vremenima temperaturnog razlaganja (Slika 11.2).



Slika 11.1. FTIR spektri TiO_2 fotokatalizatora dobijenih pri molarnim odnosima $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1/100, 1/110 i 1/150.

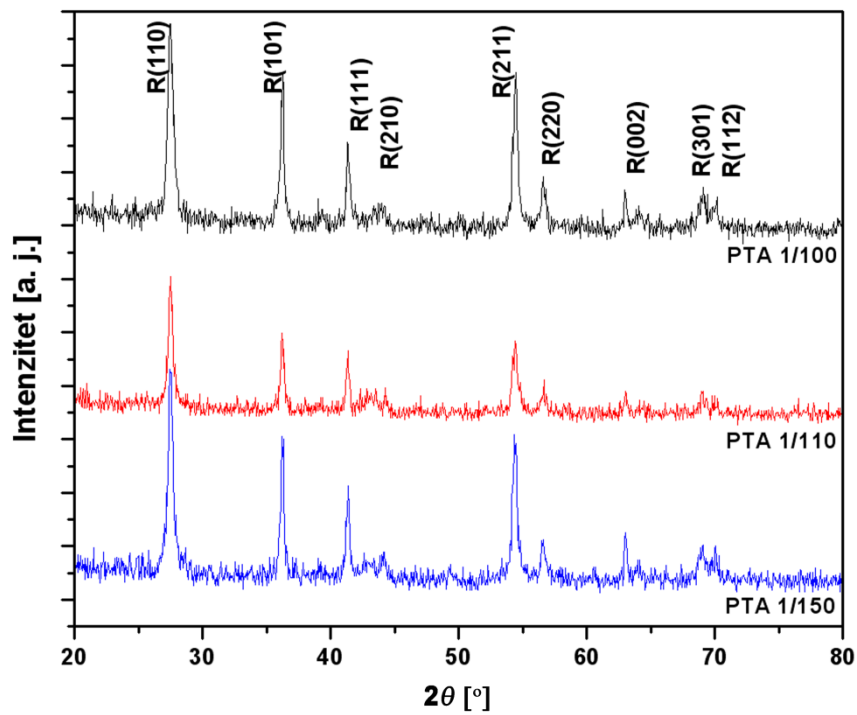
Osušeni materijal pokazuje pikove na 570, 1120, 1220, 1404 i 1630 cm^{-1} , kao i široku traku u opsegu od 3200–3600 cm^{-1} . Apsorpcioni pikovi sa maksimumom na $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ i 1630 cm^{-1} mogu se pripisati vibracijama istezanja i savijanja OH grupa, redom, prisutnih na površini TiO_2 i od adsorbovane vode. Vibracija savijanja perokso veze (-O-O-) TiO_2 sola, uočena na $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$, nestala je nakon 16 sati termičkog tretmana.¹⁹¹ Široki apsorpcioni pik uočen na $\approx 570 \text{ cm}^{-1}$ potiče od vibracija istezanja Ti-OH veze. Pikovi na 1350 i 1550 cm^{-1} predstavljaju simetrične i asimetrične vibracije istezanja $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, respektivno. Razlika između *sym* (simetričnih) i *asym* (asimetričnih) vibracija je oko 200 cm^{-1} , što ukazuje da su karboksilne grupe vezane za Ti(IV) na monodentatni način. Pokazano je da se formatni anjoni mogu koordinirati na oba načina, monodentatno ili bidentatno, preferencijalno povezujući dva Ti mesta na {110} površini, dok zbog većeg rastojanja između dva Ti mesta na {111} kristalnoj površini (faceti), to nije slučaj.²⁰³ Analogno, propionati mogu stvoriti vezujući koordinacioni kompleks, doprinoseći na taj način orjentacionom povezivanju nanoštapića rutila. Sa povećanjem vremena termičke razgradnje perokso-titanskog kompleksa dolazi do povećanja intenziteta pikova na 1120 i 1220 cm^{-1} , koji se mogu pripisati simetričnim i asimetričnim vibracijama C-O veze karboksilatnih anjona površinski vezanih na eksponiranim {110} facetama (Slika 11.2) (detaljnije u poglavljima 11.5.2., 11.5.6. i 11.5.8.).



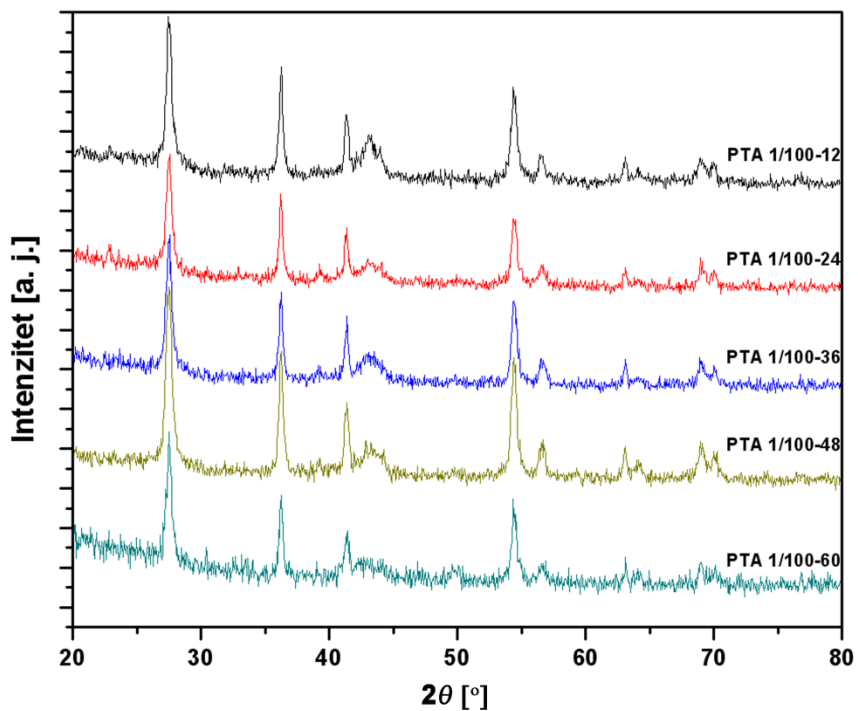
Slika 11.2. FTIR spektri fotokatalizatora dobijenog pri molarnom odnosu Ti/H₂O₂ 1/100 i različitim vremenima termičke razgradnje.

11.5.2. XRD analiza

TiO₂ katalizatori sintetisani pri različitim molarnim odnosima i u toku 48 h termičke razgradnje (Slika 11.3), kao i pri različitim vremenima termičke razgradnje a za 1/100 molarni odnos (Slika 11.4) pokazuju slične rendgenske difraktograme koji se pripisuju čistoj fazi rutila (tetragonalna prostorna grupa $P4_2/mnm$ (D_{4h}) (N_o 136)) sa parametrima rešetke $a = b = 0,452$ nm i $c = 0,294$ nm). Ovi difraktogrami pokazuju jake karakteristične pikove na $2\theta = 27,5^\circ$, $36,1^\circ$ i $54,4^\circ$ koji odgovaraju ravnima rutila (110), (101) i (211), redom. Dodatno, u rendgenskim difraktogramima (Slika 11.3). (111) refleksija je intenzivnija u poređenju sa standardnim difraktogramima za rutil i nedavno publikovanim rezultatima,¹⁹⁹ što se vidi i iz odnosa intenziteta pikova $I_{(111)}/I_{(101)}$ (Tabela 11.1).



Slika 11.3. Rendgenski difraktogrami za sintetisane fotokatalizatore PTA 1/100, 1/110 i 1/150.



Slika 11.4. Rendgenski difraktogrami fotokatalizatora dobijenih pri molarnom odnosu $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1/100 i različitim vremenima termičke razgradnje.

Interpretacija XRD kristalografskih rezultata na osnovu utvrđenih odnosa difrakcionih intenziteta ($I_{(110)}/I_{(101)}$) i ($I_{(111)}/I_{(101)}$) (Tabela 11.1), ukazuje na to da je agregacija sa preferentnom orijentacijom u saglasnosti sa uočenom velikom eksponiranošću {111} faceta (detaljnije u poglavlju 11.5.6.). Najveći odnos difrakcionih intenziteta ($I_{(111)}/I_{(101)}$) kod dobro kristalisanih nanoštapića PTA 1/100 fotokatalizatora je jasan pokazatelj važnosti oksidacionih {111} faceta u povećanju fotokatalitičke aktivnosti (Slika 11.14) (detaljnije u poglavlju 11.5.8.).

Tabela 11.1. Odnos difrakcionih intenziteta za kristalne ravni rutila: ($I_{(110)}/I_{(101)}$) i ($I_{(111)}/I_{(101)}$).

Rutil TiO ₂	$I_{(110)}/I_{(101)}$	$I_{(111)}/I_{(101)}$
PTA 1/100 ^a	1,25	0,59
PTA 1/100 ^b	1,27	0,61
PTA 1/110	1,61	0,58
PTA 1/150	1,41	0,56
Ref ¹⁹⁹	1,98	0,44
Ref ²⁰⁴	0,41	0,31

^a – transmisioni mod; ^b – refleksioni mod

Rast i razvoj nanokristala je analiziran korišćenjem TEM i XRD tehnika i utvrđeno je da je molarni odnos Ti/H₂O₂ glavni faktor koji kontroliše veličinu kristala. Povećanje odnosa Ti/H₂O₂ ne dovodi do formiranja druge kristalne faze, već se širina pika smanjuje, što ukazuje na rast kristala. Srednja veličina kristalita primarnih čestica, određena korišćenjem Scherrer-ove jednačine (jedn. 39), raste sa povećanjem molarnog odnosa, od 13±0,4 nm za odnos 1/100 do 17±0,6 nm za molarni odnos Ti/H₂O₂=1/150. Takođe, može se uočiti i mala zavisnost veličine kristalita od vremena termičkog tretmana, a pri molarnom odnosu Ti/H₂O₂=1/100 (Tabela 11.2).

Tabela 11.2. Srednja veličina prečnika kristalita fotokatalizatora PTA 1/100, PTA 1/110 i PTA 1/150 dobijenih pri različitim vremenima temperaturnog tretmana.

Fotokatalizator	D_{srednje} (nm)
PTA 1/100-12	14,1±0,9
PTA 1/100-24	13,4±0,7
PTA 1/100-36	13,1±0,6
PTA 1/100-48	13,0±0,4
PTA 1/110-48	14,0±0,5
PTA 1/150-48	17,0±0,6
PTA 1/100-60	14,1±0,5

11.5.3. Teksturalna analiza

Teksturalni parametri sintetisanih TiO₂ prahova su dati u Tabelama 11.3 i 11.4, dok je raspodela veličina pora za uzorke PTA 1/100 i PTA 1/150 prikazana na Slici 11.5. Sa Slike 11.5 može se primetiti da sintetisani prahovi imaju široku mezoporoznu raspodelu veličina pora, a koja se odnosi na pore u klasterima.

Tabela 11.3. Teksturalni parametri PTA 1/100, 1/110 i 1/150 fotokatalizatora.

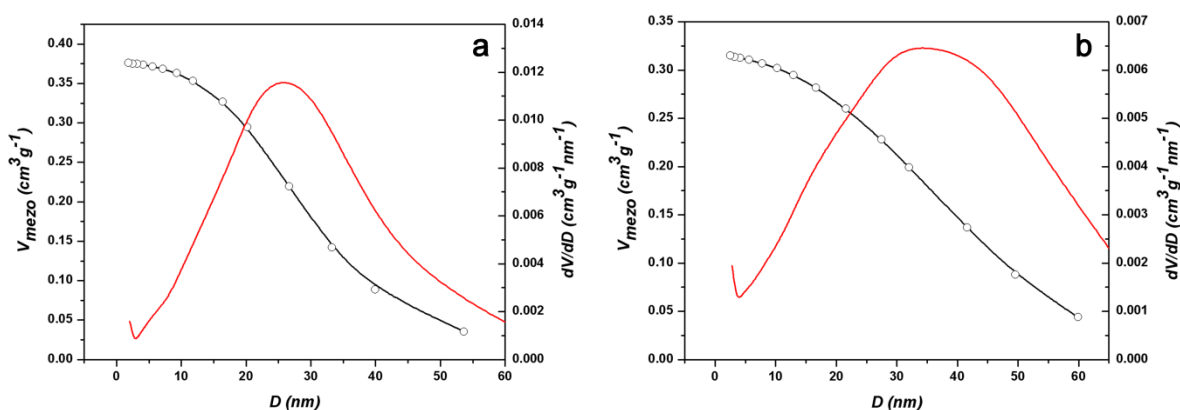
Parametar/fotokatalizator	PTA 1/100	PTA 1/110	PTA 1/150
Specifična površina, S_p (m ² g ⁻¹)	72,439 (±0,763)	68,105 (±0,150)	65,386 (±0,161)
Ukupna zapremina pora, $V_{\text{uk.}}$ (cm ³ g ⁻¹)	0,378	0,368	0,328
Zapremina mezopora, V_{mezo} (cm ³ g ⁻¹)	0,369	0,362	0,315
Srednja vrednost prečnika mezopora $D_{\text{mezo sr.}}$ (nm)	23,477	24,426	26,909

Specifična površina, ukupna zapremina pora i mezopora se smanjuju sa povećanjem molarnog odnosa Ti/H₂O₂ i vremena temperaturnog tretmana. Takav

rezultat je indikacija da se veličina kristalita i prostor između čestica, pri većim molarnim odnosima Ti/H₂O₂, povećavaju kao rezultat bilo ukрупnjavanja nanočestica ili nukleacije i rasta kristala unutar mezopora.^{205,206} Rezultati B.E.T. i B.J.H. analiza (Tabele 11.3 i 11.4) i fotokatalitičkih ispitivanja (Poglavlje 11.5.8.: Slike 11.14 i 11.15) ukazuju na značajan uticaj teksturalnih faktora na fotokatalitičke performanse, što znači da povećanje raspoloživosti površinski aktivnih mesta utiče na povećanje fotokatalitičke efikasnosti (aktivnosti).

Tabela 11.4. Teksturalni parametri PTA 1/100-12, PTA 1/100-24, PTA 1/100-36, PTA 1/100-48 i PTA 1/100-60 fotokatalizatora.

Parametar/fotokatalizator	PTA 1/100-12	PTA 1/100-24	PTA 1/100-36	PTA 1/100-48	PTA 1/100-60
Specifična površina, S_p (m ² g ⁻¹)	87,276 (± 0,591)	83,486 (± 0,583)	73,134 (± 0,477)	72,439 (± 0,763)	67,118 (± 0,953)
Ukupna zapremina pora, $V_{uk.}$ (cm ³ g ⁻¹)	0,431	0,394	0,393	0,378	0,365
Zapremina mezopora, V_{mezo} (cm ³ g ⁻¹)	0,423	0,389	0,386	0,369	0,357
Srednja veličina prečnika mezopora $D_{mezo sr.}$ (nm)	20,486	21,925	22,504	23,477	24,165



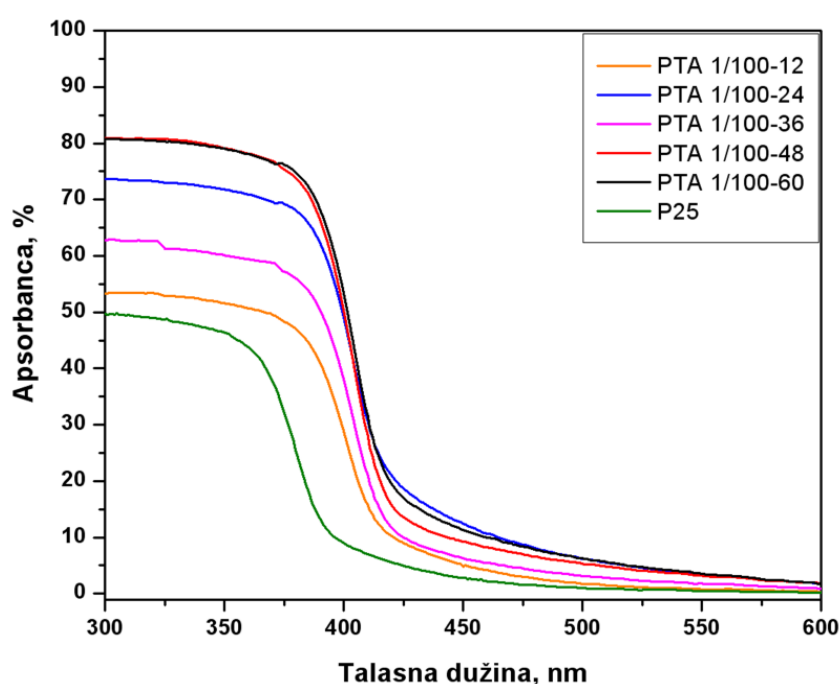
Slika 11.5. B.J.H. raspodela veličina pora sintetisanih fotokatalizatora a) PTA 1/100 i b) PTA 1/150.

11.5.4. Analiza difuziono-refleksionom spektroskopijom (DRS)

Difuziono-refleksioni spektri sintetisanih fotokatalizatora prikazani su na Slici 11.6. Vrednosti apsorpcionih granica fotokatalizatora se određuje kao tačka preseka tangente na spektralnu krivu u prevojnoj tački i horizontalne ose (talasne dužine). Vrednosti energija zabranjene zone koje odgovaraju određenim talasnim dužinama apsorpcionih granica sintetisanih fotokatalizatora su izračunate korišćenjem zavisnosti,²⁰⁷

$$E_{bg} = 1240 / \lambda \quad (40)$$

a rezultati su predstavljeni u Tabeli 11.5. Povoljnija elektronska struktura sintetisanih fotokatalizatora, tj. njihova manja vrednost energije zabranjene zone u poređenju sa P25, značajno doprinosi efikasnijem ekscitovanju elektrona.



Slika 11.6. UV-vis difuziono-refleksioni spektri sintetisanih fotokatalizatora.

Na osnovu vrednosti talasne dužine apsorpcionih granica sintetisanih fotokatalizatora i odgovarajućih energija zabranjene zone (Slika 11.6 i Tabela 11.5) može se uočiti mali uticaj vremena termičke razgradnje PTC na vrednosti λ i E_{bg} , dok povećanje molarnog odnosa Ti/H₂O₂ dovodi do neznatnog povećanja energije zabranjene zone.

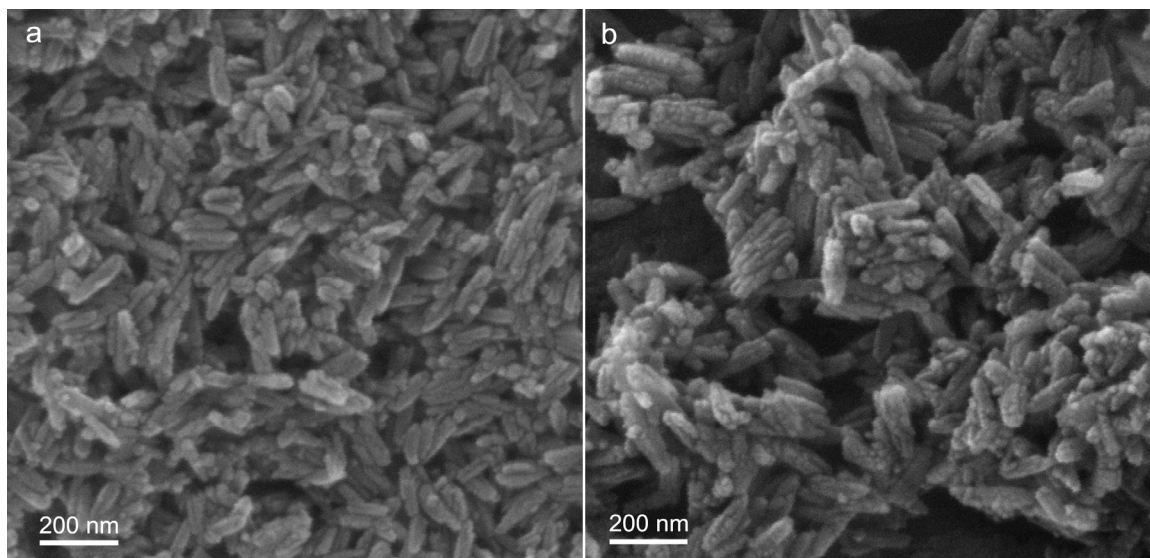
Tabela 11.5. Talasne dužine (λ) apsorpcionih granica sintetisanih fotokatalizatora i njihove odgovarajuće energije zabranjene zone (E_{bg}).

Uzorak	λ , nm	E_{bg} , eV
PTA 1/100-12	420	2,95
PTA 1/100-24	422	2,94
PTA 1/100-36	422	2,94
PTA 1/100-48	423	2,93
PTA 1/100-60	424	2,92
P25	401	3,09 (3,093)
P25 ^a	400	3,10
PTA 1/110	418	2,97
PTA 1/150	419	2,96

^a Ref^{208,209}

11.5.5. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom

Sa FEG-SEM mikrografija fotokatalizatora dobijenih pri molarnom odnosu Ti/H₂O₂ 1/100 i 1/150 (Slika 11.7 a i b) uočava se da su čestice štapićastog oblika. Na osnovu SEM analize (Slika 11.7), dimenzije nanoštapića, određene korišćenjem MIRA TESCAN *in-situ* softvera za merenje, bile su: dužina 142±13 nm i širina 34±4 nm za TiO₂ čestice dobijene pri molarnom odnosu Ti/H₂O₂ 1/100, i veći štapićasti klasteri dužine 217±17 nm i širine 50±6 nm su dobijeni pri molarnom odnosu Ti/H₂O₂ 1/150. Generalno, za sve uzorke je dobijena uska raspodela veličine čestica. Veći TiO₂ klasteri, dobijeni pri većim molarnim odnosima Ti/H₂O₂, mogu biti posledica dva procesa: nukleacije i rasta kristala i orijentaciono zavisnog povezivanja kristalita/nanoštapića (detaljnije u poglavlju 11.5.6.).

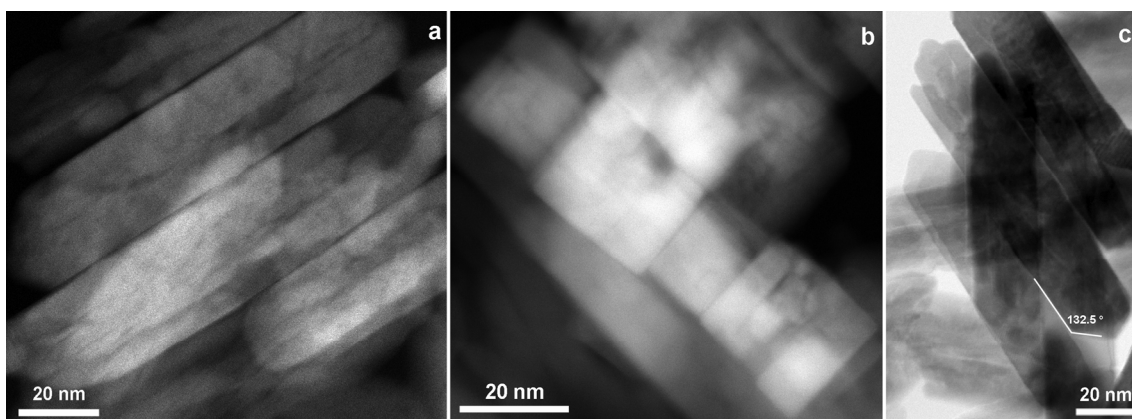


Slika 11.7. FEG-SEM slike uzoraka dobijenih pri a) 1/100 i b) 1/150 molarnom odnosu Ti/H_2O_2 .

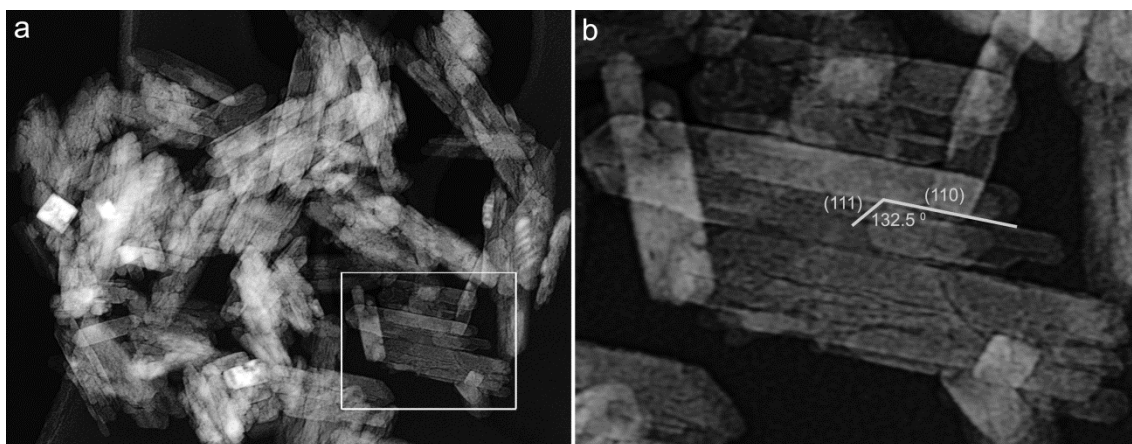
11.5.6. TEM/HRTEM/STEM analiza

Na TEM Slikama 11.8 i 11.9 prikazana je karakteristična morfologija TiO_2 nanoštapića. Pored toga, TEM slike katalizatora dobijenih termičkim tretmanom u trajanju 12, 36 i 60 sati su prikazane na Slici 11.10, koja prikazuje razvoj morfologije nanoštapića i formiranje većih nanoštapićastih klastera sa povećanjem vremena razgradnje perokso-titanskog kompleksa (PTC), a pri sintezi fotokatalizatora sa molarnim odnosom Ti/H_2O_2 1/100. Rast nanoštapića i formiranje piramidalne morfologije na njihovom vrhu, tj. eksponiranje $\{111\}$ faceta je povezano sa vremenom razgradnje PTC i utvrđeno je da je 48 sati neophodan period za razvoj optimalnog površinskog odnosa $\{111\}/\{110\}$ eksponiranih faceta.

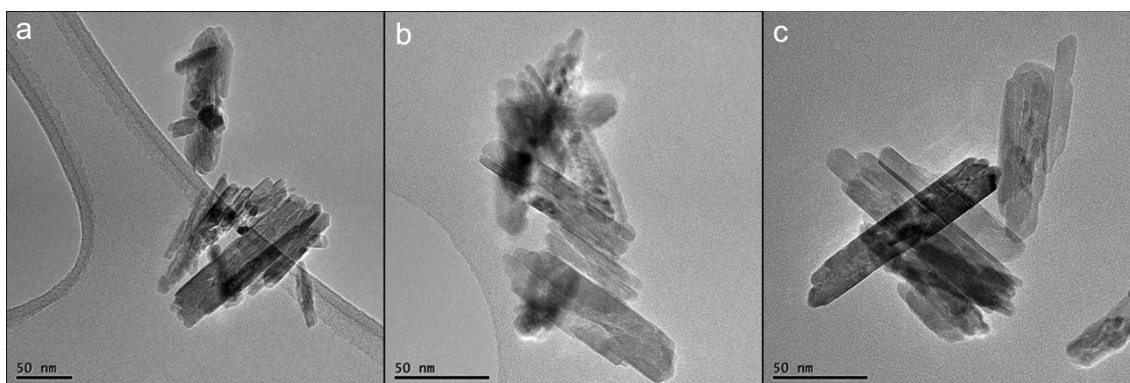
Slika 11.8 prikazuje STEM-HAADF (skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima) snimke nanoštapića PTA 1/100, koji predstavlja fotokatalizator sa najvećom aktivnošću (Slika 11.15). Sa Slike 11.8 b može se uočiti da su samo-povezujući klasteri nastali čvrstim bočnim povezivanjem pojedinačnih nanoštapićastih kristalita duž $\{110\}$ faceta.



Slika 11.8. STEM-HAADF slike samo-sklopljenih nanoštapićastih klastera (PTA 1/100-48) orjentisanih svojom uzdužnom osom: normalno (a), i paralelno (b) na elektronski snop, snimljene blizu 110 i 001 zonske ose, redom; različiti nivoi sive boje ukazuju na različite debljine TiO_2 nanokristala; ugaona STEM slika svetlog polja (c) prikazuje trouglaste vrhove TiO_2 nanoštapića.

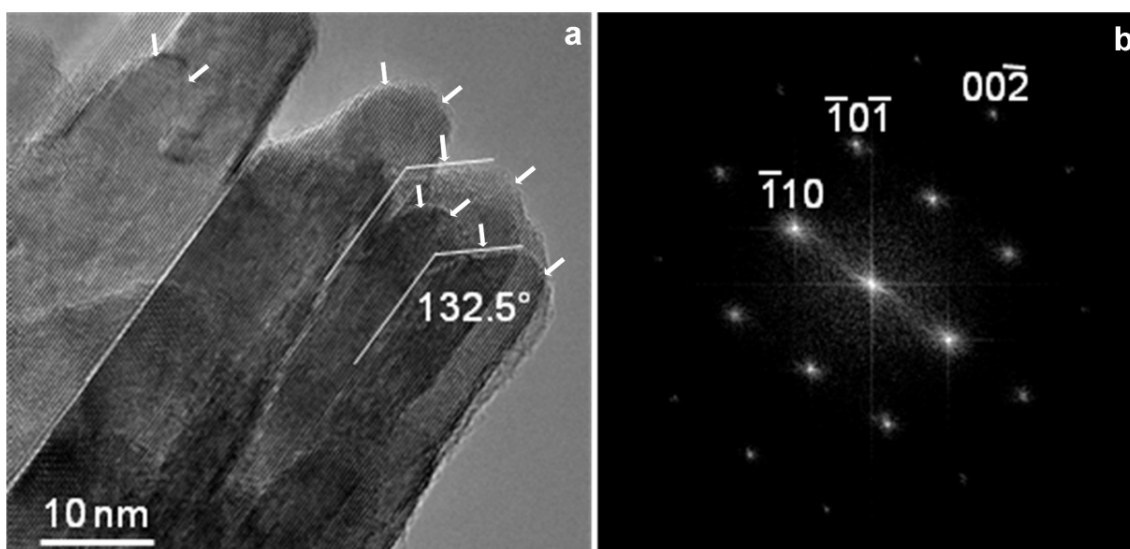


Slika 11.9. TEM slika fotokatalizatora PTA 1/100 a) i, umetak označen na a), visoko grupisanih samo-sklopljenih klastera nanoštapića TiO_2 b).



Slika 11.10. TEM slike fotokatalizatora PTA 1/100 dobijenog nakon a) 12 h, b) 36 h i c) 60 h temperaturne razgradnje PTC.

Visokorezuluciona transmisiona elektronska mikrografija (HRTEM) samo-sklopljenih rutil PTA 1/100 nanoštapića sa velikim brojem $\{111\}$ faceta prikazana je na Slici 11.11 a. Preferencijalni rast nanoštapića TiO_2 duž $[001]$ ose (Slika 11.11 a) je potvrđen FFT-om (brza Furijeova transformacija od engl. *Fast Fourier transformation*) na Slici 11.11 b koja takođe ukazuje na identičnu orijentaciju i izduženje svih nanoštapića duž c-ose (Slika 11.11 a).

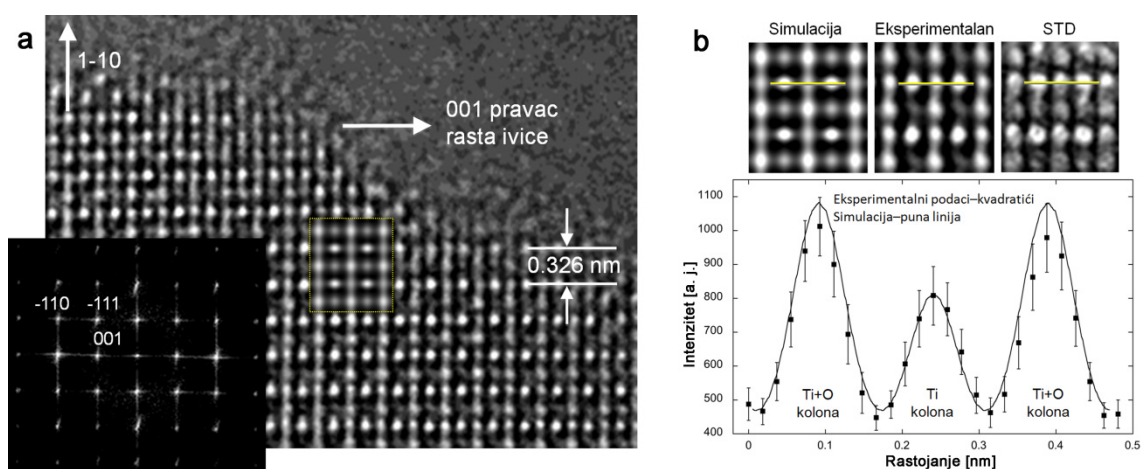


Slika 11.11. a) HRTEM mikrografija samo-sklopljenih rutil TiO_2 nanoštapića putem orijentaciono zavisnog povezivanja, snimljena blizu 110 zonske ose (eksponirane $\{111\}$ facete su označene strelicama); b) FFT slike pod a) ukazuje na identičnu orijentaciju svih nanoštapića.

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da je redosled brzina rasta (R) rutil TiO_2 kristalnih faceta $R(001) > R(110) > R(111)$, što je rezultiralo formiranjem pravougaone štapićaste morfologije sa piramidalnim vrhom na obe strane.²⁰⁰ Trougaoni krajevi, tj. piramidalna morfologija nanoštapića TiO_2 je vidljiva na Slikama 11.8 c i 11.11 a, prikazujući jasno ugao od 132.5° , koji odgovara uglu između $\{110\}$ and $\{111\}$ faceta kristala rutila.²⁰¹ Razvoj kristalne faze, kristaliničnosti i morfologije TiO_2 dobijenog kontrolisanom temperaturnom razgradnjom perokso-titanskog kompleksa (PTC) je uglavnom određen molarnim odnosom $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$, i povezan sa pravcima razgradnje PTC.¹⁹³ Kvantni hemijski proračuni (na nivou DFT-a) su predvideli sve moguće intermedijarne strukture koje su bile od koristi pri pretpostavljanju mogućeg reakcionog mehanizma (putanja) formiranja i razgradnje (fazne transformacije) perokso-titanskog kompleksa (PTC) pod različitim reakcionim uslovima, npr. molarni odnos $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$.¹⁹³ Optimizovana struktura svih mogućih (verovatnih) intermedijarnih kompleksa (minimum energije i frekvencije za svaki kompleks) dobijena za određene reakcione putanje, ukazuje da planarno postavljanje dve perokso grupe i postupno formiranje tri, tetra i penta metalnih struktura favorizuje kristalizaciju rutila.¹⁹³

HRTEM slika (Slika 11.12 a) prikazuje kristalnu prirodu rutil TiO_2 nanočestica sa rastojanjem u kristalnoj rešetki od 0.326 nm, što je u skladu sa vrednošću d za rutli (110) kristalnu ravan. FFT na Slici 11.12 a potvrđuje da su svi nanoštapići u ovom samo-sklopljenom klasteru identično orjentisani, a FFT višestrukih nanočestica (Slika 11.12 b) pokazuje veoma dobro slaganje sa referentnim podacima za kristal rutila. Slika 11.12 b takođe ukazuje na moguće prisustvo deficitarnosti kiseonika u masi. Na osnovu kvantitativne simulacije faznog kontrasta visokorezulucionih slika ustanovljena je prosečna koncentracija vakansija kiseonika u masi rutil nanoštapića od oko 10 at.%. Individualne O-vakansije dominiraju na nestehiometrijskoj (110) površini, i na osnovu teoretskih proračuna, one se međusobno odbijaju.²⁰³ Titan(IV)-oksid može da podrži širok spektar deficitarnosti kiseonika, TiO_{2-x} gde je $x = 0$ do 0.33, putem formiranja planarnih defekata, poznatih kao kristalografske ravni smicanja (CS), model koji objašnjava lokalne varijacije u stehiometriji.^{210,211} Pored toga, za vakansije kiseonika je smatrano da povećavaju reaktivnost TiO_2 (110) površine^{210,211} i da predstavljaju elektron-donirajuća mesta koja poboljšavaju transport naelektrisanja i pomeraju

Fermijev nivo ka provodnoj zoni, na taj način pospešujući brzo razdvajanje naelektrisanja na međupovršini poluprovodnik/elektrolit.^{212,213}

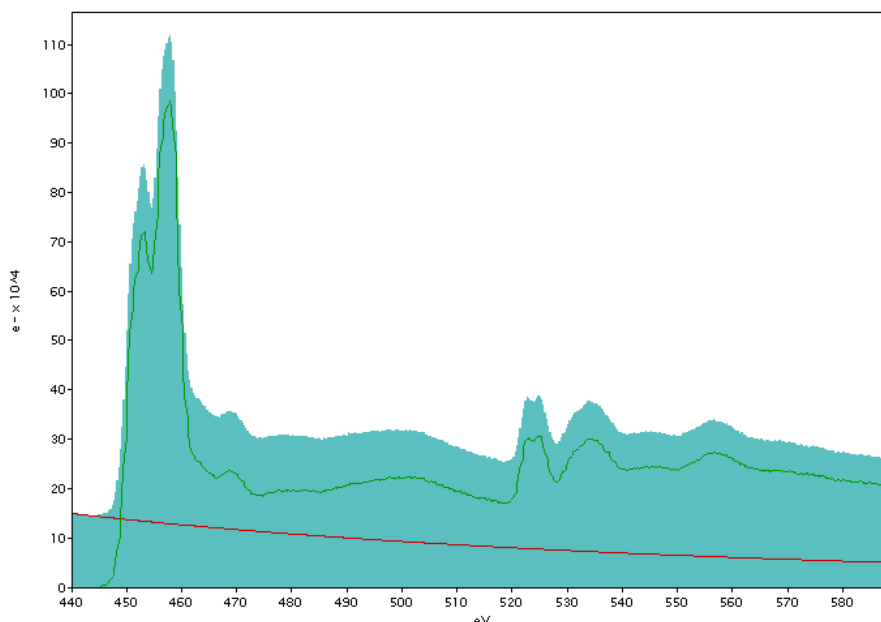


Slika 11.12. *Mehanizam ivičnog rasta duž [001] pravca a) Eksperimentalna HRTEM slika sa odgovarajućom FFT i umetkom koji pokazuje simuliranu HREM sliku za defokus $\Delta f = +5$ nm (pozicija belih atoma na slici) i debljinu $t = 4$ nm; b) Prosečna eksperimentalna i simulirana slika sa standardnom devijacijom (STD) rutil- TiO_2 strukture, sa profilnom linijom duž Ti i Ti+O kolona.*

Sasvim je moguće da se samoorganizovanje (samo-sklapanje) nanoštapićastih klastera odvija orjentacionim povezivanjem individualnih TiO_2 nanoštapića duž $\{110\}$ faceta, kao što se može uočiti na Slikama 10.8 i 10.10. Ovaj fenomen je opisan u nedavno objavljenom radu²¹⁴ u kojem su autori pokazali da čestice koje formiraju klaster podležu kontinualnoj rotaciji sve do uspostavljanja idealnog slaganja kristalnih rešetki. Kada se uspostavi kontakt, dalji rast klastera se nastavlja bočnim atom-po-atom dodavanjem putem nukleacije i rasta (ispupčenih) ivica duž [001] pravca, kao što se uočava na Slici 11.12 a. Takvi procesi doprinose povećanju površinskog odnosa $\{111\}/\{110\}$ faceta, tj. eksponiranju $\{111\}$ faceta. FFT prikazan na Slici 11.12 a potvrđuje da je klaster TiO_2 nanoštapića formiran ovim mehanizmom i da poseduje istu kristalografsku orijentaciju.

11.5.7. Spektroskopija gubitka energije elektrona - (EELS)

Spektar gubitka energije elektrona prikazan na Slici 11.13 jasno prikazuje prisustvo Ti L₂₃ pika na 450 eV i O K pika na 530 eV, što ukazuje na čist TiO₂.

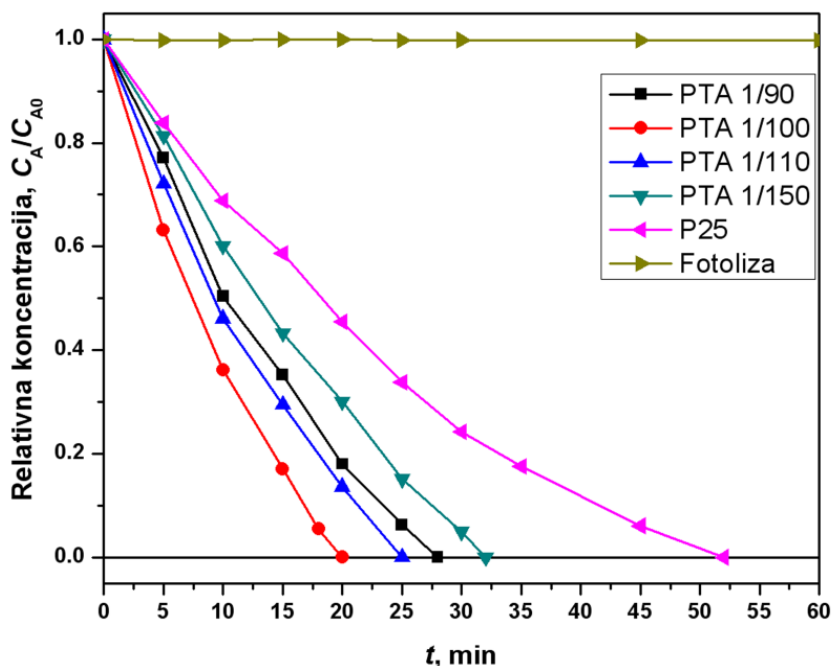


Slika 11.13. EELS spektar PTA 1/100 fotokatalizatora.

11.5.8. Fotokatalitička aktivnost

Na Slikama 11.14 i 11.15 prikazana je promena relativne koncentracije boje sa vremenom i može se uočiti da sintetisani rutil-TiO₂ fotokatalizatori pokazuju veoma dobru fotokatalitičku aktivnost u odnosu na P25. Boja je u potpunosti razgrađena nakon 20 minuta (PTA 1/100), 25 min (PTA 1/110) i 32 min (PTA 1/150) (Slika 11.14). Ovi rezultati pokazuju da inženjering eksponiranih kristalnih faceta može imati veliki doprinos poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti. Objavljeno je da se oksidaciona i redukciona mesta na česticama rutila javljaju na {011} i {110} facetama, redom,²¹⁵ i da obično dominiraju termodinamički stabilnije {110} facete.²¹⁶ Takođe, zbog sinergetskog efekta između {111} i {110} faceta, čestice rutila se smatraju veoma

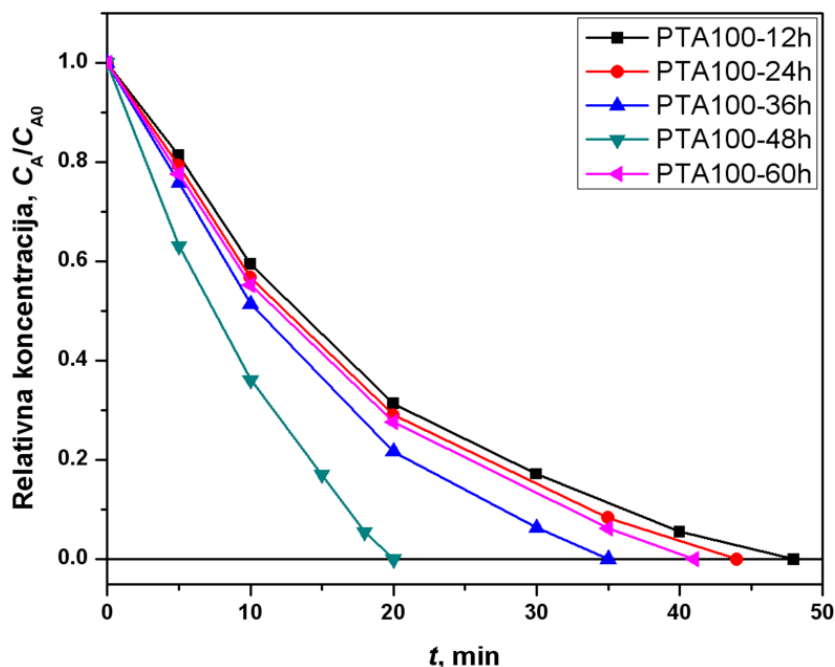
efikasnim za neke fotokatalitičke reakcije.²⁰² Nažalost, {111} reaktivne facete, imaju relativno veću površinsku energiju i malo su zastupljene u ukupnoj površini u stanju ravnoteže.^{201,216}



Slika 11.14. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom u prisustvu PTA 1/100, 1/110 i 1/150, i P25 fotokatalizatora.

Predstavljena XRD, TEM/HRTEM ispitivanja i literaturni rezultati na osnovu kristalografske simetrije i predviđenog ravnotežnog oblika rutila,²¹⁷ ukazuju da dobijeni rutil nanoštapići imaju izložene bočne redukcione {110} ravni i piramidalne vrhove na oba kraja, koji se sastoje od oksidacionih {111} faceta. Dodatno, usled bočnog povezivanja duž {110} površinskih faceta, nanoštapićasti klaster ima u velikoj meri izložene oksidacione {111} površine, tj. poseduje veliki odnos površina {111} (oksidacionih)/{110} (redukcioni) kristalnih faceta. Konstatovano je da razlike u položaju energetske nivoa površinskih TiO₂ kristalnih faceta pokreću fotoekscitovane elektrone i šupljine ka redukcioni i oksidacioni facetama, redom, dovodeći do njihovog efikasnog razdvajanja.²⁰² Ako se fotoekscitovani elektroni i šupljine zarobe na kristalografski različitim kristalnim facetama, {110} i {111}, i ako se naknadni površinski transfer elektrona/šupljina (iniciranje površinskih reakcija) odvija efikasno,

takvi procesi bi minimizirali moguće rekombinacije, što je i potvrđeno odličnom fotokatalitičkom aktivnošću sintetisanih fotokatalizatora (Slika 11.14).



Slika 11.15. Promena relativne koncentracije boje sa vremenom u prisustvu fotokatalizatora PTA 1/100 dobijenog pri različitim vremenima termičkog razlaganja/tretmana (12, 24, 36, 48 i 60 h).

Efikasna praktična primena TiO_2 zahteva dobro disperzibilne čestice fotokatalizatora radi postizanja velike fotoapsorpcije i dostupnosti aktivnih površinskih mesta na međupovršini čestica/rastvor. Takvo ponašanje zavisi od morfologije katalizatora: veličine čestica i specifične površine, kao i od međučestičnih interakcija. Povećanje veličine čestica (PTA 1/150 u odnosu na PTA 1/100) dovelo je do smanjenja specifične površine i fotokatalitičke aktivnosti (Slika 11.14), što ukazuje na manju dostupnost površinskih aktivnih mesta usled masenog efekta (veći nanoštapićasti klasteri kod PTA 1/150; Slika 11.7). Pored toga, niža početna adsorpcija boje: 6% za PTA 1/150, 19% za PTA 1/110 i 24% za PTA 1/100 u poređenju sa 40% za AEROXIDE TiO_2 P25 je pokazatelj niže aktivnosti površinskih aktivnih mesta na katalizatoru P25. Brzina degradacije boje u prisustvu dobro-facetiranih nanoštapića PTA 1/100 je veća nego u prisustvu referentnog katalizatora P25 i rezultat je tri glavna

faktora: nanometarske morfologije, efikasnog ekscitovanja elektrona i razdvajanja elektron/šupljina. Stoga, manja brzina rekombinacije elektron/šupljina kod dobro kristalisanih nanoštapića rutila, sa velikim odnosom površina eksponiranih oksidacionih/redukcionih kristalnih faceta doprinosi povećanoj fotokatalitičkoj efikasnosti.

Fotokatalitička efikasnost je određena vremenski-zavisnom proizvodnjom najjačih oksidacionih vrsta (hidroksilnih radikala - OH[·]), dobijenih reakcijom šupljina i površinski vezane vode i/ili hidroksilnih grupa,¹⁸⁴ i čija je količina usko povezana sa stepenom izloženosti (eksponiranosti) {111} faceta. Mikrosfere sa 100 % eksponiranim {111} facetama¹⁹⁹ pokazivale su veliku fotokatalitičku antibakterijsku aktivnost ali nisu predstavljeni podaci o fotokatalitičkoj aktivnosti u procesu razgradnje konkretnih zagađujućih supstanci u vodenim sistemima. Odnos difrakcionih intenziteta ($I_{(111)}/I_{(101)}$) kod mikrosfera¹⁹⁹ je manji nego kod samo-sklopljenih nanoštapića rutila (Tabela 11.1), ukazujući na veći oksidacioni potencijal sintetisanih fotokatalizatora. Pored toga, sintetisani fotokatalizatori su pokazali dugoročnu upotrebljivost bez značajnog gubitka aktivnosti nakon pet ciklusa (manje od 5 %).

11.6. Zaključak

Nanokristalni TiO_2 je dobijen niskotemperaturnim procesom pri različitim molarnim odnosima $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ i vremenima razgradnje perokso-titanskog kompleksa (PTC). Molarni odnos $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ utiče na veličinu kristalita i morfologiju TiO_2 nanoštapićastih klastera dobijenih bočnim povezivanjem pojedinačnih nanoštapićastih kristalita duž $\{110\}$ površinskih faceta. Pored toga, preferencijalni rast nanoštapića duž $[001]$ ose i ivični rast $\{111\}$ površina izaziva povećanje količine oksidacionih $\{111\}$ faceta, tj. do većeg odnosa površina oksidacionih/redukcionih faceta. Kvantitativna simulacija faznog kontrasta visokorezulucionih slika dobijenih korišćenjem aberaciono korigovanog transmisionog elektronskog mikroskopa ukazala je na prisustvo kiseonikovih vakansija u iznosu oko 10 at.%. Veoma dobra UV svetlošću indukovana fotokatalitička aktivnost dobijenih katalizatora ukazuje da sinergetski efekti eksponiranih oksidacionih i redukcionih kristalnih faceta unapređuju ekscitaciju elektrona i razdvajanje elektron/šupljina.

12. Zaključak

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje procesa formiranja nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih prahova i tankih filmova titan(IV)-oksida u cilju dobijanja fotokatalizatora povećane efikasnosti u odnosu na čist titan(IV)-oksid, čija široka zabranjena zona i velika brzina rekombinacije fotogenerisanih parova elektron-šupljina ograničava potencijalnu praktičnu primenu. Za povećanje efikasnosti fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida primenjeno je: smanjenje energije zabranjene zone dopiranjem, smanjenje brzine rekombinacije usled poboljšanog razdvajanja fotogenerisanih parova elektron/šupljina primenom ugljeničnih nanocevi i inženjeringom kristalnih faceta (eksponiranih kristalnih ravni) TiO_2 i povećanje specifične površine i kvaliteta aktivnih mesta za adsorpciju zagađujućih supstanci koje je potrebno fotokatalitički razgraditi.

U cilju dobijanja fotokatalizatora sa visokom aktivnošću u vidljivom delu spektra, TiO_2 filmovi su pripremljeni pulsnom laserskom depozicijom na staklenim supstratima u atmosferi kiseonika, metana, azota i mešavini kiseonika i azota. Na osnovu eksperimentalnih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

- Rendgenskom-difrakcionom analizom utvrđeno je prisustvo anatas faze u uzorcima koji su nanešeni u atmosferi O_2 , mešavini N_2 sa O_2 i čistom N_2 .
- XPS analizama potvrđena je inkorporacija azota u rešetku TiO_2 .
- Anjonsko dopiranje TiO_2 je povećalo fotokatalitičku aktivnost u fotoredukciji toksičnih Cr(VI) jona u Cr(III), u vodenom medijumu, primenom vidljivog zračenja.
- Svi uzorci su pokazali dobru fotokatalitičku aktivnost pri izlaganju vidljivoj svetlosti. Najbolja fotoaktivnost pod vidljivom svetlošću je dobijena za filmove nanete u čistom azotu. Ovaj učinak je povezan sa najvišim crvenim pomakom (480 nm) apsorpcione granice i većom inkorporacijom azota u odnosu na ostale sintetisane filmove.
- U slučaju primene UV zračenja značajni rezultati postignuti su za filmove nanešene u čistom kiseoniku ili metanu, dok je fotoaktivnost filmova nanešenih u azotu bila manja u poređenju sa aktivnošću u vidljivom delu spektra.

Visokoeffikasni fotokatalizatori su dobijeni kao nanokompoziti na bazi TiO_2 i ugljениčnih nanocevi, pri čemu su ugljениčne nanocevi omogućile poboljšano razdvajanje elektrona i šupljina i povećanje specifične površine. Fotokatalizatori na bazi TiO_2 /modifikovane višeslojne ugljениčne nanocevi (MWCNT) su dobijeni sol-gel postupkom, hidrolizom $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ u prisustvu MWCNT, čime je obezbeđeno hemijsko vezivanje anatas TiO_2 nanočestica na oksidovanim- ili amino-funkcionalizovanim MWCNT. Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je:

- Oksidacijom i naknadnom amino-funkcionalizacijom MWCNT uvedena je značajna količina funkcionalnih grupa, koje igraju važnu ulogu u nukleaciji i vezivanju TiO_2 , i doprinose razlikama u fotokatalitičkoj aktivnosti sintetisanih nanokompozita.
- Nanočestice anatas TiO_2 su hemijski vezane za površinu modifikovanih MWCNT.
- Najveću UV-A indukovanu aktivnost poseduje kompozit na bazi oksidovanih MWCNT, a nešto manju kompozitni fotokatalizatori na bazi amino funkcionalizovanih MWCNT, što ukazuje da je povećanje fotokatalize podržano efikasnijim elektron-transfer svojstvima kiseoničnih funkcionalnih grupa u odnosu na amino-funkcionalne grupe.

Na osnovu rezultata fotokatalitičke aktivnosti nanokompozitnih fotokatalizatora TiO_2 /modifikovane MWCNT, sintetisani su nanokompoziti primenom reaktivnijeg Ti-prekursora (TiBr_4) i ugljениčnih nanocevi oksidisanih različitim postupcima oksidacije. Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je:

- Oksidativnim tretmanom MWCNT uvode se značajne količine kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje imaju veoma važnu ulogu u nukleaciji i vezivanju TiO_2 , što značajano doprinosi povećanoj fotokatalitičkoj aktivnosti sintetisanih nanokompozita.
- Fotokatalizator na bazi MWCNT sa najvećim sadržajem kiseoničnih funkcionalnih grupa je pokazao značajno poboljšanje fotokatalitičke razgradnje boje u poređenju sa P25 (faktor povećanja 1,71) i čistim TiO_2 (3,71). U odnosu na aktivni (čist) TiO_2 u kompozitu, faktori povećanja su 2,04 i 4,42, redom, što nesumljivo potvrđuje značaj funkcionalizovanih MWCNT kao nosača katalizatora.

- Pretpostavljeno je da je velika fotokatalitička aktivnost dobijenih nanokompozita rezultat pre svega poboljšanog razdvajanja i transporta fotogenerisanih nosioca naelektrisanja elektron/šupljina i povećanja specifične površine.

Na osnovu najnovijih istraživanja baziranih na inženjeringu kristalnih faceta TiO_2 , u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljen je niskotemperaturni proces za dobijanje visokoaktivnog nano-štapićastog rutil TiO_2 fotokatalizatora polazeći od perokso-titanskog kompleksa.

- Utvrđeno je da molarni odnos $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ kontroliše veličinu rutil TiO_2 nano-štapićastih kristala.
- Nano-štapići rutil TiO_2 imaju veliku tendenciju za aglomeraciju orjentaciono zavisnim povezivanjem duž $\{110\}$ faceta, povećavajući na taj način odnos oksidacionih $\{111\}$ /redukcionih $\{110\}$ površina.
- Preferencijalni rast nanoštapića duž $[001]$ ose i ivični rast $\{111\}$ površina izaziva povećanje količine oksidacionih $\{111\}$ faceta, tj. do većeg odnosa površina oksidacionih/redukcionih faceta.
- Kvantitativna simulacija faznog kontrasta visokorezulucionih slika dobijenih korišćenjem aberaciono korigovanog transmissionog elektronskog mikroskopa ukazuje na prisustvo kiseonikovih vakansija u iznosu oko 10 at.%.
- Veoma dobra UV svetlošću indukovana fotokatalitička aktivnost dobijenih katalizatora ukazuje da sinergetski efekti oksidacionih i redukcionih eksponiranih kristalnih faceta unapređuju ekscitaciju elektrona i razdvajanje elektron/šupljina.

13. Literatura

1. H.K. Yukiko, S. Yuko, K. Kunio. Sanitation of seawater effluent from seaweed processing plants using a photo-catalytic TiO₂ oxidation. *Chemosphere*. 2006;62:149-154.
2. P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* 2006;40:1276-1286.
3. B. Toepfer, A. Gora, G. Li Puma. Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006;68:171-180.
4. M.G. Antoniou, D.D. Dionysiou. Application of immobilized titanium dioxide photocatalysts for the degradation of creatinine and phenol, model organic contaminants found in NASA's spacecrafts wastewater streams. *Catal. Today*. 2007;124:215–223.
5. J.C. Yu, H.Y. Tang, J. Yu, H. C. Chan, L. Zhang, Y. Xie, H. Wang, S. P. Wong. Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol–gel and reverse micelle methods. *J. Photoch. Photobio. A*. 2002;153:211-219.
6. S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcon, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal. Today*. 2007;122:137-149.
7. P.S. Mukherjee, A.K. Ray. Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chem. Eng. Technol.* 1999;22:253-260.
8. N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press; 1998.
9. Yu. V.Kolen'ko, V. Garshev, B.R. Churaugulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau

- Justin. Photocatalytic activity of sol – gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. *J. Photoch. Photobio. A.* 2005;172:19 – 25.
10. H.Bala, J. Zhao, Z. Jiang, X. Ding, Z. Tian, K.Yu, Z. Wang. A novel approach to synthesis of high – dispersed anatase titania nanocrystals. *Mater. Lett.* 2005;59:1937 – 1940.
11. M. Chichina , M. Tichy. A Study of the Barrier Torch Discharge Applied for the Thin Film Deposition. Paper presented at: WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part II, 2005.
12. M. Kosmulski. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Adv. Colloidi. Interfac. Sci.* 2002;99:255 – 264.
13. M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012;24:195503.
14. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Ch.* 2004;32:33-177.
15. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez. Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties. *Chem. Rev.* 2004;104:4063-4104.
16. K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, Z. Yin. Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2005;403:87-93.
17. J. W. Verhoeven. Glossary of Terms Used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.* 1996;68:2223.
18. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature.* 1972;238:37-38.

19. X. Chen, S. S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 2007;107:2891-2959.
20. M. A. Fox, M. T. Dulay. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1993;93:341-357.
21. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995;95:735-758.
22. M. Anpo, S. Dohshi, M. Kitano, Y. Hu, M. Takeuchi, M. Matsuoka. The preparation and characterization of highly efficient titanium oxide-based photofunctional materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2005:1-27.
23. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photoch. Photobiol. C.* 2000;1:1-21.
24. D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda. Recent Topics in Photoelectrochemistry: Achievements and Future Prospects. *Electrochim. Acta.* 2000;45:2363-2376.
25. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995;95:69-96.
26. N. Serpone, A. Salinaro. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested Protocol. *Pure Appl. Chem.* 1999;71(2):303-320.
27. C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption. *J. Mater. Sci.* 2003;38:2429-2437.
28. N. Serpone. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem Photobiol A.* 1997;104:1-12.
29. M.D. Ward, J.R. White, A.J. Bard. Electrochemical investigation of the energetics

- of particulate titanium dioxide photocatalysts. The methyl viologen-acetate system. *J. Am. Chem. Soc.* 1983;105:1:27-31.
30. K.W. Böer. *Survey of Semiconductor Physics*. New York: Van Nostrand Reinhold; 1990.
31. X. Yang, C. Cao, K. Hohn, L. Erickson, R. Maghirang, D. Hamal, K. Klabunde. Highly visible-light active C- and V-doped TiO₂ for degradation of acetaldehyde. *J. Catal.* 2007;252:296-302.
32. O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, Ed. G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates Jr. Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO₂(110) in visible light. *J. Phys. Chem. B.* 2004;108:6004-6008.
33. R. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato. Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B.* 2004;108:10617-10620.
34. Schiavello M, ed. *Heterogeneous photocatalysis*. Vol 3. Chichester: John Wiley & Sons; 1997.
35. A. Mills, S. Le Hunt. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. A.* 1997;108:1-35.
36. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Lévy. Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Thin Films. *J. Appl. Phys.* 1994;75:2042.
37. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B-Environ.* 2012;125:331– 349.
38. J. M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal.* 2005;34:49-65.

39. S. P. P. Cardona. *Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water: Catalytic and Technological Aspects*. Lausanne: EPFL; 2001.
40. M. Kosmulski. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update. *J. Coll. Inter. Sci.* 2006;298:730-741.
41. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 2008;63:515-582.
42. W.H. Ching, M. Leung, D.Y.C. Leung. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Sol. Energy.* 2004;77:129-135.
43. A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya. Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂. *J. Catal.* 2004;221:102-109.
44. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* 1994;98:13669-13679.
45. Z. Zhang, C. Wang, R. Zakaria, J. Ying. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.* 1998;102:10871-10878.
46. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0-13.4$ nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* 1995;99:16655-16661.
47. R. W. Matthews. An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration. *J. Catal.* 1988;113:549-555.
48. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010;44:2997-3027.

49. V. Djokić, J. Vujović, A. Marinković, R. Petrović, Dj. Janačković, A. Onjia, D. Mijin. A study of photocatalytic degradation of textile dye CI basic yellow 28 in water using P160 TiO₂ based catalyst. *J. Serb. Chem. Soc.* 2012;77(12):1747–1757.
50. N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier. Effect of Deposited Pt Particles on the Surface Charge of TiO₂ Aqueous Suspensions by Potentiometry, Electrophoresis, and Labeled Ion Adsorption. *J. Phys. Chem.* 1986;90:2733-2738.
51. M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors*. Berlin Heidelberg New York: Springer; 2006.
52. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*. 2001;293:269-271.
53. Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue. Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺ doped TiO₂ nanoparticulate films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *New J. Chem.* 2004;28:218-222.
54. X. Wang, J. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki. Pyrogenic Iron(III)-Doped TiO₂ Nanopowders Synthesized in RF Thermal Plasma: Phase Formation, Defect Structure, Band Gap, and Magnetic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2005;127:10982-10990.
55. C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, L. Gole. Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Lett.* 2003;3:1049.
56. O. Diwald, T. L. Thompson, E.G. Goralski, S. D. Walck, J. T. Yates Jr. The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals. *J. Phys. Chem. B.* 2004;108:52-57.
57. X. Chen, Y. Lou, A. C. S. Samia, C. Burda, J. L. Gole. Formation of Oxynitride as the Photocatalytic Enhancing Site in Nitrogen-Doped Titania Nanocatalysts:

- Comparison to a Commercial Nanopowder. *Adv. Funct. Mater.* 2005;15:41.
58. S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch. Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO₂. *J. Phys. Chem. B.* 2004;108:19384-19387.
59. C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂. *Phys. Rev. B.* 2004;70:085116-085119.
60. J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer. Reaction of NO₂ with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and Density Functional Studies on the Formation of NO₃. *J. Phys. Chem. B.* 2000;104(2):319-328.
61. C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello. N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chem. Phys.* 2007;339:44–56.
62. T. Ohno, T. Tsubota, K. Nishijima, Z. Miyamoto. Degradation of Methylene Blue on Carbonate Species-doped TiO₂ Photocatalysts under Visible Light. *Chem. Lett.* 2004;33:750.
63. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst. *Chem. Lett.* 2003;32:772.
64. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science.* 2002;297:2243-2245.
65. T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, and K. Asai. Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *J. Appl. Phys.* 2003;93:5156.
66. T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura. Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light. *Chem. Lett.* 2003;32:364.

67. Ohno T. Preparation of visible light active S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities. *Water Sci. Technol.* 2004;49:159.
68. T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl. Phys. Lett.* 2002;81:454.
69. A. Hattori, M. Yamamoto, H. Tada, S. Ito. A Promoting Effect of NH₄F Addition on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ Films. *Chem. Lett.* 1998;8:707.
70. J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.* 2002;14:3808-3816.
71. D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies. *Chem. Phys. Lett.* 2005;401:579-584.
72. A.M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂. *J. Phys. Chem. C.* 2008;112:8951–8956.
73. W. Zhao, W. ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai. Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under Visible Irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126:4782-4783.
74. H. Wei, Y. Wu, N. Lun, F. Zhao. Preparation and photocatalysis of TiO₂ nanoparticles co-doped with nitrogen and lanthanum. *J. Mater. Sci.* 2004;39:1305-1308.
75. Yi Xie, Yuanzhi Li, Xiujian Zhao. Low-temperature preparation and visible-light-induced catalytic activity of anatase F–N-codoped TiO₂. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2007;277:119–126.
76. S. Liu, J. Yu, W. Wang. Effects of annealing on the microstructures and

- photoactivity of fluorinated N-doped TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010;12:12308–12315.
77. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354:56–58.
78. K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund. Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. *Adv. Mater.* 2009;21:2233–2239.
79. R. Leary, A. Westwood. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*. 2011;49:741–772.
80. A. Kongkanand, P. V. Kamat. Electron Storage in Single Wall Carbon Nanotubes. Fermi Level Equilibration in Semiconductor–SWCNT Suspensions. *ACS Nano*. 2007;1:13-21.
81. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer. Carbon nanotubes – the route toward applications. *Science*. 2002;297(5582):787–792.
82. M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012;24:313202.
83. W. D. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol–gel method. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2005;235:194-199.
84. G. Pyrgiotakis, S. H. Lee, W. M. Sigmund. Advanced Photocatalysis with Anatase Nano-Coated Multi-Walled Carbon Nanotubes. Paper presented at: MRS Spring Meeting, 2005; San Francisco - CA.
85. N. Ozer, H. Demiryont, J.H. Simmons. Optical properties of sol-gel spin-coated TiO₂ films and comparison of the properties with ion-beam-sputtered films. *Appl. Optics*. 1991;30:3661– 3666.
86. H.J. An, S.R. Jang , R. Vittal , J. Lee , K.J. Kim. Cationic surfactant promoted reductive electrodeposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-

- sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*. 2005;50:2713-2718.
87. J. M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, P. Pichat. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water. *Catal. Today*. 1999;54:131–141.
88. H. Tada, M. Tanaka. Dependence of TiO₂ Photocatalytic Activity upon Its Film Thickness. *Langmuir*. 1997;13:360-364.
89. M. Fallet, S. Permpoon, J.L. Deschanvres, M. Langlet. Influence on the physicostructural properties on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films. *J. Mater. Sci*. 2006;41:2915-2927.
90. Eason R, ed. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*: A Wiley-Interscience publication; 2007.
91. G. Hass, J. B. Ramsey. Vacuum Deposition of Dielectric and Semiconductor Films by a CO₂ Laser. *Appl. Opt*. 1969;8:1115–1118.
92. H. M. Smith, A. F. Turner. Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser. *Appl. Opt*. 1965;4:147-148.
93. A. Inam, M. S. Hedge, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E.W. Chase, C. C. Chang, J. M. Tarascon, J. B. Wachtman. As deposited high T_c and J_c superconducting thin films made at low temperatures. *Appl. Phys. Lett*. 1988;53:908–910.
94. K. L. Saenger. Pulsed laser deposition. Pt.1. A review of process characteristics and capabilities. *Proc. Adv. Mater*. 1993;3:1–24.
95. S. Kaczmarek. Pulsed laser deposition - today and tomorrow. Paper presented at: Proc. SPIE 3187, 1997.
96. P. R. Willmott, J. R. Huber. Pulsed laser vaporization and deposition. *Rev. Mod.*

- Phys.* 2000;72:315–328.
97. J. J. Dubowski. Pulsed laser evaporation and epitaxy of thin semiconductor films. *Chemtronics*. 1988;3:66–76.
98. J. Dieleman, E. van de Riet, J. C. S. Kools. Laser Ablation Deposition: Mechanism and Application. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992;31:1964–1971.
99. K. R. Chen, J. N. Leboeuf, R. F. Wood, D. B. Geohegan, J. M. Donato, C. L. Liu, A. A. Puretzky. Mechanisms affecting kinetic energies of laser-ablated materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1996;14:1111–1114.
100. G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, A. Marigo. Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD. *Thin Solid Films*. 1994;239:186–191.
101. N. Rausch, E.P. Burte. Thin TiO₂ Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc.* 1993;140:145–149.
102. J.A. Byrne, B.R. Eggins, S. Linquette-Mailley, P.S.M. Dunlop. The effect of hole acceptors on the photocurrent response of particulate TiO₂ anodes. *Analyst*. 1998;123:2007–2012.
103. H. Kikuchi, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, P.V. Kamat. Extending the Photoresponse of TiO₂ to the Visible Light Region: Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Thin Films Prepared by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method. *J. Phys. Chem. B*. 2006;110:5537–5541.
104. J.H. Kim, S. Lee, H.S. Im. The effect of target density and its morphology on TiO₂ thin films grown on Si(100) by PLD. *Appl. Surf. Sci.* 1999;151:6–16.
105. S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita, H. Naramoto. Preparation of epitaxial TiO₂ films by pulsed laser deposition technique. *Thin Solid Films*.

- 2001;401:88–93.
106. J.M. Lackner, W.Waldhauser, R. Ebner, B.Major, T. Schoberl. Pulsed laser deposition of titanium oxide coatings at room temperature—structural, mechanical and tribological properties. *Surf. Coat. Tech.* 2004;180–181:585–590.
107. S. Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto. In situ optical spectroscopy of PLD of nano-structured TiO₂. *Vacuum.* 2004;74:637–642.
108. T. Yoshida, Y. Fukami, M. Okoshi, N. Inoue. Improvement of Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005;44:3059-3062.
109. T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi. Preferential formation of anatase in laser-ablated titanium dioxide films. *Acta Mater.* 2005;53:323–329.
110. D. Luca, D. Macovel, C.M. Teodorescu. Characterization of titania thin films prepared by reactive pulsed-laser ablation. *Surf. Sci.* 2006;600:4342– 4346.
111. E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca. Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications. *Appl. Surf. Sci.* 2005;247:429–433.
112. N. E. Stankova, I. G. Dimitrov, T. R. Stoyanchov, P. A. Atanasov. Optical and gas sensing properties of thick TiO₂ films grown by laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2007;254:1268–1272.
113. N. E. Stankova, P. A. Atanasov, A. O. Dikovska, I. G. Dimitrov, G. Socol, I. N. Mihailescu. Growth of anatase TiO₂ thin films by laser ablation. Paper presented at: Proceedings of SPIE 5830, 2005.
114. S. I. Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto, T. Yamaki. Rutile and anatase mixed crystal TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films.*

- 2006;515:1901–1904.
115. C. P. Fictorie, J. F. Evans, W. L. Gladfelter. Kinetic and mechanistic study of the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films using tetrakis-(isopropoxo)-titanium(IV). *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1994;12:1108–1113.
116. S. Kitazawa. In-situ Optical Spectroscopy of Ablation Plume for Preparations of Nanostructured TiO₂ Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004;43:6335–6341.
117. A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud, C. Minot. Comparison of the reduction of metal oxide surfaces: TiO₂-anatase, TiO₂-rutile and SnO₂-rutile. *Surf. Sci.* 2005;583:107–117.
118. M. Aizawa, Y. Morikawa, Y. Namai, H. Morikawa, Y. Iwasawa. Oxygen Vacancy Promoting Catalytic Dehydration of Formic Acid on TiO₂(110) by in Situ Scanning Tunneling Microscopic Observation. *J. Phys. Chem. B*. 2005;109:18831–18838.
119. O. Bikondoa, C. L. Pang, R. Ithnin, C. A. Muryn, H. Onishi, G. Thornton. Direct visualization of defect-mediated dissociation of water on TiO₂(110). *Nat. Mater.* 2006;5:189–192.
120. L. Zhao, M. Han, J. Lian. Photocatalytic activity of TiO₂ films with mixed anatase and rutile structures prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2008;516:3394–3398.
121. Y. Xu, M. Shen. Fabrication of anatase-type TiO₂ films by reactive pulsed laser deposition for photocatalyst application. *J. Mater. Process. Tech.* 2008;202:301–306.
122. M. Terashima, N. Inoue, S. Kashiwabara, R. Fujimoto. Photocatalytic TiO₂ thin-films deposited by a pulsed laser deposition technique. *Appl. Surf. Sci.* 2001;169-170:535-538.

123. Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima. Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*. 2004;453–454:162–166.
124. Y. Choi, S. Yamamoto, T. Umebayashi, M. Yoshikawa. Fabrication and characterization of anatase TiO₂ thin film on glass substrate grown by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*. 2004;172:105–108.
125. G. Socol, Yu. Gnatyuk, N. Stefan, N. Smirnova, V. Djokić, C. Sutan, V. Malinovschi, A. Stanculescu, O. Korduban, I.N. Mihailescu. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄. *Thin Solid Films*. 2010;518:4648–4653.
126. P. Xu, L. Mi, P. N. Wang. Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture. *J. Crystal Growth*. 2006;289:433-439.
127. L. Kavan, M. Gratzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel. Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* 1996;118:6716-6723.
128. N. Ruzycki, G.S. Herman, L.A. Boatner, U. Diebold. Scanning tunneling microscopy study of the anatase (1 0 0) surface. *Surf. Sci. Lett.* 2003;529:239-244.
129. H. Hao, J. Zhang. The study of Iron (III) and nitrogen codoped mesoporous TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2009;121:52-57.
130. X. M. Song, J. M. Wu, M. Yan. Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures. *Thin Solid Films*. 2009;517:4341-4347.
131. F. Huang, B. Xie, B. Wu, L. Shao, M. Li, H. Wang, Y. Jiang, Y. Song. Enhancing the crystallinity and surface roughness of sputtered TiO₂ thin film by ZnO

- underlayer. *Appl. Surf. Sci.* 2009;255:6781-6785.
132. S. Neatu, E. Sacaliuc-Parvulescu, F. Levy, V.I. Parvulescu. Photocatalytic decomposition of acetone over dc-magnetron sputtering supported vanadia/TiO₂ catalysts. *Catal. Today.* 2009;142:165-169.
133. F. Di Fonzo, C.S. Casari, V. Russo, M.F. Brunella, A. Li Bassi, C.E. Bottani. Hierarchically organized nanostructured TiO₂ for photocatalysis applications. *Nanotechnology.* 2009;20:015604.
134. M. Walczak, E.L. Papadopoulou, M. Sanz, A. Manousaki, J.F. Marco, M. Castillejo. Structural and morphological characterization of TiO₂ nanostructured films grown by nanosecond pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2009;255:5267-5270.
135. B. Farkas, J. Budai, I. Kabalci, P. Heszler, Zs. Geretovszky. Optical characterization of PLD grown nitrogen-doped TiO₂ thin films. *Appl. Surf. Sci.* 2008;254:3484-3488.
136. M. F. Brunella, M. V. Diamanti, M. P. Pedferri, F. Di Fonzo, C. S. Casari, A. Li Bassi. Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films.* 2007;515:6309-6313.
137. H. Sakama, G. Osada, M. Tsukamoto, A. Tanokura, N. Ichikawa. Epitaxial growth of anatase TiO₂ thin films on LaAlO₃(100) prepared using pulsed laser deposition. *Thin Solid Films.* 2006;515:535-539.
138. D. Briggs, M. P. Seach. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy.* Chichester - New York: John Wiley & Sons; 1983.
139. F. Grasset, G. Starukh, L. Spanhel, S. Ababou-Girard, D.-S. Su, A. Klein. From ZnO Colloids to Nonocrystalline Colored Zn_xTi_yO_{w-z}N_z Spinel Films. *Adv. Mater.* 2005;17:294-297.

140. J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale. *J. Phys. Chem. B.* 2004;108:1230-1240.
141. S. Sakthivel, H. Kisch. Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide. *Chemphyschem.* 2003;4:487-490.
142. X. Fang, Z. Zhang, Q. Chen, H. Ji, X. Gao. Dependence of nitrogen doping on TiO_2 precursor annealed under NH_3 flow. *J. Solid State Chem.* 2007;1801:1325-1332.
143. M. Mrowetz, W. Balcerski, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann. Oxidative Power of Nitrogen-Doped TiO_2 Photocatalysts under Visible Illumination. *J. Phys. Chem. B.* 2004;108:17269-17273.
144. M. Kukinyi, N. BenkO, A. Grofcsik, W. Jeremy Jones. Determination of the thickness and optical constants of thin films from transmission spectra. *Thin Solid Films.* 1996;286:164-169.
145. Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga. Origin of visible-light sensitivity in N-doped TiO_2 films. *Chem. Phys.* 2007;339:20-26.
146. M.-S. Wong, H.P. Chou, T.-S. Yang. Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst. *Thin Solid Films.* 2006;494:244-249.
147. M. Batzill, E. H. Morales, U. Diebold. Surface studies of nitrogen implanted TiO_2 . *Chem. Phys.* 2007;339:36-43.
148. F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, S. Guo. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO_2 nanoparticles prepared by thermal decomposition. *J. Hazardous Mater.* 2009;162:763-770.
149. S. Somekawa, Y. Kusumoto, M. Ikeda, B. Ahmmad, Y. Horie. Fabrication of N-doped TiO_2 thin films by laser ablation method: Mechanism of N-doping and

- evaluation of the thin films. *Catal. Commun.* 2008;9:437-440.
150. J. C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000;2:1319-1324.
151. S. A. Chambers, S. H. Cheung, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, M. K. Bowman, A. G. Joly. Properties of structurally excellent N-doped TiO₂ rutile. *Chem. Phys.* 2007;339:27-35.
152. J. A. Navio, J. J. Testa, P. Djedjeian, J. R. Padron, D. Rodriguez, M. I. Litter. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties. *Appl. Catal. A-Gen.* 1999;178:191-203.
153. S. G. Schrank, H. J. Jos'e, R. F. P. M. Moreira. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor. *J. Photoch. Photobio. A.* 2002;147:71-76.
154. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. *J. Phys. Chem. B.* 2003;107:5483-5486.
155. V. R. Djokić, A. D. Marinković, O. Ersen, P. S. Uskoković, R. D. Petrović, V. R. Radmilović, Dj. T. Janačković. The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes. *Ceram. Int.* 2013:DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.052>.
156. K. Ouyang, S. Xie, X. Ma. Photocatalytic activity of TiO₂ supported on multi-walled carbon nanotubes under simulated solar irradiation. *Ceram. Int.* 2013;39:7531-7536.
157. K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelman, D.H. Fairbrother. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon.* 2011;49:24-36.

158. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 2005;17:17–29.
159. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. Chemistry of carbon nanotubes. *Chem. Rev.* 2006;106:1105–1136.
160. Eder D. Carbon nanotube-inorganic hybrids. *Chem. Rev.* 2010;110:1348–1385.
161. G. Jiang, X. Zheng, Y. Wang, T. Li, X. Sun. Photo-degradation of Methylene Blue by multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites. *Powder Technol.* 2011;207:465-469.
162. V. R. Djokić, A. D. Marinković, M. Mitrić, P. S. Uskoković, R. D. Petrović, V. R. Radmilović, Dj. T. Janačković. Preparation of TiO₂/carbon nanotubes photocatalysts: The influence of the method of oxidation of the carbon nanotubes on the photocatalytic activity of the nanocomposites. *Ceram. Int.* 2012;38:6123-6129.
163. G. Vuković, A. Marinković, M. Obradović, V. Radmilović, M. Čolić, R. Aleksić, P. S. Uskoković. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 2009;255:8067–8075.
164. M. D. Obradović, G. D. Vuković, S. I. Stevanović, V. V. Panić, P. S. Uskoković, A. Kowal, S. Lj. Gojković. A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black. *J. Electroanal. Chem.* 2009;634:22–30.
165. G. D. Vuković, A. D. Marinković, M. Čolić, M. Đ. Ristić, R. Aleksić, A. A. Perić-Grujić, P. S. Uskoković. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2010;157:238–248.
166. B.W. Smith, D.E. Luzzi. Electron irradiation effects in single wall carbon

- nanotubes. *J. Appl. Phys.* 2001;90:3509–3606.
167. H.P. Boehm. In: Eley DD, Pines H, Weisz PB, eds. *Advances in Catalysis*. Vol 16. New York: Academic Press; 1966.
168. C. Lu, C. Chiu. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chem. Eng. Sci.* 2006;61:1138–1145.
169. G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin, D. Han. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders (P25) via Calcination Treatment. *Int. J. Photoenergy*. 2012;2012:1-9.
170. F. Du, K. Wu, Y. Yang, L. Liu, T. Gan, X. Xie. Synthesis and electrochemical probing of water-soluble poly(sodium 4-styrenesulfonate-co-acrylic acid)-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Nanotechnology*. 2008;19:085716.
171. F. Pompeo, D. E. Resasco. Water Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Glucosamine. *Nano Lett.* 2002;2:369-373.
172. N. Lachman, X. Sui, T. Bendikov, H. Cohen, H. Daniel Wagner. Electronic and mechanical degradation of oxidized CNTs. *Carbon*. 2012;50:1734–1739.
173. J. Ma, R. Xiao, J. Li, J. Yu, Y. Zhang, L. Chen. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2010;1217:5462–5469.
174. M. Yan, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo. Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. B*. 2005;109:8673–8678.
175. L.W. Zhang, H.B. Fu, Y.F. Zhu. Efficient TiO₂ photocatalysts from surface hybridization of TiO₂ particles with graphite-like carbon. *Adv. Funct. Mater.* 2008;18:2180–2189.

176. Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu. Engineering the Unique 2D Mat of Graphene to Achieve Graphene–TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Selective Transformation: What Advantage does Graphene Have over Its Forebear Carbon Nanotube? *ACS Nano*. 2011;5:7426–7435.
177. R. Long. Electronic Structure of Semiconducting and Metallic Tubes in TiO₂/Carbon Nanotube Heterojunctions: Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. Letters*. 2013;4:1340-1346.
178. J.P. Chen, S. Wu. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir*. 2004;20:2233–2242.
179. A.J. Plomp, D.S. Su, K.P. de Jong, J.H. Bitter. On the Nature of Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Nanofibers and Their Role for Platinum Deposition—An XPS and Titration Study. *J. Phys. Chem. C*. 2009;113:9865–9869.
180. H.F. Gorgulho, J.P. Mesquita, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon*. 2008;46:1544–1555.
181. Z. Németh, C. Dieker, Á. Kukovecz, D. Alexander, L. Forró, J.W. Seo, K. Hernadi. Preparation of homogeneous titania coating on the surface of MWNT. *Compos. Sci. Technol*. 2011;71:87–94.
182. S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet. From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. *J. Phys. Chem. Solids*. 2007;68:695-700.
183. M. A. Henderson. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep*. 2011;66:185–297.
184. B. Ohtani. Photocatalysis A to Z: What we know and what we do not know in a

- scientific sense. *J. Photoch. Photobio. C.* 2010;11:157–178.
185. K. Nakata, A. Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photoch. Photobio. C.* 2012;13:169–189.
186. Y.-J. Liu, M. Aizawa, Z.-M. Wang, H. Hatori, N. Uekawa, H. Kanoh. Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxo titanate approach from different precursors. *J. Colloid Interface Sci.* 2008;322:497-504.
187. Y. Zhang, L. Wu, Q. Zeng, J. Zhi. Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nano-ellipsoid by water-soluble peroxotitanium complex precursor. *Mater. Chem. Phys.* 2010;121:235–240.
188. H. B. Yin, Y. Wada, T. Kiatamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. *J. Mater. Chem.* 2001;11:1694–1703.
189. S. S. Watson, D. Beydoun, J. A. Scott and R. Amal. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. *Chem. Eng. J.* 2003;95:213–220.
190. N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno. Shape-controlled anatase titanium(IV)-oxide particles prepared by hydrothermal treatment of peroxo titanate in the presence of PVA. *J. Phys. Chem.* 2009;113:3062-3069.
191. N. Sasirekha, B. Rajesh, Y.-W. Chen. Synthesis of TiO₂ sol in a neutral solution using TiCl₄ as a precursor and H₂O₂ as an oxidizing agent. *Thin Solid Films.* 2009;518:43-48.
192. S.I. Seok, B.Y. Ahn, N.C. Pramanik, H. Kim. Preparation of Nanosized Rutile TiO₂ from an Aqueous Peroxotitanate Solution. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006;89:1147-1149.
193. M. Nag, S. Ghosh, R.K. Rana, S. V. Manorama. Controlling Phase, Crystallinity,

- and Morphology of Titania Nanoparticles with Peroxotitanium Complex: Experimental and Theoretical Insights. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010;1:2881-2885.
194. R. L. Penn, J. F. Banfield. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 1999;63:1549–1557.
195. A. Testino, I.R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni. Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO₂ by the Control of Phase Composition and Particle Morphology: A Systematic Approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2007;129:3564–3575.
196. R. Scotti, I. R. Bellobono, C. Canevali, C. Cannas, M. Catti, M. D'Arienzo, A. Musinu, S. Polizzi, M. Sommariva, A. Testino, F. Morazzoni. Sol–Gel Pure and Mixed-Phase Titanium Dioxide for Photocatalytic Purposes: Relations between Phase Composition, Catalytic Activity, and Charge-Trapped Sites. *Chem. Mater.* 2008;20:4051–4061.
197. H. S. Jung, H. Kim. Origin of Low Photocatalytic Activity of Rutile TiO₂. *Electron. Mater. Lett.* 2009;5:73-76.
198. R. L. Penn, J.F. Banfield. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science.* 1998;281:969–971.
199. L. Sun, Y. Qin, Q. Cao, B. Hu, Z. Huang, L. Ye, X. Tang. Novel photocatalytic antibacterial activity of TiO₂ microspheres exposing 100% reactive {111} facets. *Chem. Commun.* 2011;47:12628–12630.
200. X. P. Huang, C. X. Pan. Large-scale synthesis of single-crystalline rutile TiO₂ nanorods via a one-step solution route. *J. Cryst. Growth.* 2007;306:117–122.
201. K. Kakiuchi, E. Hosono, H. Imai, T. Kimura, S. Fujihara. {1 1 1}-faceting of low-temperature processed rutile TiO₂ rods. *J. Cryst. Growth.* 2006;293:541–545.

202. E. Bae, N. Murakami, T. Ohno. Exposed crystal surface-controlled TiO₂ nanorods having rutile phase from TiCl₃ under hydrothermal conditions. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2009;300:72-79.
203. C. L. Pang, G. Thornton. The many faces of rutile titania. *Surf. Sci.* 2006;600:4405-4406.
204. E. Hosono, S. Fujihara, K. Kakiuchi, H. Imai. Growth of Submicrometer-Scale Rectangular Parallelepiped Rutile TiO₂ Films in Aqueous TiCl₃ Solutions under Hydrothermal Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126:7790-7791.
205. 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.* 2008;19:145605.
206. Y. Li, M. Pera-Titus, G. Xiong, W. Yang, E. Landrison, S. Miachon, J.-A. Dalmon. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material. *J. Membrane Sci.* 2008;325:973-981.
207. V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, V. Houskova, K. Lang. Visible-light photocatalytic activity of TiO₂/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2008;110:370-378.
208. H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. *ACS Nano.* 2010;4:380-386.
209. K. Nagaveni, M. S. Hegde, N. Ravishankar, G. N. Subbanna, Giridhar Madras. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir.* 2004;20:2900-2907.
210. G. S. Rohrer, V. E. Henrich, D. A. Bonnell. Structure of the Reduced TiO₂(110) Surface Determined by Scanning Tunneling Microscopy. *Science.* 1990;250:1239-1241.

211. R. Schaub, E. Wahlström, A. Rønnau, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher. Oxygen-Mediated Diffusion of Oxygen Vacancies on the TiO₂(110) Surface. *Science*. 2003;299:377-379.
212. A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, C. G. Van de Walle. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO₂. *Phys. Rev. B*. 2010;81:085212.
213. Y.H. Hu. A Highly Efficient Photocatalyst—Hydrogenated Black TiO₂ for the Photocatalytic Splitting of Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012;51:12410 – 12412.
214. D. Li, M.N. Nielsen, J.R.I. Lee, C. Frandsen, J.F. Banfield, J.J. De Yoreo. Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment. *Science*. 2012;336:1014-1018.
215. T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumara. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New J. Chem.* 2002;26:1167–1170.
216. P. M. Oliver, G. W. Watson, E. T. Kelsey, S. C. Parker. Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase. *J. Mater. Chem.* 1997;7(3):563-568.
217. G. Liu, J. C. Yu, G. Q. (Max) Lu, H. M. Cheng. Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: Motivations, advances and unique properties. *Chem. Commun.* 2011;47:6763-6783.

Biografija autora

Veljko Đokić je rođen 1979. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu je upisao školske 1998/99. godine. Diplomirao je na istom fakultetu na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju 2004. godine, sa prosečnom ocenom 9,03 i ocenom 10 na diplomskom radu. Dobitnik je nagrade Srpskog hemijskog društva za ukupan uspeh postignut tokom osnovnih studija.

Školske 2004/05. godine upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Hemija i hemijska tehnologija, pod mentorstvom prof. dr Đorđa Janačkovića. U okviru doktorskih studija položio je sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija, uključujući i završni ispit, sa prosečnom ocenom 10,00. Od 01.04.2008. godine do 2009. radio je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu kao istraživač pripravnik, a od 2009. godine radi na Tehnološko-metalurškom fakultetu u svojstvu istraživača saradnika.

Veljko Đokić je učestvovao ili učestvuje na istraživanjima u okviru dva domaća i tri međunarodna naučno-istraživačka projekta. Do sada je objavio šest radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), tri rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), tri rada u časopisima međunarodnog značaja (M23), dva rada saopštena na skupu međunarodnog značaja štampana u celini (M33), devet radova saopštenih na skupu međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34) i dva rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64). U naučnom radu posebno se istakao u oblasti istraživanja vezanih za sintezu, modifikacije i karakterizaciju nedopiranih i dopiranih, kao i nanokompozitnih poluprovodničkih fotokatalizatora i njihove primene u razgradnji različitih organskih i neorganskih zagađujućih jedinjenja i fotonaponskim sistemima. Učestvovao je u izradi više diplomskih radova iz oblasti neorganske hemijske tehnologije i inženjerstva materijala. Član je Srpskog hemijskog društva. Pored navedenog, radio je recenzije za vrhunske međunarodne časopise *Materials Letters* i *Ceramics International* i za istaknuti međunarodni časopis *Functional Materials Letters*.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Вељко Р. Ђокић

број индекса ДС-13/04

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација и примена недопираних и допираних
наноструктурних фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида

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

Потпис докторанда

У Београду, 28.10.2013.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Вељко Ђокић

Број индекса ДС-13/04

Студијски програм Хемија и хемијска технологија

Наслов рада Синтеза, карактеризација и примена недопираних и допираних
наноструктурних фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида

Ментор Др Ђорђе Јанаћковић, ред. проф. ТМФ-а

Потписани/а Вељко Р. Ђокић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 28.10.2013.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза, карактеризација и примена недопираних и допираних

наноструктурних фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 28.10.2013.



1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.