

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Наташа М. Томић

Адсорпциона и фотокаталитичка својства
наноматеријала на бази церијум(IV) оксида
и титан(IV) оксида

Докторска дисертација

Београд, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Наташа М. Томић

Adsorption and photocatalytic properties of
nanomaterials based on cerium(IV) oxide and
titanium(IV) oxide

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Ментори

др Никола Цвјетићанин, редовни професор
Факултет за Физичку хемију, Универзитет у Београду

др Зорана Дохчевић-Митровић, научни саветник
Институт за Физику Београд, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

Датум одбране

_____, Београд.

Ова докторска дисертација урађена је у Центру за физику чврстог стања и нове материјале Института за Физику (Универзитет у Београду), у оквиру пројекта “Физика наноструктурних оксидних материјала и јако корелисаних система” (ON 171032) које финансира Министарство за науку и технолошки развој републике Србије.

Захваљујем се др Зорани Дохчевић-Митровић, руководиоцу пројекта, за указану прилику за докторске студије и менторство.

Захваљујем се проф. др Зорану В. Поповићу, директору Центра за физику чврстог стања и нове материјале, што ми је омогућио да учествујем у овом истраживању.

Неизмерну захвалност дугујем др Маји Шћепановић на лепој сарадњи, конструктивним дискусијама и подршци без које ова теза не би била могућа.

Др Мирјани Грујић-Бројчин изражавам велику захвалност на сарадњи, помоћи у свим тренуцима и позитивној енергији.

Проф. др Николи Цејетићанину се захваљујем на менторству и саветима током писања дисертације.

Овом приликом желим да изразим посебну захвалност др Вери Дондур, редовном професору на Факултету за Физичку хемију, на показаном интересовању и корисним саветима који су допринели коначном изгледу ове докторске дисертације.

Проф. др Драгомиру Станисављевићу се захваљујем на пруженим сугестијама.

Огромну захвалност изражавам др Југославу Крстићу првенствено за сва експериментална мерења, као и за сарадњу, бројне консултације, савете и велику подршку.

Проф. др Душану Мијину се захваљујем на указаном поверењу, успешној сарадњи и доприносу у одређивању правца истраживања.

Проф. др Љубомиру Тодоровићу се захваљујем на коментарима и саветима приликом финалне израде ове тезе.

Др Соњи Ашкрабић се искрено захваљујем за допринос у примени Раманове спектроскопије, конструктивне дискусије и целокупну подршку током мог рада.

Др Александру Голубовићу се захваљујем што ме је увео у област синтезе наноматеријала и омогућио сарадњу са Технолошко-металуришким факултетом.

Др Саши Лазовићу желим да се захвалим на сарадњи и успешно реализованим експериментима.

Др Александру Кременовићу и др Бранку Матовићу се захваљујем за мерења рендгенске дифракције.

Неизмерно сам захвална др Милошу Момчиловићу, др Милицы Вујковић и MSc Бојани Кузмановић на свим сугестијама, помоћи, огромној подршци и томе што су у свим тренуцима били уз мене.

Др Ивани Вељковић, MSc Бојани Симовић и MSc Јелени Танасијевић хвала за лепу и успешну сарадњу, као и пријатну атмосферу у њиховој лабораторији.

Др Даници Бајук-Богдановић захваљујем за FTIR мерења, сарадњу и подршку.

Др Александру Матковићу и MSc Влади Лазовићу се пуно захваљујем за SEM мерења.

Др Милки Јаковљевић, др Ивани Нововић-Милошевић и MSc Јасни Вујин хвала за велику подршку, дружење и позитивну енергију.

Посебну захвалност изражавам Снежани Величковић за сву техничку помоћ, што ми је увек била на располагању и што ми је омогућила да све моје идеје спроведем у дело.

Такође, желим да захвалим Зорану Великићу за несебичну помоћ и сарадњу.

Свим колегама из центра, Ненаду, Новици, Димитрију, Марку (О.), Бојану Горану, Бори, Урошу, Јелени, Ђорђу, Марку (Р.), Тијани, Игору, Татјани као и колегама из других лабораторија захваљујем се на лепој атмосфери, сарадњи и дружењу.

Бескрајно захвална мојим Томићима за љубав, подршку, стрпљење и што су увек веровали у мене.

Наслов

Адсорпциона и фотокаталитичка својства наноматеријала на бази церијум(IV) оксида и титан(IV) оксида

Резиме

Циљ овог истраживања је синтеза различитих облика наноструктурних прахова, базираних на оксидима церијума и титанијума, као и анализа њихових структурних, електронских, морфолошких и текстуалних особина како би се испитао њихов утицај на могућу примену ових нанопрахова као адсорбената и/или фотокатализатора за различите органске боје. Први део тезе укључује испитивање различито синтетисаних нанопрахова CeO_2 , док се други део тезе односи на проучавање нанопрахова базираних на TiO_2 , са акцентом на недовољно испитану брукитну фазу. Карактеризација добијених материјала и њихове адсорпционе/фотокаталитичке особине испитане су дифракцијом рендгенског зрачења на праху, раманском спектроскопијом, инфрацрвеном спектроскопијом са фуријеовом трансформацијом, скенирајућом електронском микроскопијом, методом физисорпције азота, елипсометријом, термогравиметријском методом и УЛВ/ВИС спектроскопијом.

Нанопрахови CeO_2 синтетисани су коришћењем три начина синтезе: самопропагирајућом синтезом на собној температури ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$), хидротермалном методом ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$) и методом преципитације ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$). Испитиван је утицај синтезе на адсорпциона и фотокаталитичка својства коришћењем три различите азо боје: Reactive Orange 16 (RO16), Methyl Orange (MO) и Mordant Blue 9 (MB9). Нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$, синтетисан брзом и ефикасном самопропагирајућом методом, пронађен је као врло ефикасан адсорбент за боје и може бити обећавајући материјал у третману отпадних вода. Овај нанопрах је показао сличне адсорпционе особине када је у питању MO боја, у поређењу са комерцијалним активним угљеником, док $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ показује још бољу адсорпциону способност од активног угљеника за RO16 боју. На основу адсорпционих изотерми за узорак $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$, показано је да Лангмиров модел мало боље описује изотерме за MO и RO16, док се Фројндлиховим моделом боље фитују подаци када је у питању изотерма за MB9 у целом опсегу концентрација. Одређене су и вредности максималних адсорпционих капацитета нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ за све три боје. Утврђен је и предложен механизам адсорпционог процеса нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$,

који је базиран на информацијама добијеним из инфрацрвених спектра и експериментално одређене вредности тачке нултог наелектрисања (pH_{ZPC}). Формирање бидентатног моста између сулфонских група и Se^{4+} катјона, као и протонизација површинских хидроксилних група церијум-диоксида сматрају се одговорним за ефикасност адсорпционог процеса. Показано је такође да адсорпциони процес церијум-диоксида прати кинетички модел псеудо-другог реда, што подразумева да поред јаке електростатичке интеракције, хемисорпција игра кључну улогу у адсорпцији боја. Са друге стране, нанопрахови $SeO_{2-\delta}$ -Н и $SeO_{2-\delta}$ -Р су показали одсуство адсорпције за азо боје. Међутим, њихова фотокаталитичка активност испитана је кроз деградацију азо боје RO16, при чему је разлика у њиховој активности корелисана са разликом у електронској структури и димензијама кристалита.

Други део докторске дисертације усмерен је на испитивање особина хидротермално синтетисаног нанопраха TiO_2 и његовог композита са угљеником. Варирајући параметре хидротермалне синтезе, као што су температура (120, 160 и 200 °C) и запремина аутоклава ($V = 80$ и 50 mL), пронађени су услови за добијање чисте брукитне фазе. Чиста брукитна фаза била је врло ефикасна за деградацију RO16 азо боје; међутим, показало се да је овај процес деградације ипак бржи у случају TiO_2 који садржи смешу брукитне и анатас фазе. Процеси који су одговорни за то, а који су базирани на синергистичким ефектима брукит и анатас фазе, дискутовани су и илустровани. Даље, присуство угљеника у хидротермалној синтези композита TiO_2 -9%C и TiO_2 -20%C фаворизује формирање брукитне фазе у односу на анатас фазу и побољшава адсорпциону способност ових материјала, али инхибира фотокаталитичке особине за Reactive Orange 16 (RO16-анјонску боју) и Methylene Blue (катјонску боју).

Кључне речи: $SeO_{2-\delta}$, хемијска синтеза, TiO_2 , брукитна фаза, наноструктуре, адсорпциони процес, фотокатализа, TiO_2 -C композит.

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија материјала

УДК број: 544.25

Title

Adsorption and photocatalytic properties of nanomaterials based on cerium(IV) oxide and titanium(IV) oxide

Abstract

The aim of this thesis is to synthesize the various forms of nanostructured powders, based on cerium- and titanium- oxides, and to analyze as well their structural, electronic, morphological, and textural properties in order to examine their influence on potential application of these materials as adsorbents and/or photocatalysts for different organic dyes. The first part of the thesis includes examination of different synthesized nanocrystalline powders of CeO_2 , while the second part deals with the study of the nanopowders based on TiO_2 , with emphasize on the insufficiently known and examined brookite phase. Characterization of synthesized powders and their adsorption/photocatalytic properties is done by X-ray diffraction method, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared Spectroscopy, Scanning electronic microscopy, N_2 physisorption measurements, Ellipsometry, Thermogravimetric analysis and UV/VIS spectroscopy.

CeO_2 nanopowders are synthesized using three different methods such as self-propagating room temperature ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -S), hydrothermal ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -H) and precipitation method ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -P). The effect of preparation procedure on the adsorption and photocatalytic properties is investigated by using three synthetic azo dyes such as Reactive Orange 16 (RO16), Methyl Orange (MO), and Mordant Blue 9 (MB9). The $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S nanopowder, synthesized by a facile and cost effective SPRT method, is found to be an effective dye adsorbent and can be a promising substitute in wastewater treatment. In comparison to commercial powdered activated carbon (AC), adsorption properties of $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S for MO dye are found to be similar, whereas the $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S demonstrates even better adsorption capability than AC for RO16 dye. By studying the equilibrium adsorption data for $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S, it is shown that the Langmuir model slightly better describes isotherm data for MO and RO16, while the Freundlich model is a better fit for MB9 over the whole concentration range. The maximum adsorption capacities of $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S for all three dyes were measured. The mechanism of $\text{CeO}_{2-\delta}$ adsorption process, mostly based on the information derived from the Infrared spectra and

experimentally determined value for Zero Point Charge (pH_{ZPC}), is established and proposed. The formation of a bidentate type bridge between sulfonate group and Ce^{4+} cations and the protonation of ceria surface hydroxyls is found to be responsible for effective adsorption process. It is also shown that the adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model, indicating that besides the strong electrostatic interaction, chemisorption plays an important role for the dye adsorption. On the other hand, the absence of adsorption of both $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ and $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ powders is found. However, their photocatalytic activity toward RO16 azo dye is examined, while the difference in their activity is correlated to difference in their electronic structure and crystallite size.

The second part of the thesis is focused on examination of hydrothermally synthesized TiO_2 oxide and its composite with carbon. By varying the parameters of hydrothermal synthesis, such as temperature (120, 160 and 200°C) and volume of hydrothermal reactor (80 and 50 ml), the conditions for obtaining pure brookite phase are found. The pure brookite phase shows very effective degradation of RO16 azo dye, however, this degradation is faster in the case of TiO_2 composed from the mixture of brookite and anatase phase. The responsible processes for that, based on the synergistic effects of brookite and anatase phase, are discussed and illustrated. Furthermore, the presence of carbon during the hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ and $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$ composites favours the formation of brookite phase over anatase phase and improves the adsorption capability of these materials, but it suppresses their photocatalytic properties for Reactive Orange 16 (RO16-anionic dye) and Methylene Blue (cationic dye).

Key words: $\text{CeO}_{2-\delta}$, chemical synthesis, TiO_2 oxide, brookite phase, nanostructures, adsorption process, photocatalysis, $\text{TiO}_2\text{-C}$ composite.

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of materials

UDC number: 544.25

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	5
2.1 Кристална, електронска и вибрациона структура CeO₂ и TiO₂.....	5
2.1.1 Церијум-диоксид CeO ₂	5
2.1.2 Титан-диоксид TiO ₂	10
2.2 Адсорпциони и фотокаталитички процеси.....	13
2.2.1 Адсорпциони процеси.....	13
2.2.1.1 Адсорпционе изотерме.....	14
2.2.1.2 Кинетика адсорпције.....	18
2.2.2 Фотокаталитички процеси.....	27
2.2.2.1 Механизам и кинетика хетерогене фотокатализе.....	28
2.3 Циљ рада.....	38
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....	39
3.1 Синтеза узорак CeO_{2-δ} и TiO₂.....	39
3.1.1 Метода самопропагирајуће синтезе на собној температури CeO _{2-δ} (CeO _{2-δ} - S).....	39
3.1.2 Хидротермална метода CeO _{2-δ} (CeO _{2-δ} - H).....	39
3.1.3 Метода преципитације CeO _{2-δ} (CeO _{2-δ} - P).....	40
3.1.4 Хидротермална метода TiO ₂	41
3.2 Експерименталне технике.....	41
3.2.1 Рендгенска дифракција.....	42
3.2.2 Раман спектроскопија.....	43
3.2.3 Фурије-трансформ инфрацрвена спектроскопија (FTIR).....	43
3.2.4 Термогравиметријска анализа.....	44
3.2.5 Скенирајућа електронска микроскопија.....	44

3.2.6	Микроскопија на бази атомских сила (“Atomic Force Microscopy”).....	44
3.2.7	Физисорпција азота на 77 К.....	44
3.2.8	Елипсометрија.....	45
3.2.9	Адсорпциона и фотокаталитичка мерења (УВ-ВИС спектроскопија)...	46
3.2.9.1	Адсорпција боја.....	46
3.2.9.2	Фотокаталитичка мерења.....	48
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	50
4.1	Нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}$-S.....	50
4.1.1	Структурна, морфолошка и текстуална својства $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S.....	50
4.1.2	Адсорпционе особине $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S.....	52
4.1.3	Адсорпционе изотерме боја RO16, MO и MB9 на $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S	58
4.1.4	Резултати инфрацрвене спектроскопије и механизам адсорпције.....	61
4.1.4.1	Механизам адсорпције.....	63
4.1.5	Кинетички модели.....	66
4.2	Нанопрахови $\text{CeO}_{2-\delta}$-H и $\text{CeO}_{2-\delta}$-P.....	70
4.2.1	Структурна и фотокаталитичка својства нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}$ -H.....	70
4.2.2	Структурна и фотокаталитичка својства нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}$ -P.....	73
4.3	Нанопрах TiO_2.....	77
4.3.1	Структура и морфологија TiO_2	77
4.3.2	Електронска, текстуална и фотокаталитичка својства узорка TiO_2 (200/24).....	84
4.4	Композити TiO_2 са угљеником - (TiO_2-C).....	89
4.4.1	Структурна својства узорка TiO_2 , TiO_2 -9%C и TiO_2 -20%C.....	89
4.4.2	Електронска, морфолошка и текстуална својства узорка TiO_2 , TiO_2 - 9%C и TiO_2 -20%C.....	95
4.4.3	Фотокаталитичке особине узорка TiO_2 , TiO_2 -9%C и TiO_2 -20%C.....	99
4.4.3.1	Механизам фотокаталитичке разградње.....	103

5. ЗАКЉУЧАК.....	107
6. ЛИТЕРАТУРА.....	110

1. УВОД

Церијум-диоксид (CeO_2) и титан-диоксид (TiO_2) синтетисани у облику нанопрахова имају другачије хемијске (реактивност, катализа), термичке (температура топљења), механичке (адхезија), оптичке (апсорпција и расејање светлости) и електричне (тунеловање) особине у поређењу са одговарајућим компактним (енг. "bulk") материјалима, тј. материјалима код којих је величина кристалита и честица на микрометарском нивоу. Димензија кристалита, кристална и електронска структура као и морфологија утичу на низ физичких и хемијских својстава ових материјала који, стога, налазе примену у различитим областима као што су: медицина, биологија, производња и складиштење енергије, чврсте горивне ћелије, фотокатализа и заштита животне средине [1,2].

CeO_2 припада групи оксида ретких земаља и кристалише у површински центрирану кубну решетку. Одликује се великом апсорпцијом ултраљубичастог зрачења, због чега се и примењује у заштити од овог зрачења [3]. Због велике способности складиштења кисеоника, CeO_2 се користи још и као катализатор, гасни сензор и електролит у чврстим горивним ћелијама [4-6]. На основу новијих истраживања нанокристални CeO_2 се показао као обећавајући материјал када се ради о пречишћавању отпадних вода. Зависно од методе синтезе, CeO_2 се може користити за деградацију азо боје под дејством видљиве светлости [7] и као ефикасан адсорбент када су у питању различити токсични загађивачи [8-10]. Изучавање механизма, модела и кинетике адсорпције омогућиће боље разумевање процеса који су битни за потенцијалну примену ових материјала.

TiO_2 се јавља у три кристалне модификације: анатас (тетрагонална), брукит (орторомбична) и рутил (тетрагонална). Овај материјал одликује хемијска стабилност, отпоран је на фотокорозију и није токсичан. Користи се као пигмент за избељивање папира и боја, за израду антикорозивних превлака, соларних ћелија и има различите примене у козметичкој индустрији [1]. Када је реч о фотокаталитичким процесима, TiO_2 је један од најефикаснијих фотокатализатора. Посебно се фотоактивност и процеси оксидације везују за анатас фазу, чија је синтеза и структура највише изучавана. За разлику од анатаса и рутила, брукит је

најмање испитана кристална форма, првенствено због строго дефинисаних услова синтезе који су потребни [11,12]. Последњих година брукит привлачи све већу пажњу као потенцијални материјал за примену у фотокаталитичким испитивањима [13-15]. Коришћењем хидротермалне методе синтезе може се добити TiO_2 са доминантном брукитном фазом, док је контрола температуре, времена, притиска, рН вредности (базна средина) и присуство Na^+ јона потребно да би се добила чиста брукитна фаза [16-18].

У оквиру ове докторске дисертације проучавани су наноматеријали TiO_2 и CeO_2 са становишта њихове примене у процесима адсорпције и фотокаталитичке деградације различитих синтетичких боја, при чему је посебна пажња посвећена азо бојама. Разлог проистиче управо из чињенице да иако постоји више од 10 000 комерцијално доступних боја, азо боје представљају 60-70% боја које се користе у текстилној индустрији и спадају у групу највише токсичних [19]. Оне припадају класи органских једињења која карактерише присуство једне или више азо веза $-\text{N}=\text{N}-$. Заједно са порастом производње текстилних боја, расте и потенцијална опасност за здравље људи и животну средину. Већина синтетичких боја има ароматичну структуру бензеновог и/или нафталенског типа. Многа једињења с таквом структуром су канцерогена и може се рећи да токсичност једињења расте заједно с бројем бензенових прстенова у структури молекула. Текстилне азо боје по својој природи су тешко биоразградиве и њихово уклањање из отпадних вода привлачи све већу пажњу [20,21].

Адсорпција представља поуздану и ефикасну технику за уклањање боја и других штетних органских супстанци из водених раствора. У ове сврхе, најчешће се као адсорбент користи активни угаљ. Одликује се великом специфичном површином и високим адсорпционим капацитетом, али због трошкова производње и регенерације његова употреба је ограничена [22,23]. Стога, постоји потреба за материјалима који су јефтинији и са високим адсорпционим капацитетом. Наноматеријали са великом специфичном површином представљају главне кандидате за адсорпцији органских боја [24-26].

На основу литературних података, чини се да церијум-диоксид, као адсорбент, није много изучаван. Zhong је са сарадницима синтетисао CeO_2 (методом преципитације) користећи етилен гликол и $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ као прекурсор.

Тако добијени церијум диоксид (“flowerlike”) показао се као добар адсорбент за уклањање високо токсичног As (V) и Cr (VI) из отпадних вода [9]. Примена CeO_2 као адсорбента азо боја је недовољно испитана. Ји и сарадници [7] су испитивали адсорпциона и фотокаталитичка својства CeO_2 (синтетисаног методом преципитације) користећи Acid Orange 7 и показали да CeO_2 је много бољи у адсорпцији од TiO_2 (P25-Degussa), при чему је испољио и боља фотокаталитичка својства у присуству видљиве светлости ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Ouyang и сарадници су електрохемијски синтетисали CeO_2 веома високог адсорпционог капацитета за Congo Red боју [8]. Специфична површина и функционалне групе (-OH) на површини CeO_2 показале су се као битни фактори за овај процес.

С обзиром на вредност оптичког енергетског процепа за CeO_2 , која износи 3-4 eV [27], у литератури и поред великог броја метода које се користе за његову синтезу нема много радова који се баве проучавањем фотокаталитичке деградације у присуству овог материјала [28]. Међутим његова способност да се лако редукује и формира кисеоничне ваканције доводи до појаве додатних стања у енергетском процепу (што је описано у поглављу 2.1.1). Ово утиче на смањење енергетског процепа и може да допринесе побољшању фотокаталитичке активности [29-31].

За фотокаталитичку деградацију различитих органских загађивача, укључујући и азо боје најчешће се користи анатас фаза TiO_2 . Фотокаталитичке особине брукитне фазе нису толико испитане пошто је њу тешко синтетисати као чисту фазу [12,32]. Zhao је са сарадницима упоређивао фотокаталитичку активност анатас фазе, брукитне фазе и смеше брукит-анатас путем деградације Methyl Orange боје користећи УЛ зрачење. Активност чисте брукитне фазе била је боља у поређењу са анатас фазом, док је смеша два полиморфна облика имала највећу брзину деградације која је приписана синергијском ефекту који се односи на међучестичну повезаност две фазе [33].

Ефикасан начин побољшања фотокаталитичке активности када је примена полупроводника у питању, подразумева: 1) сужавање енергетског процепа и проширење апсорпције ка видљивом делу спектра; 2) ефикасније раздвајање фотостворених парова електрон-шупљина; 3) повећање адсорпције. Према литературним подацима, све већа пажња се поклања синтези композита TiO_2 са

угљеничним материјалима ($\text{TiO}_2\text{-C}$), при чему се у ове сврхе могу користити различите форме угљеничних материјала: угљеничне нанотубе, активни угаљ, графен и угљеник- carbon black [34-38]. У поређењу са свим овим материјалима, carbon black је најприступачнији, најјефтинији и до сада најмање коришћен за синтезу композита [39].

Takeda је са сарадницима испитивао фотокаталитичку активност композитних филмова на бази $\text{TiO}_2\text{-carbon}$ при разградњи propylamide-a. Показано је да брзина деградације зависи од садржаја carbon-black-a и расла је са порастом садржаја угљеника до неке оптималне вредности, након чега је запажен опадајући тренд [34].

Cong и коаутори бавили су се испитивањем фотокаталитичке активности $\text{TiO}_2\text{-carbon black}$ композита са језгро-љуска структуром ("core-shell"), пратећи деградације Methylene Blue боје под дејством видљиве светлости. Показано је да постоји оптимални молски однос C/Ti при ком је брзина деградације највећа, док су сви композити били фотокаталитички активнији од комерцијалног TiO_2 (P25-Degussa) [39].

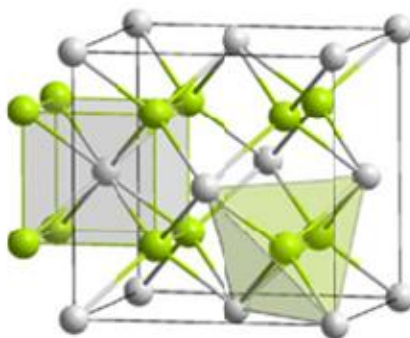
Из ових радова се може закључити да композити на бази $\text{TiO}_2\text{-C}$, користећи различите угљеничне материјале, могу бити ефикаснији фотокатализатори од чистог TiO_2 .

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 Кристална, електронска и вибрациона структура CeO_2 и TiO_2

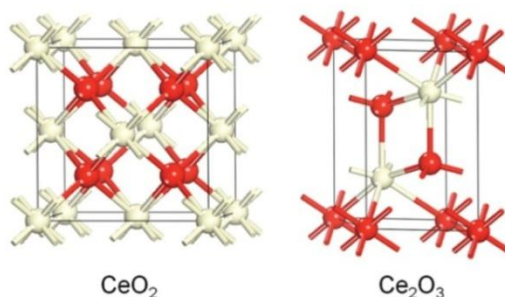
2.1.1 Церијум-диоксид CeO_2

Церијум-диоксид, прах бледожуте боје, припада групи оксида ретких земаља. CeO_2 има површински центрирану кубну кристалну решетку (слика 2.1), при чему јединична ћелија садржи четири катјона (Ce јони) и осам анјона (O јони). Најближе окружење церијумових јона чине октаедри кисеоничних јона, док се кисеонични јони налазе у тетраедарском окружењу церијумових јона (приказано осенченим деловима на слици 2.1). Параметар решетке за монокристални CeO_2 износи $a = 5.411 \text{ \AA}$ [40].



Слика 2.1. Јединична ћелија CeO_2 са Ce јонима у теменима ћелије (сиви кругови) и O јонима у унутрашњости (зелени кругови) [41].

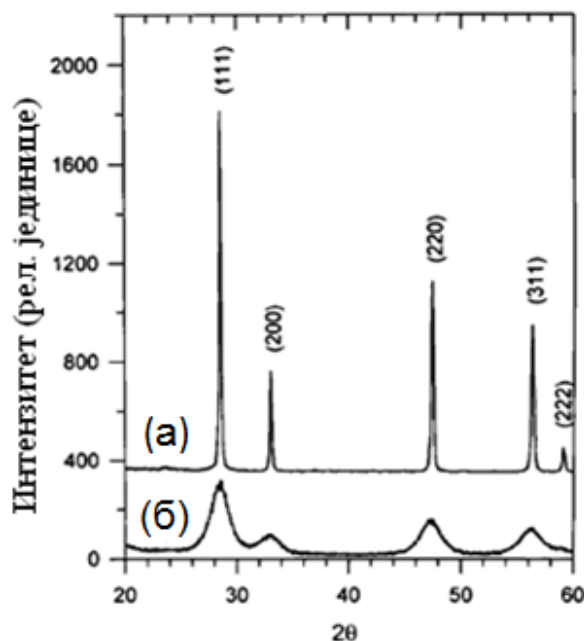
За разлику од четворовалентног церијума (Ce^{4+}), тровалентни Ce^{3+} формира церијум (III) оксид (Ce_2O_3), са хексагоналном решетком (слика 2.2).



Слика 2.2. Кристална решетка CeO_2 на левој страни и Ce_2O_3 на десној страни (Ce јони-бели кругови, O јони-црвени кругови).

Најстабилније валентно стање церијума у оксиду, при атмосферским условима, јесте Ce^{4+} , при чему CeO_2 има стехиометрију која је карактеристична за монокристале. Међутим на мало повишеним температурама (изнад 400°C) и у благо редукујућој атмосфери (H_2 и CO) компактни (енг. "bulk") CeO_2 врло се лако редукује [42]. При датим условима, он отпушта значајан број атома кисеоника што доводи до нарушавања стехиометрије, па се означава као $\text{CeO}_{2-\delta}$. Такође, са смањењем димензије кристалита, тј. код нанокристалног CeO_2 , атоми кисеоника из површинског слоја напуштају решетку церијум диоксида стварајући на тај начин ваканције V_O . Због ове способности да се лако редукује и при нормалним атмосферским условима, долази до повећања концентрације Ce^{3+} јона у решетки и формирања поменутог нестехиометријског оксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ [43-45]. Јонски радијус Ce^{3+} јона ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0.1143 \text{ nm}$) је већи од јонског радијуса Ce^{4+} јона ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.097 \text{ nm}$), што доводи до промене (повећања) параметра решетке. Одавде се може закључити да смањење величине кристала церијум диоксида изазива структурне промене.

Као последица смањења величине кристалита и микронапрезања у решетки долази до ширења дифракционих линија. На слици 2.3 илустрован је утицај величине кристалита церијум-диоксида на интензитет и ширину дифракционих линија.

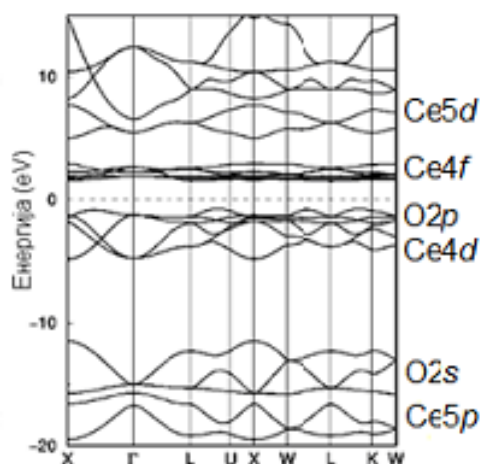


Слика 2.3. Дифрактограм за а) компактни и б) нанокристални CeO_2 [46].

Приказани су дифрактограми за компактни ("bulk") поликристални (сл.2.3 а)) и нанокристални ($\approx 5 \text{ nm}$) церијум-диоксид (сл.2.3 б)) у интервалу $2\theta = 20 - 60^\circ$,

заједно са Милеровим (Miller) индексима (hkl) уз сваку рефлексију [46]. На основу ова два спектра може се закључити да смањење димензије кристалита на нанометарску величину доводи до смањења интензитета и ширења дифракционих линија. Информације о величини нанокристала, дисторзији решетке, као и о структурним дефектима могу се добити анализом профила дифракционих линија.

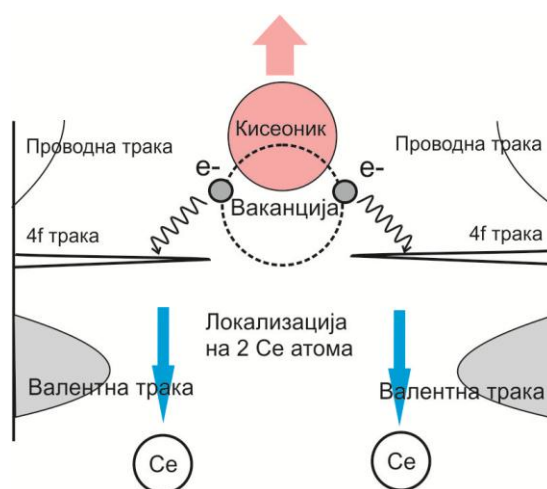
CeO₂ припада класи изолатора са енергетским процепом $E_g \sim 6$ eV између валентне и проводне зоне (O $2p \rightarrow$ Ce $5d$). На слици 2.4 приказана је електронска структура церијум-диоксида. Енергетски најнижа зона састоји се од 2s стања кисеоника (O $2s$) и 5p стања церијума (Ce $5p$). Валентна зона се састоји углавном од 2p стања кисеоника, при чему дно валентне зоне има метални карактер церијумових d стања [27]. Уска зона која се налази унутар енергетског процепа CeO₂ представља Ce $4f$ стање, које је код стехиометријског церијум диоксида непопуњено и означава се још као Ce $4f^0$ стање. Изнад $4f$ траке налазе се Ce $5d$ стања која сачињавају горњи део проводне зоне.



Слика 2.4. Електронска структура церијум диоксида CeO₂.

Прелаз O $2p \rightarrow$ Ce $4f$ који се јавља на око 3 - 4 eV, у литератури се још назива и оптичким прелазом [47], док се прелаз O $2p \rightarrow$ Ce $5d$, који одговара правом процепу налази на око 6 eV. Иако је електронски прелаз из O $2p$ стања у Ce $4f$ стање забрањен ($\Delta l = 0, \pm 1$), ипак га је могуће детектовати у оптичким спектрима пошто валентна зона (O $2p$) садржи допринос од $4d$ стања церијума што јој делимично даје d - карактер тако да је задовољено селекционо правило.

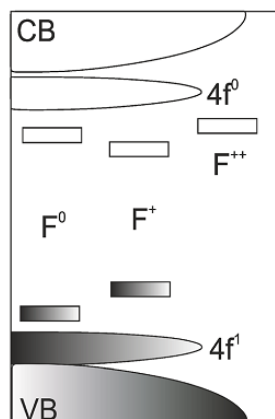
Као што је споменуто код нанокристалног церијум-диоксида атоми кисеоника напуштају решетку и за њима остају електрони и кисеоничне ваканције (V_O). Заостали електрони могу да се локализују на јонима Ce^{4+} , при чему долази до промене валентности церијумових јона $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ и попуњавања $4f$ траке (слика 2.5). Делимично попуњавање $4f$ траке има за последицу њено цепање на $4f$ попуњену ($4f^1$) и $4f$ празну ($4f^0$) траку, при чему се $4f$ попуњена трака налази близу валентне зоне [48,49]. (као последица спин-орбитне интеракције $4f$ стања се цепају на $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$).



Слика 2.5. Процес настајања кисеоничних ваканција у церијумовој решетки [50].

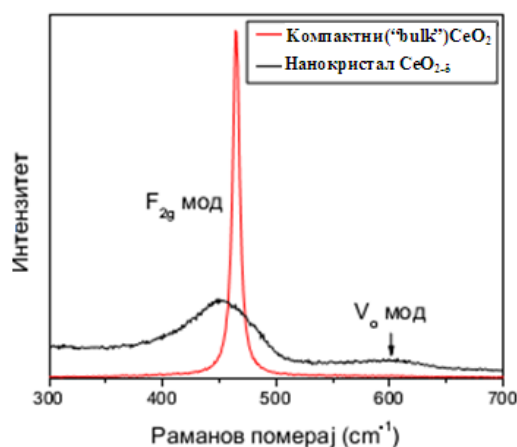
Већина теоријских прорачуна везаних за CeO_2 не предвиђа локализацију електрона нигде другде осим на јонима церијума. Међутим, утврђено је да у многим оксидима метала (TiO_2 , MgO и ZnO) кисеоничне ваканције могу да заробе 1 или 2 електрона или не заробљавају ниједан (тада се електрони локализују на јонима метала) [51-53]. Овоме у прилог иду и теоријски резултати до којих је дошао Нап са коауторима [54], показујући да са порастом концентрације кисеоничних ваканција код нестехиометријског $\text{CeO}_{2-\delta}$ електрони теже да се локализују не само на $4f$ стањима него и на ваканцијама. Сходно томе, стања изнад валентне зоне нису више чиста $4f^1$ стања, већ се могу појавити и стања која потичу од електрона локализованих на ваканцијама. Ово доводи до настанка тзв. F центара у церијумовој решетки. Кисеоничне ваканције могу да заробе два, један или ниједан електрон формирајући на тај начин F^0 , F^+ , F^{++} центре [55,56]. F^0 и F^+ центри формирају попуњена и празна стања у енергетском процепу, док F^{++}

центри немају попуњена електронска стања; код $\text{CeO}_{2-\delta}$ ова стања се налазе близу дна $4f^0$ зоне (видети слику 2.6).



Слика 2.6. Шематски приказ зонске електронске структуре нанокристала $\text{CeO}_{2-\delta}$ [56].

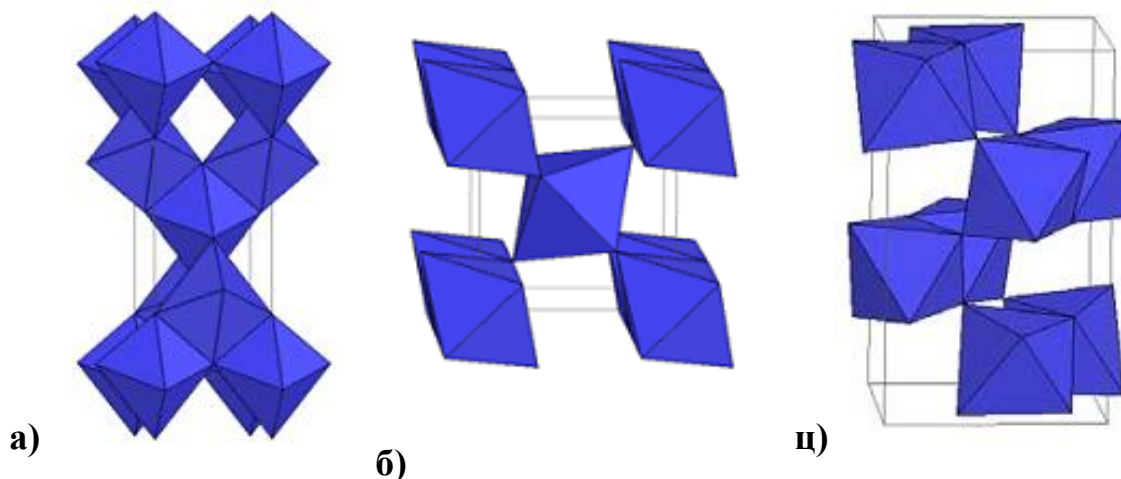
Присуство кисеоничних ваканција код нестехиометријског $\text{CeO}_{2-\delta}$, такође може се потврдити на основу раманске спектроскопије. Као што је већ споменуто, нанокристални узорци имају значајну концентрацију ваканција на површини, што доводи до појаве рамански активног мода ових својствених кисеоничних ваканција (V_0) који се налази на око 600 cm^{-1} . У узорку који нема кристалите нанометарских димензија не долази до појаве овог мода. На основу података из литературе, са смањењем димензије нанокристала очекује се и померање главног F_{2g} мода церијум-диоксида (465 cm^{-1}) ка нижим таласним бројевима уз пораст ширине и изражену асиметричност [45,57-61]. Разлике у раманским спектрима између компактног и наночестичног CeO_2 приказане су на слици 2.7.



Слика 2.7. Рамански спектар за компактни и нанокристални $\text{CeO}_{2-\delta}$ [41].

2.1.2 Титан-диоксид TiO_2

TiO_2 је оксид титанијума, прелазног метала и у нанокристалној фази је беле боје. Титан-диоксид припада групи широкозонских полупроводника и транспарентан је у видљивом делу спектра електромагнетског зрачења. TiO_2 се јавља у три кристалне модификације: анатас (тетрагоналан), брукит (орторомбичан) и рутил (тетрагоналан). Рутил је најзаступљенија модификација TiO_2 у природи због своје стабилности, при чему представља структуру која опстаје и на високим температурама ($> 800^\circ\text{C}$) [62-64]. Анатас и брукит фаза TiO_2 , као мање стабилне прелазе у рутилну фазу у температурском опсегу од $500 - 900^\circ\text{C}$, зависно од услова синтезе [65,66]. Структура ове три фазе се може описати истом структурном јединицом, деформисаним TiO_6 октаедрима, тј. њиховим ланцима, где је титанијумов атом (Ti^{4+} јон) у центру окружен са шест кисеоникових атома (O^{2-} јона) смештених у врхове октаедара. Свака ова структура има специфичну дисторзију октаедара, која се огледа у томе да су 2 кисеонична атома мало више удаљена од централног Ti атома него преостала четири кисеонична атома [67]. На слици 2.8 је приказана октаедарска структура анатас, брукит и рутил фазе са различитим начином локалног уређења и повезивања.



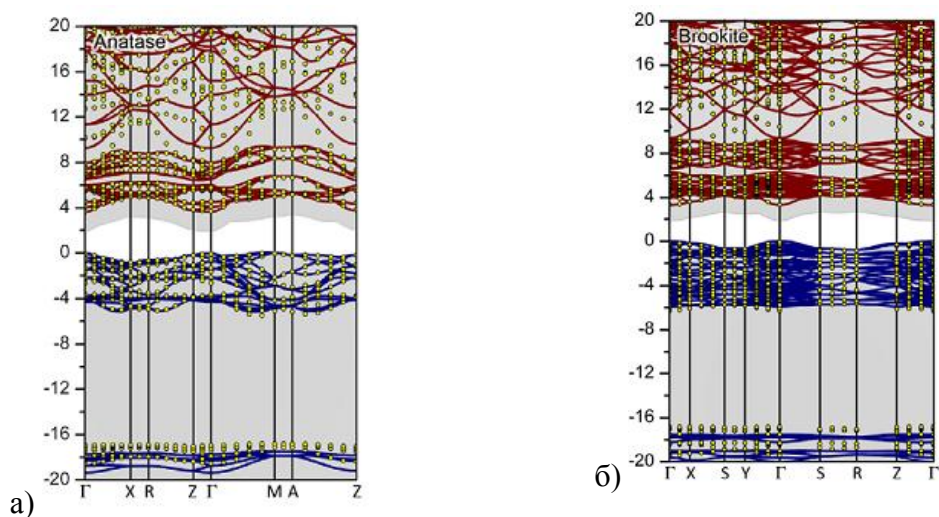
Слика 2.8. Октаедарска структура а) анатас, б) рутил и ц) брукит фазе TiO_2 [68].

За анатас и брукит фазу, који ће бити предмет даљег истраживања, параметри решетке приказани су у табели 2.1.

Табела 2.1. Параметри решетке за анатас и брукит фазу TiO_2 .

<i>Анатас</i>	
<i>Кристална структура</i>	<i>Тетрагонална</i>
a (Å)	3.784
c (Å)	9.515
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90
<i>Брукит</i>	
<i>Кристална структура</i>	<i>Орторомбична</i>
a (Å)	9.184
b (Å)	5.447
c (Å)	5.145
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90

Што се тиче теоријских израчунавања електронске (зонске) структуре анатаса и брукита, она су новијег датума [69]. Анализе густине стања су показале да код све три фазе TiO_2 доминирају стања валентне зоне налик O_{2p} и стања проводне зоне налик Ti_{3d} . При томе широка Ti_{3d} зона је јасно подељена у две подзоне. На слици 2.9 приказана је електронска структура анатаса и брукита.

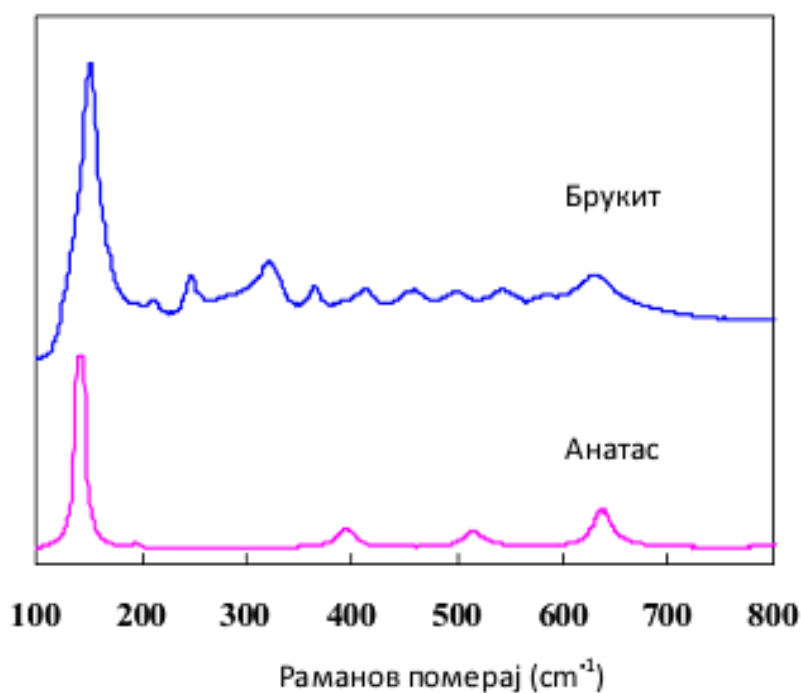
Слика 2.9. Електронска структура а) анатас фазе, б) брукитне фазе TiO_2 [69].

Оптички енергетски процепи ових материјала се налазе изнад 3 eV, тачније ~ 3.2 eV код анатаса и ~ 3.3 eV код брукита [70], што чини ове фазе фотоактивним само у ултраљубичастој области зрачења. Величина и природа

(директни/индиректни) енергетског процепца ових кристалних модификација TiO_2 и даље представља непознаницу и предмет неслагања међу ауторима, како за компактни (“bulk”) материјал, тако и за материјал нанометарских димензија. [69-72].

Раманска спектроскопија представља веома осетљиву технику за одређивање брукитне фазе у неком узорку, будући да ова фаза има веома комплексан вибрациони спектар у поређењу са другим полиморфним облицима TiO_2 .

На слици 2.10 је приказан рамански спектар анатас фазе TiO_2 , са најинтензивнијом траком на $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$, која одговара E_g вибрационом моду и спектар брукита са најинтензивнијом траком на $\sim 153 \text{ cm}^{-1}$, која припада A_g вибрационом моду [12]. Вибрациони спектар анатас фазе је једноставнији с обзиром на већи степен симетрије у односу на брукитну фазу.



Слика 2.10. Рамански спектар брукита и анатаса [12].

2.2 Адсорпциони и фотокаталитички процеси

2.2.1 Адсорпциони процеси

Као и на површини течности тако и на чврстој површини молекули, атоми или јони немају засићено поље сила, па постоји тежња за адсорбовањем честица из раствора што доводи до смањења слободне површинске енергије. Адсорпција је појава да се на површини фазе повећава или смањује (негативна адсорпција тј. десорпција) концентрација одређених компонената што доводи до смањивања слободне енергије граничне површине. Супстанција која се адсорбује назива се *адсорбатом*, док се супстанција на којој се адсорпција врши назива *адсорбентом*. Адсорпција се квантитативно може изразити преко две величине: запоседнутости површине (θ) и брзине адсорпције (v_{ad}). Запоседнутост површине се дефинише као однос између броја запоседнутих адсорпционих места и укупног броја расположивих адсорпционих места:

$$\theta = \frac{\text{број запоседнутих адсорпционих места}}{\text{укупан број адсорпционих места}}. \quad (2.1)$$

Код мономолекулске адсорпције ова величина се може изразити односом запремине адсорбата који је адсорбован (V) и запремине адсорбата који у мономолекулском слоју потпуно прекрива површину (V_{∞}), $\theta = V/V_{\infty}$ или односом масе адсорбата (x) и масе адсорбента (m), $\theta = x/m$. Брзина адсорпције представља промену прекривености површине у јединици времена, $v_{ad} = d\theta/dt$.

Зависно од природе везе између адсорбата и адсорбента, молекули могу да се везују за површину на два начина. У случају *физичке адсорпције* (физисорпције), енергија везе је блиска вредностима које одговарају Ван дер Валсовим силама (диполне) које су дугог домета и слабе. Ово је најчешће реверзибилан процес.

У случају *хемијске адсорпције* (хемисорпције), молекули се везују за површину хемијском везом. Енергија везивања је много већа него код физичке адсорпције. Хемисорпција је завршена када је читава површина прекривена адсорбованим молекулима тј. када је формиран монослој, јер су силе између адсорбата и адсорбента јаке, али кратког домета. Ово је најчешће иреверзибилан процес. Хемисорпција се углавном дешава као мономолекулска адсорпција, док

физисорбовани молекули могу на површини образовати више слојева - процес вишеслојне адсорпције.

Адсорпција је спонтани процес и прати га смањење слободне енергије система и смањење ентропије због губитка степена слободе. Независно од типа адсорпције, овакав процес је праћен ослобађањем енергије (егзотермни процес), тако да је топлота адсорпције (ΔH_{ads}) негативна.

2.2.1.1 Адсорпционе изотерме

Независно од типа адсорпције, након извесног времена успоставља се стање адсорпционе равнотеже, која је по природи динамичка и може се изразити као:

$$f(q_e, C_e, T) = 0, \quad (2.2)$$

где q_e представља масу адсорбата по јединици масе адсорбента, која зависи од равнотежне концентрације C_e и температуре T . Зависност између количине адсорбоване супстанце на адсорбенту, q_e (mg/g) и њене равнотежне концентрације у раствору C_e (mg/L), при константној температури:

$$q_e = f(C_e) \quad \text{при} \quad T = \text{const.} \quad (2.3)$$

назива се *адсорпционом изотермом*.

Најчешће коришћени модели за описивање адсорпционих процеса су Лангмиров (I. Langmuir) и Фројндлихов (H. Freundlich) модел, који омогућавају интерпретацију експерименталних резултата у широком опсегу концентрација.

Лангмирова адсорпциона изотерма

Велику примену код описивања адсорпције из раствора на чврстим површинама има Лангмирова изотерма. Ова изотерма се заснива на следећим претпоставкама [73]:

- чврста површина је униформна (хомогена) са константним бројем еквивалентних адсорпционих места, при чему свако место може везати само један молекул који остаје на месту у које је ударио;

- као резултат адсорпције долази до формирања монослоја, тако да модел одговара типу хемијске адсорпције;
- између молекула који су адсорбовани на различитим местима нема интеракције;
- пошто су места на површини еквивалентна, топлота адсорпције је константна и иста за сва места.

У одређеном тренутку брзина адсорпције и десорпције ће се изједначити доводећи до стања динамичке адсорпционе равнотеже, одакле се може добити израз за Лангмирову адсорпциону изотерму. Изрази за брзину адсорпције и десорпције су:

$$v_a = k_a C(1 - \theta), \quad (2.4)$$

$$v_d = k_d \theta, \quad (2.5)$$

где k_a и k_d представљају константу брзине за процес адсорпције и процес десорпције, θ представља степен запоседнутости површине ($0 \leq \theta \leq 1$), а C представља моларну концентрацију раствора у различитим временским интервалима. Након изједначавања ова два израза и решавањем по θ , при чему се θ може представити као q_e/q_m , добија се Лангмирова адсорпциона изотерма:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}, \quad (2.6)$$

где је q_e - маса адсорбата по јединици масе адсорбента (mg/g) у равнотежном стању, q_m - максимални адсорпциони капацитет (mg/g), C_e - равнотежна концентрација раствора (mg/L) и K_L - представља Лангмирову константу (L/mg) која је повезана са енергијом адсорпције и једнака је количнику k_a/k_d .

Линеарна зависност ове изотерме:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (2.7)$$

омогућава да се цртањем $1/q_e$ у функцији од $1/C_e$ одреди одсечак ($1/q_m$) и нагиб $1/K_L q_m$ ове праве, из којих се затим добија адсорпциони капацитет (q_m) када је формиран монослој и константа равнотеже K_L .

Експериментални подаци задовољавају једначину Лангмирове изотерме када се ради о хемисорпцији, док у већини случајева физисорпције ова једначина

није задовољавајућа. Основни разлог за овакво понашање проистиче из претпоставки које нису коректне у реалним случајевима. Већина чврстих површина није униформна (енергетски хомогена); такође, међумолекулске интеракције између адсорбованих молекула могу бити знатне, при чему и покретљивост ових молекула није увек занемарљива и више је изражена код физисорпције. Поред тога, за хемисорпцију је карактеристична монослојна адсорпција, што не важи у случају физисорпције.

Фројндлихова адсорпциона изотерма

За описивање система код којих је површина адсорбента хетерогена и при чему је могуће формирање вишемолекулског слоја укључујући и интеракцију између адсорбованих молекула користи се Фројндлихова изотерма [74]. Адсорпција растворене супстанце на чврстом адсорбенту из раствора помоћу ове изотерме, описује се емпиријском једначином:

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (2.8)$$

где је C_e - равнотежна концентрација растворене супстанције (mg/L), а K_F [(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}] и $1/n$ представљају емпиријске константе које зависе од природе адсорбата и адсорбента и односе се на адсорпциони капацитет и интензитет адсорпције. Логаритамски облик ове једначине:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.9)$$

представља једначину праве која омогућава налажење константи K_F и n . Приказивањем $\log q_e$ у функцији од $\log C_e$, нагиб добијене праве даје вредност $1/n$, а пресек праве са ординатом даје вредност $\log K_F$.

Параметар $1/n$, којим се описује интензитет адсорпције, помаже и при одређивању фаворизованости процеса адсорпције и указује на енергетску хетерогеност површине адсорбента. Када је $1/n$ мање од јединице процес адсорпције се сматра фаворизованим [75-77]. Углавном је вредност за n већа од јединице и са њеним порастом расте и хетерогеност система [78]. Детаљнију класификацију вредности параметра $1/n$ дали су Tseng и Wu која се може приказати кроз пет зона [79]:

- када је $1/n < 0,01$, која се назива псеудо - иреверзибилна
- када је $0,01 < n < 0,1$, која се назива веома фаворизована
- када је $0,1 < n < 0,5$, која се назива фаворизована
- када је $0,5 < n < 1$, која се назива псеудо - линеарна и
- када је $1/n > 1$, која се назива нефаворизована

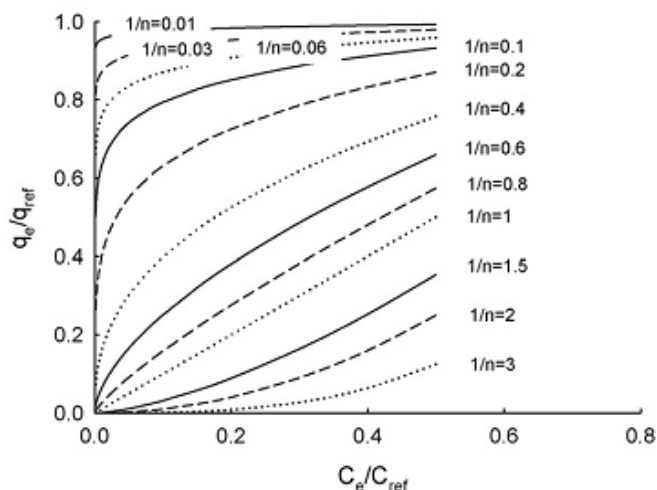
Ако се за највећу радну концентрацију употреби ознака C_{ref} , одговарајућа адсорбована количина ће имати ознаку q_{ref} , при чему се Фројндлихова једначина може записати:

$$q_{ref} = K_F \times C_{ref}^{\frac{1}{n}}. \quad (2.10)$$

Дељењем једначине 2.8 са једначином 2.10 добија се бездимензионална зависност:

$$\left(\frac{q_e}{q_{ref}} \right) = \left(\frac{C_e}{C_{ref}} \right)^{1/n}. \quad (2.11)$$

Графичким представљањем ове зависности приказан је утицај различитих вредности параметра $1/n$ на облик изотерме (слика 2.11) [79].



Слика 2.11. Адсорпционе изотерме са различитим вредностима за Фројндлихову константу ($1/n$) [79].

2.2.1.2 Кинетика адсорпције

Да би се у потпуности разумео процес адсорпције и десорпције, потребно је познавање два основна појма: адсорпционе равнотеже и кинетике. Помоћу кинетике се може описати брзина везивања адсорбата која директно утиче на време које је потребно за комплетну реакцију адсорпције. Познавање брзине уклањања различитих загађивача из водених раствора битно је за формирање што бољих адсорбената. Испитивањем кинетике адсорпције може се стећи увид о самом механизму сорпције као и о одлучујућем ступњу (енг. "rate-controlling step") целокупног процеса [80,81]. Разумевање кинетике адсорпције као и одговарајућег теоријског објашњења поприлично је у заостатку у поређењу са разумевањем и теоријском интерпретацијом самих адсорпционих равнотежа тј. изотерми (које су описане у поглављу 2.2.1.1). Природа система чврсто/течно компликованија је у поређењу са системом гас/чврсто, што отежава њихово теоријско објашњење [82]. Адсорпција из раствора подразумева неколико консекутивних ступњева: дифузија молекула кроз раствор до спољашње површине адсорбента, потом дифузија кроз слој - филм који се јавља на граници фаза, затим кретање унутар честица - интрачестична дифузија (у случају порозних материјала) и као последњи ступањ се јавља адсорпција на активним местима на унутрашњој површини честица. Најспорији ступањ ће одређивати укупни механизам процеса [83].

Емпиријска кинетичка једначина коју је предложио Lagergren још 1898. године [84], налази и данас велику примену у описивању брзине адсорпције из раствора:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x), \quad (2.12)$$

при чему X и x (mg/g) представљају адсорпционе капацитете у равнотежном стању и у различитим временским интервалима, док k (min⁻¹) представља константу брзине псеудо - првог реда. Интеграљењем у границама од $t = 0$ до $t = t$ и $x = 0$ до $x = x$, добија се:

$$\ln\left(\frac{X}{X - x}\right) = kt, \quad (2.13)$$

што се даље може записати као:

$$x = X(1 - e^{-kt}), \quad (2.14)$$

а њеним представљањем у линеарном облику добија се:

$$\log(X - x) = \log(X) - \frac{k}{2.303} t. \quad (2.15)$$

Једначина 2.15 се може представити у познатијем облику:

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{k}{2.303} t, \quad (2.16)$$

где су са q_m и q_t представљени адсорпциони капацитети у ранотежном стању и у одређеним временским интервалима, док је са k (min^{-1}) означена константа брзине псеудо- првог реда.

Lagergren-ова једначина (2.12) представља прву једначину која је употребљена за описивање брзине адсорпције код система течно/чврсто на основу адсорпционог капацитета. Ова једначина има примену код различитих течно/чврстих система који укључују како металне јоне, тако и боје и различите органске супстанце које се адсорбују на различитим адсорбентима. Да би се разликовала од кинетичких једначина код којих фигуришу концентрације раствора, Lagergren-ова једначина која се изражава преко адсорпционих капацитета назива се реакцијом **псеудо - првог реда** [81]. Blanchard је са сарадницима 1984. године [85] изучавао реакцију измене NH_4^+ јона, који су везани на зеолиту, са двовалентним металним јонима из раствора, што се може записати:



при чему су $Z_{(2\text{NH}_4^+)}$ и $Z_{(M^{2+})}$ концентрације јона фиксираних на зеолиту, а M^{2+} и NH_4^+ су концентрације јона у раствору. Претпоставивши да се концентрација металних јона мало мења у почетним сатима и да је реакција другог реда у односу на број $(n_0 - n)$ расположивих места за размену јона, кинетичка једначина се може изразити у следећем облику:

$$\frac{dn}{dt} = K (n_0 - n)^2, \quad (2.18)$$

при чему се интегралањем у границама од $n = 0$ до $n = n$ за интервал од $t = 0$ до $t = t$, добија:

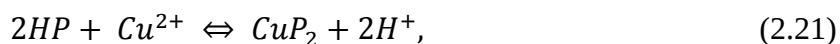
$$\frac{1}{n_0 - n} - \frac{1}{n_0} = Kt, \quad (2.19)$$

где n представља концентрацију M^{2+} који су фиксирани, n_0 представља укупни измењивачки капацитет, а K је константа брзине. Ова једначина, коју је дао Blanchard, касније је коришћена и за описивање кинетике процеса измене јона натријума на зеолиту са јонима кадмијума, бакра и никла из раствора.

Једначина другог реда, која у својој формулацији садржи адсорпционе капацитете, такође је коришћена за описивање кинетике адсорпције двовалентних јона метала на тресету као адсорбенту [80, 86]. Овај адсорбент на својој површини садржи поларне функционалне групе (алдехиде, кетоне, киселине), које могу да учествују у успостављању хемијских веза, па се реакција са јонима бакра може представити на два начина:



и



где P^- и HP представљају поларне групе на површини адсорбента.

У циљу представљања адсорпције двовалентних метала на овом адсорбенту, коришћена је претпоставка да је процес псеудо - другог реда и да долази до формирања хемијских веза. Уколико важи кинетички модел псеудо - другог реда, израз за брзину адсорпције може се представити као:

$$\frac{(dP)_t}{dt} = k [(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (2.22)$$

или као

$$\frac{(dHP)_t}{dt} = k [(HP)_0 - (HP)_t]^2, \quad (2.23)$$

где $(P)_t$ и $(HP)_t$ представљају број заузетих активних центара у различитим временским интервалима, док $(P)_0$ и $(HP)_0$ представљају максимални број

активних места. Уколико важи да је адсорпциони капацитет пропорционалан броју заузетих активних места на адсорбенту, одговарајућа кинетичка једначина се може записати као:

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2, \quad (2.24)$$

где q_e и q_t представљају количину двовалентних јона метала који су адсорбовани у равнотежном стању и у различитим временским интервалима (mg/g) на површини адсорбента, а k представља константу брзине адсорпције (g/mg min). Ова једначина (2.22) је позната као Но -ова једначина **псеудо - другог реда** [80] и успешно се користи за описивање адсорпције металних јона, боја и других органских супстанци из водених раствора.

Једначине псеудо-првог и псеудо-другог реда представљају емпиријске једначине за које још увек не постоји теоријско објашњење. Оне су обично последица сложеног механизма. Будући да постоји више ступњева у процесу адсорпције који се одвијају један за другим, израз којим ће се описати кинетика адсорпције зависиће од ступња који је одлучујући. Обе ове једначине, према класификацији коју је дао Но са сарадницима [86], одговарају случају када везивање за површину (тј. трансформација из слободног у адсорбовано стање) представља одлучујући корак. Rudzinski и Plazinski су интуитивно свакој од ових једначина придружили по један модел [82]. У случају реакције псеудо - првог реда, модел описује запоседнутост једног активног центра - "one - site occupancy", указујући да адсорбујући молекул реагује са једним активним центром. Реакцији псеудо - другог реда одговара модел којим се описује запоседнутост два активна центра - "two - site occupancy", сугеришући да молекул који се адсорбује реагује са два активна центра. За обе једначине се сматра да представљају поједностављен облик једне општије једначине.

Azizian је међу првима дао теоријско извођење ова два модела [87], полазећи од општег приступа за описивање адсорпционог процеса и приказујући услове при којима се може користити један односно други модел. Разматрајући адсорпцију и десорпцију растворка А у раствору, може се записати следећа релација:



где k_a и k_d представљају константу брзине за процес адсорпције и процес десорпције, а са “*” је представљен слободни активни центар. Имајући у виду изразе за брзину адсорпције и десорпције (једначине 2.4 и 2.5), брзина целокупног процеса се може представити:

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d, \quad (2.26)$$

одакле произилази да је:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta. \quad (2.27)$$

Услед процеса адсорпције долази до смањења концентрације раствора:

$$C = C_0 - \beta\theta, \quad (2.28)$$

где C_0 представља почетну концентрацију, C концентрацију у различитим временским интервалима, θ је степен прекривености површине адсорбента, а β представља константу која се у равнотежним условима може записати:

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\theta_e}, \quad (2.29)$$

при чему C_e означава равнотежну концентрацију раствора, док је са θ_e означена запоседнутост површине у стању равнотеже. Убацавањем једначине (2.28) у једначину (2.27) добија се израз:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d\theta, \quad (2.30)$$

који представља општу и полазну једначину из које се применом одговарајућих услова могу извести различити кинетички модели.

Кинетички модел псеудо-првог реда

Уколико су експериментални услови такви да је почетна концентрација веома висока у поређењу са вредношћу $\beta\theta$ ($C_0 \gg \beta\theta$), овај члан се може занемарити у једначини (2.30), при чему се добијају следећи изрази:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta, \quad (2.31)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta. \quad (2.32)$$

Увођењем смена:

$$f = k_a C_0, \quad (2.33)$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \quad (2.34)$$

и њиховом заменом у израз (2.32) добија се:

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1 \theta. \quad (2.35)$$

Интеграљењем ове једначине:

$$\int_0^{\theta} \frac{d\theta}{f - k_1 \theta} = \int_0^t dt, \quad (2.36)$$

добија се

$$\ln \left(1 - \frac{k_1}{f} \theta \right) = -k_1 t. \quad (2.37)$$

Коришћењем једначина (2.33) и (2.34) може се добити однос:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{k_a C_0 + k_d}{k_a C_0}. \quad (2.38)$$

Дефинишући константу равнотеже $K = k_d/k_a$, претходни израз постаје:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{K C_0 + 1}{K C_0}. \quad (2.39)$$

У стању равнотеже важи да је $d\theta/dt = 0$, па једначина (2.35) постаје:

$$f = k_1 \theta_e. \quad (2.40)$$

Заменом овог изрази у (2.37) добија се:

$$\ln \left(1 - \frac{\theta}{\theta_e} \right) = -k_1 t. \quad (2.41)$$

Будући да је

$$\frac{\theta}{\theta_e} = \frac{q}{q_e}, \quad (2.42)$$

израз (2.41) се може трансформисати у:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t, \quad (2.43)$$

где је k_1 константа брзине псеудо-првог реда и представља комбинацију константе брзине за адсорпцију (k_a) и константе брзине за десорпцију (k_d). Ова једначина (2.43) је иста као и једначина до које је дошао Lagergren (2.14).

Кинетички модел псеудо-другог реда

У случају када почетна концентрација није сувише велика, члан $\beta\theta$ неће бити изостављен, тако да се једначина (2.30) након преуређивања може написати као:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \beta \theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K} \right) k_a \theta + k_a C_0, \quad (2.44)$$

што се једноставније може приказати:

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f. \quad (2.45)$$

Након увођења следећих смена:

$$a = k_a \beta, \quad (2.46)$$

$$b = - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K} \right) k_a, \quad (2.47)$$

$$f = k_a C_0, \quad (2.48)$$

интеграљењем једначине (2.45)

$$\int_0^{\theta} \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \quad (2.49)$$

добија се:

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[\ln \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} - \ln \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right] = t. \quad (2.50)$$

Ако дефинишемо следеће изразе:

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af}, \quad (2.51)$$

$$\gamma = b - \lambda, \quad (2.52)$$

$$\xi = b + \lambda, \quad (2.53)$$

$$\ln \frac{\gamma}{\xi} = \tau \quad (2.54)$$

и заменимо их у једначину (2.50), добија се:

$$\ln \left(\frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) - \tau = \lambda t \quad (2.55)$$

одакле се може извести зависност степена запоседнутости (θ) од времена (t):

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})}. \quad (2.56)$$

За $t \rightarrow \infty$, што одговара успостављању равнотежног стања, једначина (2.56) постаје:

$$\theta_e = -\frac{\xi}{2a}. \quad (2.57)$$

Једначина (2.56) се може другачије написати:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t} e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^{\tau})}, \quad (2.58)$$

а коришћењем израза (2.54) даље се може трансформисати:

$$\theta = \frac{\xi\gamma(e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})}. \quad (2.59)$$

Имајући у виду да се за мале вредности x може применити апроксимација:

$$e^x \approx 1 + x, \quad (2.60)$$

уз коришћење израза (2.52) и (2.53) једначина (2.59) постаје:

$$\theta \approx \frac{\xi\gamma\lambda t}{2a(2\lambda - \gamma\lambda t)}. \quad (2.61)$$

Увођењем једначине (2.57), добија се:

$$\theta \approx -\frac{\theta_e\gamma\lambda t}{(2\lambda - \gamma\lambda t)}, \quad (2.62)$$

што се даљим преуређивањем своди на:

$$\frac{t}{\theta} = -\frac{2}{\gamma\theta_e} + \frac{1}{\theta_e}t. \quad (2.63)$$

Заменом $\theta = q/q_m$, $\theta_e = q_e/q_m$ и $k_2 = -\frac{\gamma}{2q_e}$ претходна једначина се може представити као:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t, \quad (2.64)$$

што одговара једначини псеудо - другог реда (2.22). k_2 је константа псеудо - другог реда и представља сложену функцију почетне концентрације раствора.

На основу целокупне теоријске анализе, када је почетна концентрација раствора C_0 висока (у поређењу са $\beta\theta$), кинетика адсорпције се описује моделом псеудо - првог реда, док у случају нижих концентрација (које су упоредиве са $\beta\theta$) боље је слагање са моделом псеудо - другог реда. Такође, слагање са експерименталним резултатима потврдило је применљивост ових модела [87].

У многим случајевима Lagergren- овом једначином псеудо - првог реда не могу се добро описати експериментални резултати у читавом временском интервалу и генерално има већу примену када је у питању почетни стадијум адсорпционог процеса. Углавном једначина псеудо - другог реда боље прати

експерименталне резултате унутар читавог интервала адсорпционог процеса, подразумевајући поред физисорпције и хемисорпцију као одлучујући ступањ у коме долази до дељења или размене електрона између молекула адсорбата и адсорбента [20,88-90].

2.2.2 Фотокаталитички процеси

Унапређени оксидациони процеси (Advanced Oxidation Processes) - AOPs, се могу дефинисати као оксидационе методе које се одвијају у воденом раствору, при чему долази до формирања веома реактивних врста (слободних радикала) од којих главну улогу у деградацији различитих загађивача играју хидроксил радикали ($\text{OH}^\bullet$). Ови процеси обухватају: хетерогену и хомогену фотокатализу која подразумева примену УЉ или сунчевог зрачења, електролизу, озонизацију, Фентон и фото-Фентон реакције, сонолизу и влажне оксидације помоћу ваздуха (wet air oxidation). Сви ови AOPs процеси подразумевају формирање хидроксил-радикала ($\text{OH}^\bullet$) и могу се користити за потпуну деградацију свих загађивача до угљен(IV)-оксида, воде и минералних соли. Ефикасност процеса се веома повећава употребом хомогених или хетерогених фотокатализатора, одакле следи и једна од подела AOPs процеса:

- 1) хомогени процеси обухватају реакције са водоник-пероксидом, озоном или Фентон реакције које се одвијају у присуству или без присуства УЉ зрачења, видљивог или соларног зрачења;
- 2) хетерогени процеси, који се још називају и хетерогеном фотокатализмом, подразумевају реакције са различитим катализаторима, при чему се најчешће користе фотоактивни полупроводници: TiO_2 , ZnO и CeO_2 . Ова техника поседује предности које се односе на извођење експеримената под атмосферским притиском и на собној температури, укључујући и чињеницу да је катализатор доступан у различитим кристалним формама и са различитим карактеристикама у погледу честица, биолошки и хемијски инертан, фотохемијски стабилан, да није токсичан и да је комерцијално исплатив. Као извори светлости у фотокаталитичким процесима највише се користи УЉ зрачење (извори ове светлости су живине лампе) и симулатори сунчеве светлости [91].

Што се тиче ефикасности, унапређени оксидациони процеси (AOPs) су способни да доведу до потпуне деградације различитих загађивача, при чему највећу примену имају процеси хетерогене фотокатализе, озонизације и фентон реакције [92], што је илустровано на слици 2.12.

Треба напоменути да деградација различитих загађивача применом ових поступака може довести до формирања продуката који су токсичнији од почетних супстанци, што се сматра једним од недостатака AOPs процеса [91].

Код хетерогене фотокатализе ману представља и коришћење катализатора у облику нанопраха што захтева његово уклањање из раствора, док такође треба истаћи да применом имобилизације (фиксирањем за носач) долази до смањења расположиве специфичне површине. Такође, још један од проблема односи се на скупе изворе вештачке светлости, при чему се употребом соларне енергије ови трошкови могу умањити [93,94], тако да соларна фотокатализа добија све више на значају.



Слика 2.12. Заступљеност AOPs процеса - најчешће коришћене технике за деградацију [92].

2.2.2.1 Механизам и кинетика хетерогене фотокатализе

По дефиницији, фотокатализа се може описати као промена брзине хемијске реакције под дејством зрачења, најчешће у интервалу $\lambda=200-700$ nm у

присуству супстанце тј. фотокатализатора који апсорбује зрачење и учествује у хемијској трансформацији друге супстанце [95].

Механизам хетерогених каталитичких реакција може се представити помоћу следећих ступњева:

- транспорт реактаната из запремине флуида до границе фаза флуид - чврста фаза;
- транспорт реактаната кроз порозну структуру чврсте супстанце (транспорт кроз поре);
- адсорпција реактаната на површини катализатора;
- хемијска реакција адсорбованих врста (реакција на површини);
- десорпција адсорбованог продукта;
- транспорт продукта кроз порозну структуру катализатора;
- транспорт продукта од границе фазе према запремини флуида.

Код фотокаталитичких реакција, катализатор (фотоактивни полупроводник) се активира помоћу фотона. У процесу апсорпције светлости, фотони који имају енергију једнаку или већу од енергије енергетског процепца фотоактивног полупроводника (E_g) побуђују електроне e^- , који прелазе из валентне у проводну зону, остављајући за собом шупљине h^+ . Да би полупроводник био ефикаснији као фотокатализатор, потребно је да близу његове површине постоје молекулске врсте у што већој концентрацији које ће ступати у реакције са фотоствореним e^- и h^+ и које су конкурентне главним процесима деактивације, као што је електрон/шупљина рекомбинација.

Процеси рекомбинације се могу одвијати како у унутрашњости тако и на самој површини фотокатализатора [95,96], при чему долази до ослобађања енергије у виду топлоте. Наиме, када ови носиоци наелектрисања доспеју на површину, уколико нема одговарајућих акцептора (за e^-) и донора (за h^+) долази до рекомбинације и фотокаталитичка реакција изостаје.

Zhang је са коауторима показао да величина честица игра значајну улогу у фотоактивности полупроводника, будући да директно утиче на специфичну површину, као и на рекомбинацију електрон/шупљина. Рекомбинација се може поделити у две категорије: 1) запреминску и 2) рекомбинацију на површини. У

кристалисаним системима са великим честицама доминантна је запреминска рекомбинација, која се може сузбити смањивањем величине честица. На тај начин долази и до повећања расположиве површине, броја активних места, као и веће ефикасности у погледу апсорпције фотона. Међутим, када величина наночестица полупроводника постане екстремно мала (неколико nm), као доминантан процес се јавља рекомбинација на површини. Zhang је са сарадницима показао да се може дефинисати оптимална вредност наночестица (зависно од врсте фотокатализатора који се користи и органског загађивача) које ће испољавати максималну фотокаталитичку ефикасност, док ће код честица које су мањих величина процес рекомбинације на површини бити знатно бржи од трансфера носиоца наелектрисања на граничној површини [97].

Електрони који стигну до површине реагују са кисеоником (акцептор електрона) који је адсорбован на површини катализатора, формирајући супероксидни радикал анјон $O_2^{\bullet-}$. Шупљине (h^+) из валентне зоне у реакцијама са молекулима воде (H_2O) и хидроксилним групама (OH^-) (који представљају доноре електрона) адсорбованим на површини катализатора формирају хидроксил-радикале $OH^{\bullet}$. Такође, имајући у виду њихову велику оксидациону моћ, шупљине могу учествовати и у реакцијама директне оксидације, будући да су оксидациони потенцијали многих органских једињења по положају изнад валентне зоне у којој се налазе шупљине [98,99]. До сада споменути процеси за случај разградње боја (као представника органских загађивача) у присуству металних оксида (MO), могу се приказати у виду следећих једначина које иначе важе и у случају других органских реактаната [96,98]:



Поред хидроксил и супероксид радикала, могуће је и формирање и других оксидационих врста:



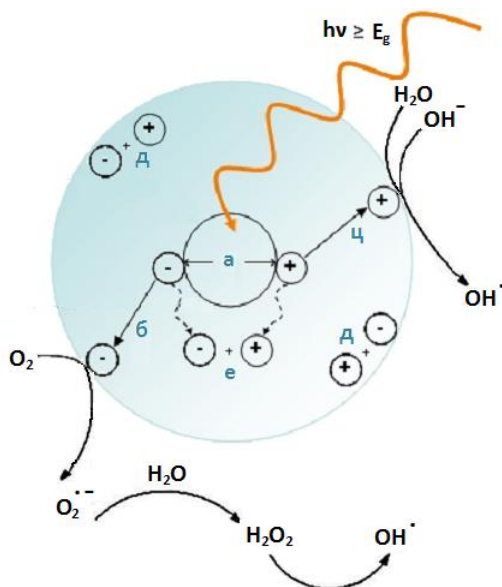
Такође формирање $\text{OH}^{\bullet}$ радикала из водоник пероксида (H_2O_2), који настаје у току фотокаталитичке реакције, може се представити:



При чему је такође могуће формирање $\text{OH}^{\bullet}$ радикала и разлагањем водоник пероксида под дејством УЉ зрачења:



Главни процеси који се дешавају на површини полупроводника под дејством УЉ зрачења илустровани су на слици 2.13.



Слика 2.13. Процеси код полупроводничких честица у присуству УЉ зрачења: а) формирање e^-/h^+ пара, б) транспорт e^- и редукција на површини, ц) транспорт h^+ и реакције оксидације, д) e^-/h^+ рекомбинација на површини и е) e^-/h^+ запреминска рекомбинација [100].

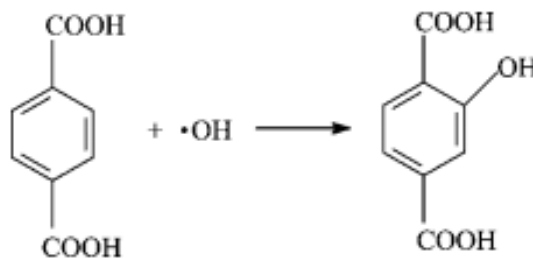
Фотостворени пар електрон/шупљина представљен је симболом а), док б) и ц) представљају дифузију електрона и шупљина према површини фотокатализатора где се одвијају реакције редукције тј. оксидације. Са симболом д) и е) су приказане реакције рекомбинације електрона и шупљина на површини и у самој запремини кристала.

Сви високо реактивни радикали попут $\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ и $\text{HO}_2^\bullet$, који настају током фоторазградње у присуству молекула H_2O и O_2 , доприносе разградњи органских молекула. Међутим, од свих ових процеса највећи допринос и значај имају реакције у којима долази до формирања хидроксил радикала (једначине 4 и 5) који представљају изузетно јако и неселективно оксидационо средство [98,99,101].

У прилог овоме говори и истраживање које је спровео Turchi са сарадницима. Они су извели експеримент у инертном (water-free) растварачу, при чему није дошло до потпуне деградације органских молекула. Овим је потврђено да су молекули воде као и хидроксил групе, одговорни за потпуну минерализацију органских реактаната [99].

Такође, резултати истраживања до којих је дошао Malato са својом групом, показују да је у већини случајева фотокаталитичка активност сузбијена у одсуству воде и кисеоника [102]. У случају фоторазградње ароматичних једињења у присуству $\text{OH}^\bullet$ радикала долази до замене Н-атома на ароматичном прстену са ОН-групом, што потом доводи до отварања прстена и настанка алдехида и карбоксилних киселина. Као последњи корак долази до декарбоксилације ових међупродуката.

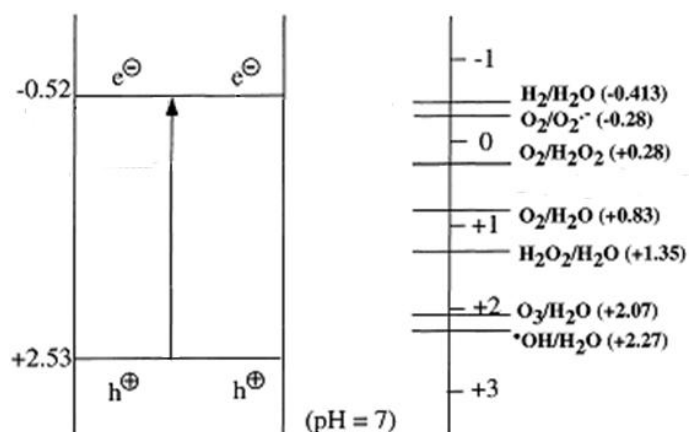
Присуство $\text{OH}^\bullet$ радикала се може утврдити на основу реакције са терефталном киселином. Ова киселина у реакцији са $\text{OH}^\bullet$ радикалима доводи до формирања јако флуоресцентног једињења: 2-хидрокситерефталне киселине (слика 2.14) са интензивним пиком на таласној дужини од 425 nm [103].



Слика 2.14. Формирање 2 - хидрокситерефталне киселине на основу реакције $\text{OH}^\bullet$ радикала и терефталне киселине [103].

Пошто је TiO_2 један од најчешће примењиваних фотокатализатора, на слици 2.15 су приказане вредности електродних потенцијала за различите редокс процесе на његовој површини у односу на стандардну водоничну електроду у раствору при $\text{pH} = 7$.

Потенцијал оксидације молекула H_2O (+2.27 V) је мање позитиван од потенцијала фотогенерисаних шупљина валентне зоне, тако да је реакција оксидације молекула воде до $\text{OH}^\bullet$ радикала термодинамички повољна. Такође са слике 2.15 се може закључити да је редокс потенцијал електрона у проводној зони (-0.52 V) негативнији од потенцијала система $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (-0.28 V) и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (+0.28 V). Ово указује да ће у реакцији између молекула O_2 и електрона e^- доћи до формирања радикала $\text{O}_2^{\bullet-}$ и H_2O_2 [104].



Слика 2.15. Шематски приказ електродних потенцијала за различите процесе на површини TiO_2 на $\text{pH} = 7$ [104].

Фотокаталитичке реакције обично се описују Langmuir-Hinshelwood кинетичким моделом, који подразумева да спором ступњу реакције на површини претходи брзо успостављена адсорпционо - десорпциона равнотежа. Одлучујући ступањ представља реакција на површини између органских молекула и фотостворених хидроксил радикала, који се сматрају примарном врстом у процесу деградације [99,105]. Израз за брзину реакције може се представити једначинама:

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_r \theta_A, \quad (2.65)$$

или као

$$v_A = k_r \frac{K_{LH} C_A}{1 + K_{LH} C_A}, \quad (2.66)$$

где је k_r - константа брзине реакције ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), K_{LH} је Лангмирова адсорпциона константа (L mg^{-1}), а C_A (mg L^{-1}) представља концентрацију дате органске супстанце. Иако се ова једначина доста користи када је у питању кинетика фото - оксидационих процеса, извесне чињенице морају се узети у обзир. Константе k_r и K_{LH} показују зависност од интензитета зрачења [95,100,105]. Значење константе K_{LH} није исто као и константе K_L која се добија праћењем адсорпције у мраку. Пошто је концентрација фотостворених $\text{OH}^\bullet$ радикала, који учествују у одлучујућем ступњу, пропорционална интензитету упадног зрачења (I), k_r константа ће такође бити функција апсорбоване светлости:

$$k_r = \alpha I^\beta, \quad (2.67)$$

при чему α представља константу пропорционалности, док β има вредности 1 и 0.5 када су у питању слаби и јаки интензитети светлости. Овакав приступ који указује на зависност обе константе (k_r и K_{LH}) од интензитета зрачења познат је под називом “псеудо - равнотежно стање” (енг. pseudo - steady state). Са порастом интензитета зрачења расте и број фотостворених $\text{OH}^\bullet$ радикала што доводи до убрзања процеса оксидације органских супстанци. Истовремено, долази и до пораста броја активних врста на површини као што су електрони, шупљине и $\text{OH}^\bullet$ радикали који утичу на смањење броја расположивих адсорпционих места за органске молекуле, проузрокујући тиме смањење константе K_{LH} . Ова адсорпциона

равнотежна константа (K_{LH}) у присуству зрачења има мању вредност у поређењу са константом K_L која се добија из мерења која се врше у мраку. То указује да само мали број од укупног броја активних места учествује у фотокаталитичком процесу [95,100].

Трансформацијом једначине 2.66 може се добити линеарна зависност облика:

$$\frac{1}{v_A} = -\frac{dt}{dC_A} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH} C_A}. \quad (2.68)$$

Интегралењем у границама од $C_{A(0)}$ (почетна концентрација органске супстанце А) до C_A за временски интервал од $t = 0$ до t , добија се израз:

$$\ln\left(\frac{C_{A(0)}}{C_A}\right) + K_{LH}(C_{A(0)} - C_A) = k_r K_{LH} t. \quad (2.69)$$

За ниже почетне концентрације (мање од 10^{-3} М), други члан постаје занемарљив и једначина се може записати као [7]:

$$\ln\left(\frac{C_{A(0)}}{C_A}\right) = k_r K_{LH} t = k' t, \quad (2.70)$$

где је k' привидна константа брзине за реакцију псеудо - првог реда.

Иако се сматра да је адсорпција органског једињења на површини фотокатализатора битан предуслов за процес разградње, реакције оксидације са $\text{OH}^\bullet$ радикалима могу се одвијати и у раствору близу површине, управо због њихове способности десорпције [96,99].

У зависности од тога да ли су реактанти слободни или везани за површину, у случају када се као фотокатализатор користи TiO_2 , реакције се могу представити следећим једначинама [99]:



једначина (2.71)

- приказује реакцију када су обе реагујуће врсте адсорбоване,

једначина (2.72)

- приказује реакцију између $\text{OH}^\bullet$ радикала који нису везани за површину са адсорбованим органским молекулима,

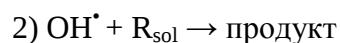
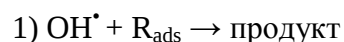
једначина (2.73)

- представља реакцију везаних $\text{OH}^\bullet$ радикала са слободним органским молекулима близу површине фотокатализатора

једначина (2.74)

- описује реакцију када су обе реагујуће врсте слободне (у раствору).

Углавном се претпоставља да уколико кинетика фотокаталитичке реакције може бити описана једначином (2.66) то представља и довољан услов да би се закључило да дати процес одговара Лангмир - Хиншелвудовом кинетичком моделу. Међутим и други механизми попут Ели Рајдловог (Eley - Rideal), са одређеним модификацијама, могу бити представљени истим изразом за кинетику фотодеградације, с тим што би константе k_r и K_{LH} имале различито значење. Генерално, за описивање хетерогене фотокаталитичке реакције користе се два модела: 1) Лангмир - Хиншелвудов кинетички модел, који подразумева да су реагенси адсорбовани на површини фотокатализатора пре фотоактивације система и 2) Ели - Рајдлов модел, који описује систем у коме молекули из раствора реагују са активним врстама на површини фотокатализатора. И у једном и у другом моделу, $\text{OH}^\bullet$ радикали представљају врсту која активно интерагује са органским молекулима (R) који су претходно адсорбовани на површини (Лангмир - Хиншелвудов модел) или се налазе у раствору и дифундују ка површини катализатора (Ели-Рајдлов модел):



У оба случаја, брзина фотодеградације се може представити помоћу израза:

$$\frac{dC}{dt} = k[OH^{\bullet}][R], \quad (2.75)$$

при чему се $OH^{\bullet}$ радикали не акумулирају на површини чак ни када органски молекули нису присутни. Ово указује да је њихово време живота кратко и да се деактивација ових радикала може приказати:



Сходно овоме, концентрација $OH^{\bullet}$ радикала се налази у квази равнотежном стању (енг. “quasi steady-state approach”) и зависи од концентрације хидроксилних група (OH^{-}) на површини [105].

2.3 Циљ рада

Ова докторска дисертација је посвећена проучавању наноматеријала на бази CeO_2 и TiO_2 , са основним циљем да се испита утицај различитих метода синтезе и параметара синтезе на структурна, електронска, морфолошка и текстурална својства, а самим тим и на њихова адсорпциона односно фотокаталитичка својства када је реч о уклањању различитих органских тј. синтетичких боја.

У случају нанопрахова CeO_2 , користиће се три методе синтезе: метода самопропагирајуће синтезе на собној температури (SPRT), хидротермална метода и метода преципитације, како би се испитао утицај ових метода синтезе на адсорпциона и фотокаталитичка својства добијених нанопрахова CeO_2 , при чему су за те потребе коришћени раствори азо боја: Reactive Orange 16 (RO16), Methyl Orange (MO) и Mordant Blue 9 (MB9). Са аспекта адсорпције, циљ је да се испита кинетика адсорпционих процеса, одреди адсорпциони капацитет овог материјала и објасни механизам адсорпције, при чему су коришћене три азо боје RO16, MO и MB9. Што се тиче фотокаталитичких процеса, анализираће се ефикасност добијених нанопрахова у деградацији азо боје RO16 при озрачивању УЉ зрачењем.

За синтезу TiO_2 , биће примењена хидротермална метода, а варирање параметара, као што су температура и запремина, вршиће се како би се одредили услови који су неопходни за добијање чисте брукитне фазе, коју је тешко добити без присуства других полиморфа TiO_2 . У циљу одређивања фотокаталитичке активности брукитне фазе TiO_2 , биће праћена деградација азо боје RO16 у присуству ултраљубичастог зрачења.

Део испитивања ће се односити и на хидротермалну синтезу композита TiO_2 -C. Циљ је био да се испита утицај угљеника (угљенично црно) на структурне, оптичке и морфолошке особине TiO_2 , па самим тим и на његова адсорпциона и фотокаталитичка својства.

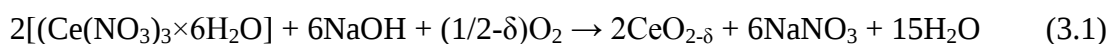
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Синтеза узорака $\text{CeO}_{2-\delta}$ и TiO_2

За синтезу $\text{CeO}_{2-\delta}$ коришћене су три методе: метода самопропагирајуће синтезе на собној температури, хидротермална метода и метода преципитације, док је за синтезу TiO_2 коришћена хидротермална метода.

3.1.1 Метода самопропагирајуће синтезе на собној температури $\text{CeO}_{2-\delta}$ ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -S)

Ова метода (енг. "self-propagating room temperature synthesis" - SPRT или "RT-solid state reaction") представља једноставну синтезу за добијање нанопрахова [106,107]. Погодна је за добијање прахова са узаном расподелом величине наночестица. Као полазне супстанце коришћене су церијум нитрат и натријум хидроксид. Синтеза подразумева ручно мешање полазних хемикалија у авану (~ 10 мин) док мешавина не постане светло браон. Након излагања ваздуху (4 сата) узорак се испира четири пута дестилованом водом и два пута етанолом како би се уклонио NaNO_3 . Резултујући материјал се помоћу етанола пребацује у петријеву шољу и суши на 60 степени у сушници преко ноћи. Као резултат синтезе добија се церијум диоксид у виду светложутог праха.



3.1.2 Хидротермална метода $\text{CeO}_{2-\delta}$ ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -H)

Хидротермалном синтезом се добијају нанокристали велике чистоће. Температура и количина раствора која се додаје у аутоклав одређују унутрашњи притисак (аутогени). Различите температуре, временски интервали и рН вредности могу да утичу на величину кристалита, кристалну фазу и морфологију.

Као полазне супстанце за синтезу церијум диоксида код ове методе коришћене су $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и поливинилпиролидон (PVP) - који има улогу површински активне материје [108].

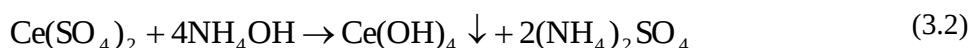
За потребе ове синтезе 2 g PVP растворено је у 40 mL дестиловане воде, уз константно мешање на магнетној мешалици (на собној температури $T \approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) све до добијања хомогеног раствора. У тако добијени раствор, уз константно мешање, додавано је 6 mmol-а $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (претходно раствореног у дестилованој води $V=40\text{ mL}$). Током синтезе, pH вредност раствора није подешавана и износила је $\text{pH} \approx 4$. Припремљени раствор је стављен у аутоклав (капацитета $\sim 80\text{ mL}$), при чему су температура и време синтезе износили $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 6\text{ h}$, редом. Након синтезе, аутоклав је природно охлађен до собне температуре. Тако добијени талог је сакупљен и неколико пута испран дестилованом водом након чега је осушен преко ноћи на $T = 105,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Слика 3.1. Слика аутоклава коришћеног у хидротермалној синтези.

3.1.3 Метода преципитације $\text{CeO}_{2-\delta}$ ($\text{CeO}_{2-\delta}$ - P)

Методом преципитације се водени раствор соли преводи у хидроксид, а потом калцинацијом у оксид [109,110]. Код ове методе, као полазна супстанца, коришћен је церијум сулфат - тетрахидрат ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). У раствор ове супстанце, концентрације $C=0,4\text{ M}$, уз константно мешање на магнетној мешалици додаван је кап по кап 25% раствор амонијум хидроксида (NH_4OH), на собној температури, до вредности $\text{pH}=9,3$. Реакција соли и базе доводи до стварања церијум хидроксида:



Добијени талог се филтрира, испира неколико пута дестилованом водом до негативне реакције на сулфатне јоне и суши у сушници на температури од 80 °C. Након сушења, узорак се пребацује у пећ и калцинише на температури од 200 °C у трајању од $t = 5$ h. Као резултат настаје оксид:



3.1.4 Хидротермална метода TiO_2

TiO_2 на бази брукита, синтетисан је хидротермалном методом. Као прекурсор коришћен је TiCl_4 . Одређена количина (5 mL) TiCl_4 је растворена у 150 mL дестиловане воде, уз константно мешање и држање на леду. Да би се формирао хидрогел, раствор NaOH је додаван лагано до $\text{pH} \sim 9$. Након старења од 5 сати, хидрогел је пребачен у аутоклав запремине $V = 80$ mL, где је температура варирана ($T = 120, 160$ и 200 °C), а време синтезе је износило $t = 24$ h.

За потребе формирања композита титан-диоксида са угљеником (Carbon Black - Cabot Vulcan XC72R), TiO_2 је синтетисан такође хидротермално, при чему су сви услови синтезе ($T = 200$ °C, $t = 24$ h, $\text{pH} \sim 9$) који су коришћени да би се добила чиста брукитна фаза задржани, док је запремина промењена и износила је $V = 50$ mL. У случају узорака који су модификовани угљеником, процедура је поновљена, а различите количине угљеника су додате у аутоклав. Након третмана, филтрирање и испирање талог је вршено све до негативне реакције на хлориде. Сушење узорака, као последњи корак, трајало је 72 h на температури $T = 105,5$ °C.

3.2 Експерименталне технике

За карактеризацију синтетисаних нанопрахова и испитивање њихових адсорпционих и фотокаталитичких особина коришћене су следеће методе: рендгенска дифрактометрија праха (XRD), раманска спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија, термогравиметријска анализа, скенирајућа електронска микроскопија (SEM), физисорпција азота на 77 K, елипсометрија и UV-VIS спектроскопија. У овом поглављу биће наведени услови под којима су експериментална мерења рађена.

3.2.1 Рендгенска дифракција

Дифракција X зрацима је неструктивна техника која омогућава одређивање кристалне фазе, параметара решетке, величине кристалита, напрезање, као и квантитативног удела фаза. Снимање дифракционих спектра нанопрахова вршено је на дифрактометру Rigaku (Ultima IV) на собној температури. За све узорке је коришћено Cu $K\alpha_{1,2}$ зрачење таласне дужине $\lambda_{1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$ (Ni филтри). Мерења су рађена у опсегу 2θ од $10-80^\circ$ са кораком од $0,02^\circ$ и експозицијом од 2сек. Величина кристалита за нанопраховете CeO_2 одређена је Вилијамсон-Хол-овом методом (Williamson-Hall). Укупној ширини дифракционе линије (β_{tot}), осим инструменталног ширења, доприносе два фактора [111,112]:

$$\beta_{\text{tot}} = \beta_D + \beta_{\text{MN}} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\cdot\varepsilon\cdot\text{tg } \theta \quad (3.4)$$

- β_D , ширина која се јавља због смањења просечне величине кристалита, а дефинише се Шереровим (Scherrer) изразом [113]:

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D\cos\theta}, \quad (3.5)$$

где D представља величину кристалита, λ представља таласну дужину рендгенског зрачења, а K је фактор облика (приближне вредности 0.9)

- β_{MN} , ширина која настаје због микронапрезања

$$\beta_{\text{MN}} = 4\cdot\varepsilon\cdot\text{tg } \theta, \quad (3.6)$$

где члан ε представља микронапрезање у решетки.

На основу линеарне зависности $\beta_{\text{tot}}\cos\theta$ у функцији $4\sin\theta$ могуће је одредити вредност микронапрезања из нагиба, док се средња величина кристалита одређује из одсечка.

У случају композита TiO_2 и угљеника, информације о структури и микроструктури добијене су Ритвелдовом методом (Rietveld) [114-117] Снимање дифракционих спектра нанопрахова вршено је на дифрактометру Philips PW1710 на собној температури. Коришћено је зрачење Cu $K\alpha_{1,2}$ таласне дужине $\lambda_{1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$ (Ni филтри). Мерења су рађена у опсегу 2θ од $10-80^\circ$ са кораком од $0,06^\circ$ и експозицијом од 12,5 сек.

3.2.2 Раман спектроскопија

За утврђивање вибрационих својстава, као и испитивање ефеката везаних за величину наночестица, утицаја дефеката и фазних прелаза вршена су мерења на микро- Раман уређају TriVista TR557, на собној температури. Сви спектри су снимљени у геометрији расејања уназад “backscattering”. Као извор зрачења у случају узорака CeO_2 коришћен је мешани гасни ласер Ar^+/Kr^+ са таласном дужином 488 nm, док је за узорке TiO_2 коришћен ласер Nd:YAG са таласном дужином од 532 nm. Монохроматска светлост из ласера пролази кроз систем огледала и сочива и фокусира се објективом микроскопа. Расејана светлост се сакупља истим објективом и системом огледала води у спектрометар. У спектрометру, зрак пролази кроз више монохроматора и пада на CCD детектор (“charged - coupled-device”). Снага ласера је износила мање од 20 mW да би се избегло прегревање узорака. На слици 3.2 је приказан микро - Раман уређај TriVista TR557 на коме су вршена мерења.



Слика 3.2. Микро - Раман уређај TriVista TR557.

3.2.3 Фурије-трансформ инфрацрвена спектроскопија (FTIR)

Инфрацрвена спектроскопија, као неструктивна метода, коришћена је за мерење трансмисије у интервалу од 4000 cm^{-1} до 400 cm^{-1} са резолуцијом од 2 cm^{-1} , како би се добиле информације о присуству одређених молекулских група (хемијском окружењу) и стању површине нанопрахова. Мерења су вршена техником KBr таблете на собној температури на спектрометру Thermo Nicolet 6700.

3.2.4 Термогравиметријска анализа

Термогравиметријском анализом одређиван је садржај угљеника у композитима TiO_2 са Carbon Black -омна симултаном DSC-TG уређају SDT 2960-TA Instruments. Сва мерења су рађена у атмосфери ваздуха, при чему је брзина грејања износила $10^\circ/\text{min}$ у температурском интервалу од собне температуре до 700°C .

3.2.5 Скенирајућа електронска микроскопија

Морфологија честица синтетисаних нанопрахова снимљена је помоћу скенирајуће електронске микроскопије на уређају Tescan MIRA3 (FE-SEM, Field emission scanning electron microscope). Прашкасти узорци су пре снимања сонирани у етанолу 10 минута, кап тог раствора је нанета на "kish" графит (кристали природног графита) и након тога узорак је дегасиран сат времена у условима ниског вакуума. Узорци су снимани на Институту за физику, у Београду.

3.2.6 Микроскопија на бази атомских сила ("Atomic Force Microscopy")

AFM представља технику скенирајуће микроскопије која омогућава испитивање морфологије узорака. AFM слика узорка $\text{CeO}_{2-\delta}$ – S снимљена је на собној температури у безконтактном моду. За потребе мерења коришћен је Omicron B002645 SPM Probe VT AFM 25.

3.2.7 Физисорпција азота на 77 K

За све узорке, снимана је физисорпција азота на 77 K, користећи Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Пре мерења узорци су дегасирани сат времена у вакууму на собној температури, а потом на 110°C 16 h. Специфична површина узорака (S_{BET}) одређивана је BET (Brunauer-Emmet-Teller) методом на основу резултата мерења физисорпције N_2 на 77 K у региону $p/p_0 < 0,30$. Расподела величине пора одређена је BJH (Barret, Joyner and Halenda) методом, употребом десорпционе гране изотерме.

3.2.8 Елипсометрија

Мерења елипсометријских спектра вршена су на елипсометру GES5E произвођача SOPRA. Као извор светлости коришћена је ксенонска лампа снаге 75 W, која даје континуални спектар од 190 до 2000 nm. Детектор за ултраљубичасту и видљиву област је фотомултипликатор. Мерења су вршена на собној температури у интервалу од 1,5 до 6,5 eV са резолуцијом од 0,02 eV, при упадном углу од 65°. Спектроскопском елипсометријом добијају се елипсометријски углови Ψ и Δ помоћу којих се може одредити псеудо - диелектрична функција. Из комплексне рефлектансе $\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta)$ и уз коришћење апроксимације двофазног модела (TiO_2 / ваздух) израчуната је псеудо - диелектрична функција користећи релацију:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sin^2 \theta_i [1 + \tan^2 \theta_i (1-\rho)/(1+\rho)^2], \quad (3.7)$$

где је θ_i упадни угао. Мерење псеудо-диелектричне функције даје могућност да се директно одреде реални и имагинарни део комплексне диелектричне функције $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Реални ε_1 и имагинарни део ε_2 повезани су са коефицијентом рефракције (n) и коефицијентом екстинкције (k) следећим једначинама:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1, \quad (3.8)$$

$$2nk = \varepsilon_2. \quad (3.9)$$

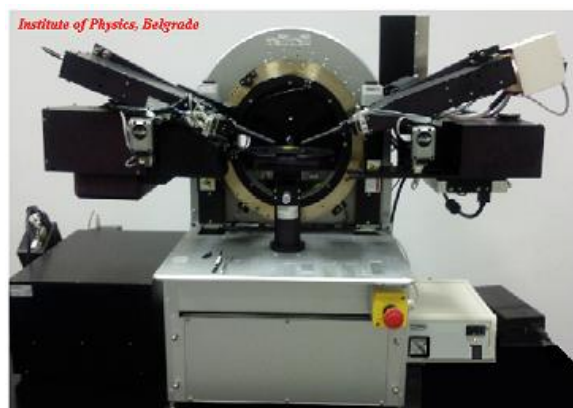
Коефицијент (k) је повезан са апсорпционим коефицијентом α :

$$\alpha = 4\pi k / \lambda. \quad (3.10)$$

Познавајући α , зависност директног енергетског процепца (E_g) од енергије фотона (E) може се изразити преко Тауцовог модела:

$$(\alpha E)^2 = A(E - E_g), \quad (3.11)$$

где је коефицијент A пропорционалан густини стања у проводној зони.



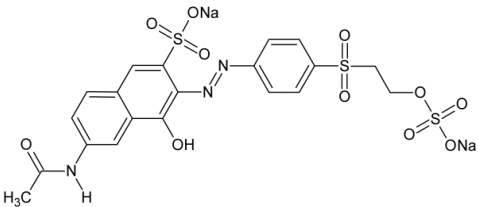
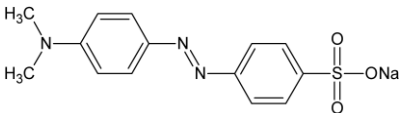
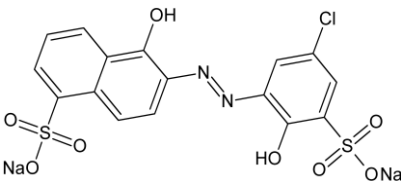
Слика 3.3. Спектроскопски елипсометар SOPRAGES5E.

3.2.9 Адсорпциона и фотокаталитичка мерења (УВ-ВИС спектроскопија)

3.2.9.1 Адсорпција боја

Адсорпциона мерења везана су за нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ који је синтетисан SPRT методом. За одређивање адсорпционих особина овог материјала коришћене су три азо боје: Reactive Orange 16 (RO16), Methyl Orange (MO) и Mordant Blue 9 (MB9) (Sigma-Aldrich). Експерименти су рађени у термостатираној кварцној ћелији (на собној температури), на магнетној мешалици у мраку. За одређивање кинетике адсорпционог процеса као и адсорпционог капацитета овог нанопраха за све три азо боје, коришћена је концентрација од 200 mg/L. Радна запремина је износила $V=25\text{ mL}$, а количина праха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ била је $m = 50\text{ mg}$. Растворима није подешавана рН вредност и сва мерења су вршена на њиховим природним вредностима, редом 4,7, 6,2 и 6 за RO16, MO и MB9. У табели 3.1. приказане су структурне формуле ових боја заједно са таласним дужинама које одговарају максималним вредностима апсорбације (λ_{max}).

Табела 3.1. Структурне формула заједно са $\lambda_{\max}$ за RO16, MO и MB9.

Боја	Структурна формула	$\lambda_{\max}$ (nm)
Reactive Orange 16		494
Methyl Orange		464
Mordant Blue 9		516

У одређеним временским интервалима аликвоти су узимани, центрифугирани (да би се одвојиле честице) и снимани на спектрофотометру. Мерење апсорбације различитих раствора боја вршено је на спектрофотометру Shimadzu 1700 у интервалу од $\lambda = 200 - 600 \text{ nm}$ у коме се налазе апсорпциони максимуми за сваку боју. Промена концентрације ових раствора са временом праћена је на основу Ламбер-Бер-овог (Lambert и Beer) закона.

Да би се одредио адсорпциони капацитет $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ коришћена је једначина (енг. "mass balance relationship"):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (3.12)$$

при чему q_e - представља количину адсорбоване боје по јединици масе адсорбента (адсорпциони капацитет) (mg/g), C_0 - представља почетну концентрацију раствора

(mg/L), C_e - представља равнотежну концентрацију раствора (mg/L), V – представља радну запремину раствора (L) и m - представља масу адсорбента $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S (g).

За потребе поређења исти адсорпциони експерименти урађени су и за активни угаљ (Activated Carbon), који се сматра једним од најефикаснијих адсорбената. Његова главна примена се базира на пречишћавању воде и ваздуха, а основне карактеристике АС К81/В наведене су у табели 3.2.

Табела 3.2. Основне карактеристике активног угља (АС К81/В).

Специфична површина $S_{\text{ВЕТ}}$	1200 m ² /g
Запремина микропора	0.45–0.50 cm ³ /g
Укупна запремина	0.8–1.0 cm ³ /g
Величина честица	< 20 μm

У циљу одређивања максималног адсорпционог капацитета $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S за сваку боју одређиване су адсорпционе изотерме. У ту сврху концентрације раствора су вариране од 50-230 mg/L, док су сви остали експериментални услови остали исти. Експериментални подаци су фитовани помоћу Лангмировог (Langmuir) и Фројндлиховог (Freundlich) модела.

3.2.9.2 Фотокаталитичка мерења

Фотокаталитичка активност нанопрахова $\text{CeO}_{2-\delta}$ и TiO_2 одређивана је на основу деградације азо боје Reactive Orange 16 (RO16), док је у случају композита TiO_2 и угљеника коришћена и хетерополиароматична боја Methylene Blue (MB). Као извор UV зрачења коришћена је живина лампа снаге 125 W. Експерименти су рађени у термостатираној кварцној ћелији (на собној температури) како би се избегло загревање раствора и уз константно мешање на магнетној мешалици. Растојање лампе у односу на површину раствора износило је 15 cm. Радна запремина је износила $V = 25 \text{ mL}$, а концентрација боје је била $C = 50 \text{ mg/L}$. Количина додатог праха (у случају CeO_2 , TiO_2 као и композита TiO_2 и угљеника) износила је $m = 50 \text{ mg}$. Узорак је мешан у раствору боје сат времена да би се постигло што боље дисперговање и боља адсорпционо-десорпциона равнотежа. Након тога, укључена је лампа и у одређеним временским интервалима узимани

су аликвоти, који су након центрифугирања и одвајања од честица анализирани на спектрофотометру (DU 720 - BECKMAN COULTER). Промена концентрације раствора боје (користећи Ламбер-Бер-ов закон) са временом праћена је на таласним дужинама од $\lambda = 494 \text{ nm}$ и $\lambda = 660 \text{ nm}$, које одговарају апсорпцији азо групе -N=N- молекула RO16, односно апсорпцији групе C=N и S=C молекула MB. Графичким представљањем линеарне зависности $\ln(c_t/c_0)$ у функцији времена t (min) и одређивањем нагиба, може се добити вредност за константу брзине реакције која, уједно, представља и константу за реакцију псеудо-првог реда.



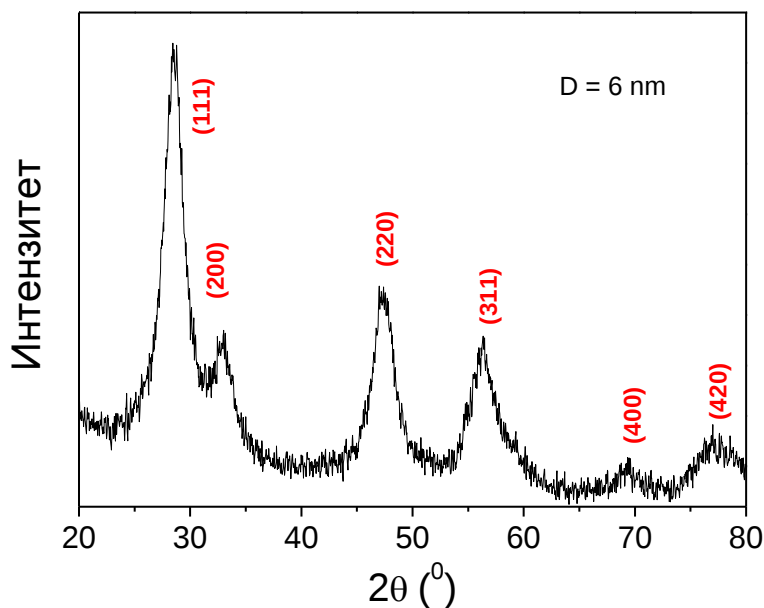
Слика 3.4. Изглед ћелије за фотокаталитичке експерименте.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S

4.1.1 Структурна, морфолошка и текстуална својства $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S

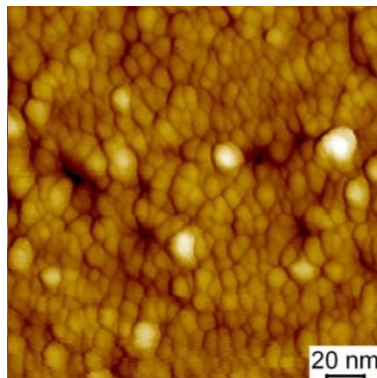
На слици 4.1 приказан је дифрактограм $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S узорка на собној температури, који је синтетисан једноставном SPRT методом, у интервалу $2\theta = 20 - 80^\circ$. Дифракциони пикови са сл. 4.1 су карактеристични за површински центрирану флуоритну кубну решетку, без присуства секундарних фаза. Уз сваку рефлексију су приказани и Милерови индекси (hkl). Ширине, као и смањени интензитет дифракционих линија у односу на спектре компактнoг кристала CeO_2 (сл.2.3) указују на наночестичне димензије добијених кристалита. Користећи Вилијамсон-Хол-ову једначину (3.4) израчуната је просечна величина кристалита која је износила око 6 nm.



Слика 4.1. Дифрактограм $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S.

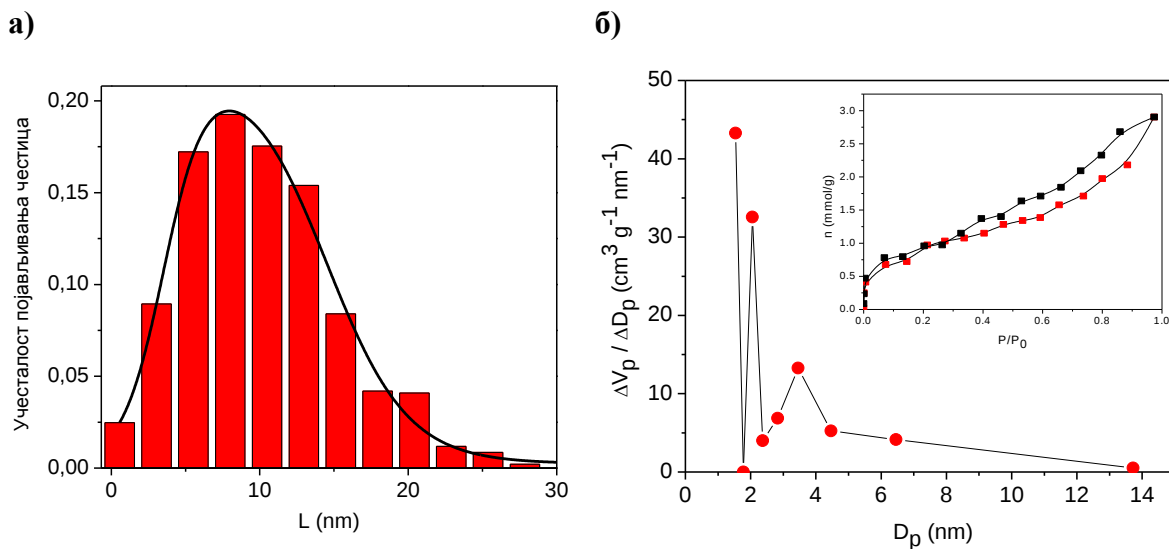
Микроскопија на бази атомских сила (“Atomic Force Microscopy” - AFM) је једна од техника скенирајуће микроскопије која подразумева формирање слике дате површине и омогућава испитивање морфологије узорка. AFM слика узорка $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S, која је добијена у безконтактном моду, приказана је на слици 4.2. На основу ње се може закључити да се церијум-диоксид састоји из малих и

агломерисаних сферних честица. Ове честице, саме по себи, нису порозне, али се могу запазити шупљине (поре) између агломерисаних честица.



Слика 4.2. AFM слика $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ добијена у безконтактном моду [41].

За приказану AFM слику узорка $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ (слика 4.2) дата је расподела величине честица (слика 4.3 а)), која је добијена фитовањем експерименталних података двоструком асиметричном сигмоидалном функцијом. На основу ових мерења одређена је просечна величина честице (L) и она је износила 11,4 nm.



Слика 4.3. а) Расподела величине честица добијена из AFM мерења б) расподела величине пора добијена употребом десорпционе гране изотерме са уметнутом сликом физисорпције азота на $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$.

За овај узорак је снимана физисорпција азота на 77 K. Специфична површина је одређена BET (Brunauer-Emmet-Teller) методом на основу резултата мерења физисорпције N_2 на 77 K у региону $p/p_0 < 0,30$ и износи $S_{\text{BET}} = 74 \text{ m}^2/\text{g}$

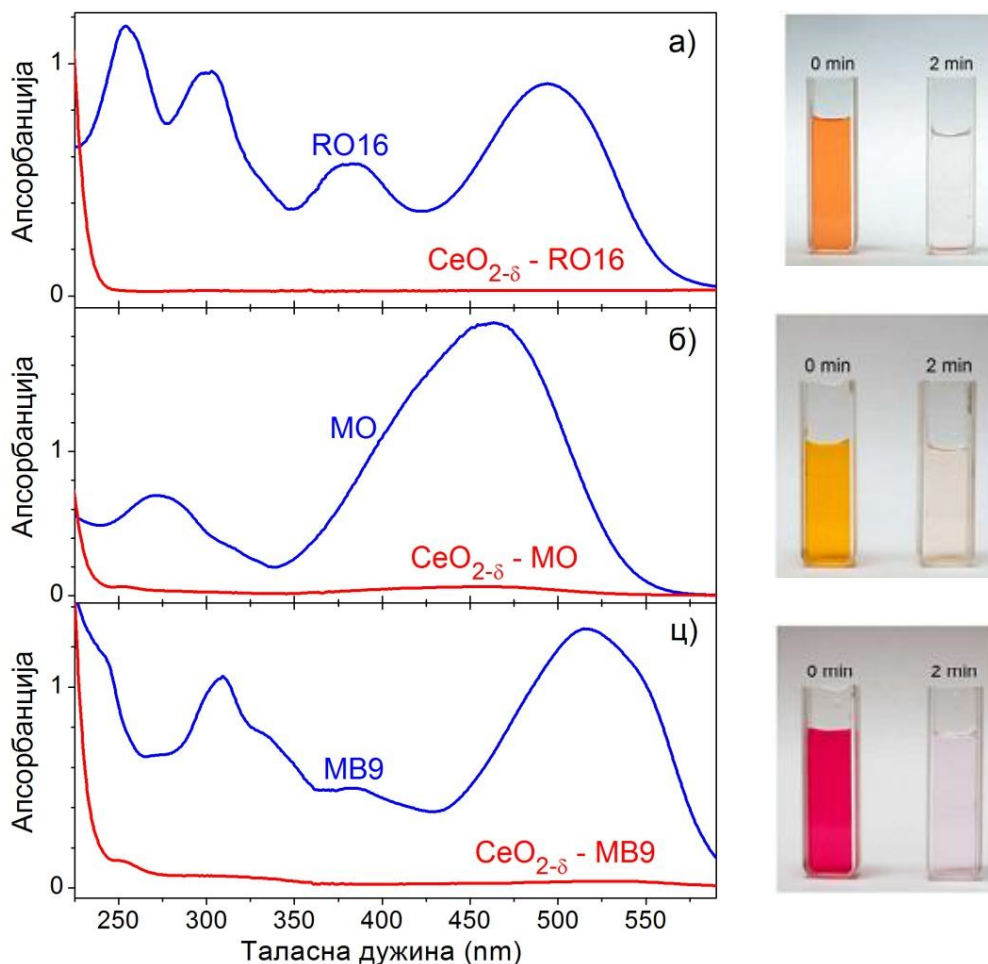
(адсорпционо-десорпциона изотерма је приказана као уметнута слика на слици 4.2. б)). Ако се пође од претпоставке да саме честице нису порозне, специфична површина праха требало би да буде у доброј корелацији с геометријском површином честица. Поређењем резултата за специфичну површину, који су добијени из физисорпционих мерења ($S_{\text{ВЕТ}}$) и теоријског рачуна на основу геометријске површине честица (S/m) може се добити информација о пореклу порозности овог нанопраха. Полазећи од претпоставке да су честице сферног облика, при чему њихова просечна величина на основу АФМ мерења износи $L = 11,4 \text{ nm}$ и користећи теоријску густину ($\rho \approx 7 \text{ g cm}^{-3}$) за $\text{CeO}_{2-\delta}$, вредност теоријске специфичне површине ($S/m = 6/\rho L$) износи $75,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Будући да је ова вредност у доброј сагласности са експерименталном вредношћу за специфичну површину ($S_{\text{ВЕТ}} = 74 \text{ m}^2/\text{g}$), може се закључити да је анализирани нанопрах изграђен од непорозних честица $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$.

Примењени поступак одређивања текстуралних карактеристика омогућава добијање расподеле величине пора или међучестичног простора (независно од њиховог порекла) у региону мезопора (2-50 nm) употребом ВЈН (Barret, Joyner and Halenda) методе. Постојање бимодалне расподеле (слика 4.3 б), где се први пик налази на око 2 nm, а други у интервалу од 3 - 4 nm, указује на извесну неуједначеност димензија међучестичног простора, насталог услед агрегације непорозних честица $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$.

4.1.2 Адсорпционе особине $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$

Адсорпционе особине $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ нанопраха испитиване су коришћењем три азо боје RO16, MO и MB9. Почетни експерименти који су указали на потенцијалну примену овог материјала као адсорбента за уклањање азо боја урађени су са растворима чије су концентрације износила $C = 50 \text{ mg/L}$. Као што је раније наведено (поглавље 3.2.9.1), радна запремина је износила $V = 25 \text{ mL}$, а концентрација $\text{CeO}_{2-\delta}$ у раствору је била $C = 2 \text{ g/L}$. Након 2 min мешања на магнетној мешалици у мраку, за сваку боју узет је аликвот, центрифугиран и снимљен на спектрофотометру како би се пратила промена апсорбанције на таласним дужинама које одговарају апсорпционим максимумима.

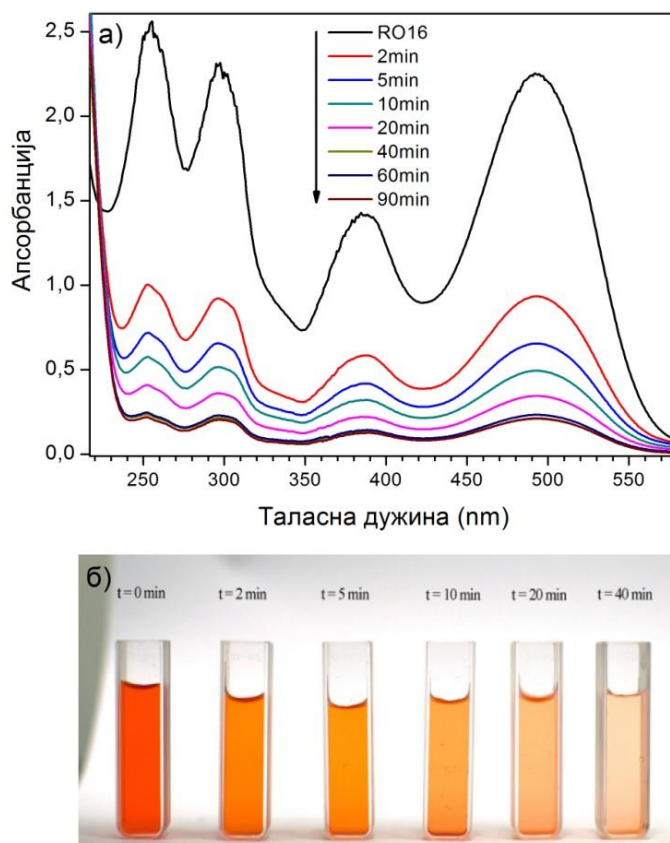
На слици 4.4, са леве стране, плавим линијама, приказани су апсорпциони спектри за све три боје, док су црвеним линијама приказани спектри након 2 min од увођења $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S у ове растворе. На десној страни ове слике, за сваку боју, представљени су одговарајући раствори у киветама.



Слика 4.4. Апсорпциони спектри (лево) са одговарајућим сликама (десно) за а) RO16, б) MO, ц) MB9 боју пре и 2 min након увођења $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S у раствор.

У случају боје RO16 (слика 4.4 а)), може се уочити да је дошло до брзог пада у интензитету свих карактеристичних пикова, указујући да је ова боја потпуно уклоњена из раствора. Одговарајућа слика са десне стране потврђује да је након 2 min раствор обезбојен. Апсорпциони спектри за MO и MB9 (Слика 4.4 б) и ц)), такође показују да је дошло до драстичног пада у интензитету свих трака, али у поређењу са RO16 ове две боје су још увек присутне у веома малој концентрацији, што се може видети и из слика раствора ових боја који су готово

обезбојени. Пошто су ови резултати показали веома брзу и ефикасну адсорпцију азо боја на површини $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$, исти експерименти су урађени са повећаном концентрацијом раствора ових боја ($C = 100 \text{ mg/L}$). Сличан ефекат је запажен у смислу квантитативног уклањања све три боје у кратком временском интервалу (5 - 10 min). Ово је послужило као основа за даља испитивања кинетике адсорпционог процеса, као и адсорпционог капацитета овог нанопраха за све три азо боје. Експерименти су рађени под истим условима с тим што су концентрације раствора боја RO16, MO и MB9 износиле $C = 200 \text{ mg/L}$.



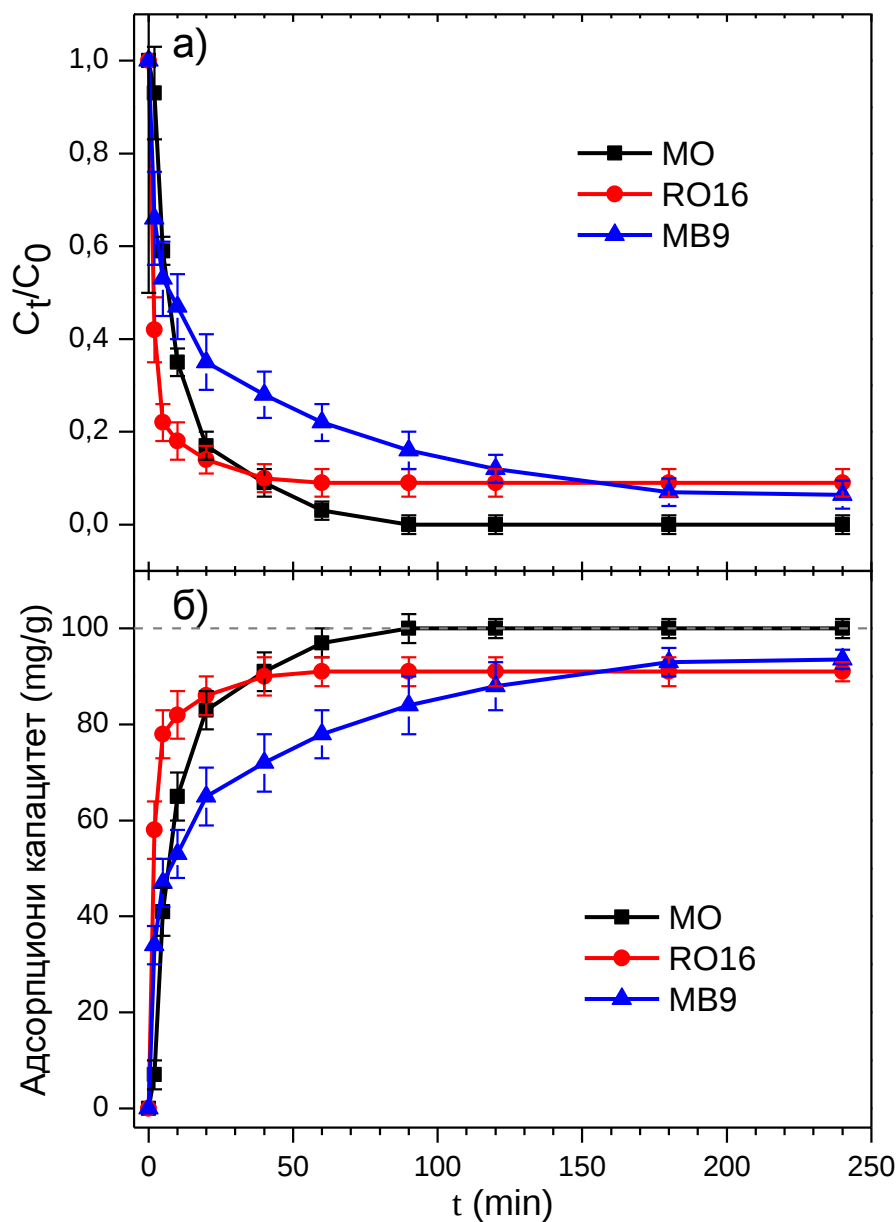
Слика 4.5. а) Апсорпциони спектри RO16 ($C = 200 \text{ mg/L}$) и б) слика раствора RO16 у одређеним временским интервалима у присуству $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$.

На слици 4.5 а) приказани су апсорпциони спектри раствора RO16 ($C = 200 \text{ mg/L}$) снимани у одређеним временским интервалима у присуству нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$. На основу ових спектра може се закључити да је процес уклањања боје био брз и да је, након 40 min, дошло до успостављања равнотежног стања. Ради упоређивања ефикасности адсорпционог процеса $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ у присуству

различитих азо боја, исти експеримент је урађен за МО и MB9 боју. Да би се одредио адсорпциони капацитет $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ коришћена је једначина 3.12 (видети поглавље 3.2.9.1).

На слици 4.6. а) и б) приказана је кинетика адсорпционог процеса и количина адсорбоване боје за растворе RO16, МО и MB9 по јединици масе $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ у одређеним временским интервалима. На основу слике 4.9 може се закључити да је за све три боје адсорпциони процес у првој фази јако брз, док у другој фази постаје спорији и на крају долази до успостављања равнотеже. Ово се може објаснити постојањем великог броја слободних активних места на површини $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ нанопраха на почетку адсорпционог процеса, након чега се њихов број временом смањује што утиче на даљи процес адсорпције који је спорији [118]. Такође преостала активна места ће теже бити заузета због постојања одбојних сила између молекула боје који су адсорбовани и који су у раствору [75,77].

У почетку, брзина адсорпције је највећа код RO16, док након 60 min најефикасније уклањање боје постигнуто је за МО, а најспорији адсорпциони процес је остварен за MB9. Равнотежно стање је успостављено након 40 односно 60 min за RO16 тј. МО, док је за MB9 оно постигнуто након 180 min (слика 4.6 а)). Остварени адсорпциони капацитети при овим експерименталним условима износили су 100, 94 и 91 mg/g за МО, MB9 и RO16, редом (слика 4.6 б)).

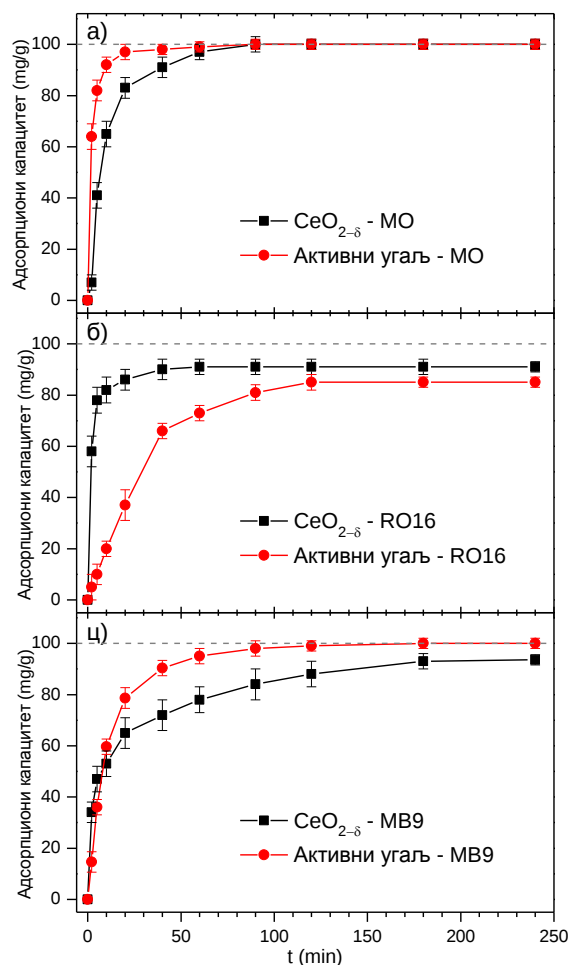


Слика 4.6. а) Кинетика адсорпционог процеса, б) количина адсорбоване боје за растворе MO, RO16 и MB9 (200 mg/L) у присуству CeO₂-S нанопраха.

Адсорпциони капацитет CeO₂-S нанопраха за азо боје MO, RO16 и MB9 је упоређен са адсорпционим капацитетом активног угља (тип: AC K81/B). Познато је да је активни угаљ најраспрострањенији адсорбент када је у питању уклањање органских супстанци захваљујући својој великој специфичној површини и високом адсорпционом капацитету.

Адсорпциони капацитети активног угља и $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ за MO, RO16 и MB9 приказани су на слици 4.7. У случају боје MO (слика 4.7. а)) адсорпциони процес се одвија мало брже када је употребљен активни угаљ у односу на $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ и након 20 мин је успостављено равнотежно стање. Ова мала разлика у кинетици нестаје након 60 мин и долази до преклапања обе криве. У процесу уклањања боје RO16 (слика 4.7.б)) активни угаљ се показао као доста спорији, док је $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ након само 40 мин достигао сатурацију елиминишући 90% боје. Активном угљу је за ову боју било потребно два сата да достигне коначни адсорпциони капацитет од 85 mg/g показујући тиме мању ефикасност у поређењу са $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ чији је адсорпциони капацитет износио 91 mg/g. Адсорпциони процеси су само у почетку били упоредиви за оба адсорбента када је у питању боја MB9, након чега је активни угаљ показао бољу склоност ка уклањању ове боје. У случају $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ узорка, адсорпциони капацитет је постао упоредив са адсорпционим капацитетом активног угља после нешто више од два сата.

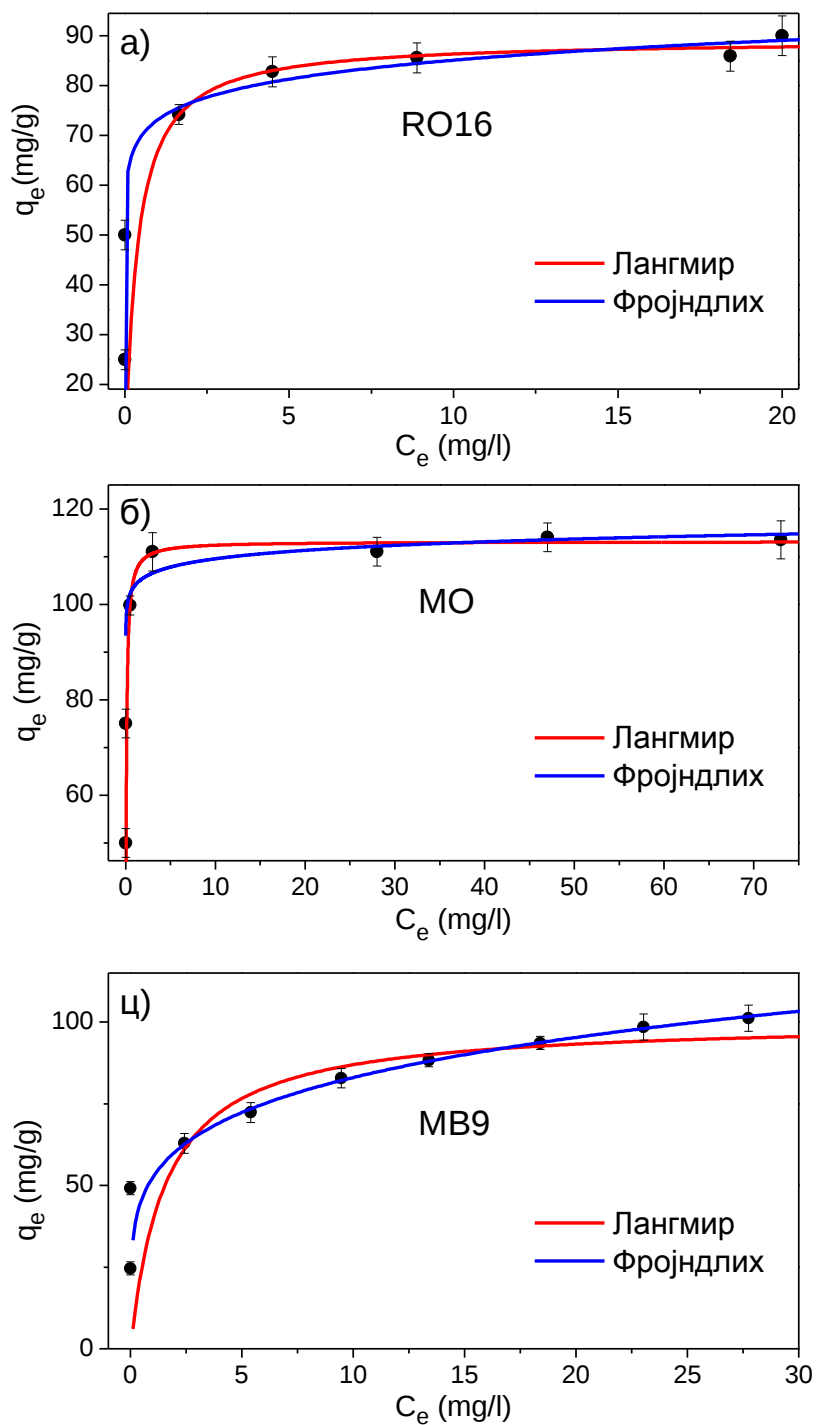
Имајући у виду чињеницу да нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ има знатно мању специфичну површину ($S_{\text{ВЕТ}} = 74 \text{ m}^2/\text{g}$) у односу на активни угаљ ($S_{\text{ВЕТ}} = 1200 \text{ m}^2/\text{g}$) и упоређујући њихове адсорпционе капацитете за три азо боје (MO, RO16 и MB9) (слика 4.7) може се закључити да овако синтетисани нанопрах церијум диоксида представља потенцијални материјал за уклањање азо боја из раствора.



Слика 4.7. Поређење адсорпционих капацитета $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S и активног угља зарастворе а) MO, б) RO16 и ц) MB9 концентрације $C = 200 \text{ mg/L}$.

4.1.3 Адсорпционе изотерме боја RO16, MO и MB9 на $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S

Адсорпционе изотерме, подразумевајући под тим адсорпционе особине и равнотежне параметре система, описују како адсорбат интерагује са адсорбентом и омогућавају анализу и разумевање природе ове интеракције [119]. Познавање адсорпционих изотерми значајно је и за одређивање максималних адсорпционих капацитета датог адсорбента за одређени адсорбат. Код адсорпције боја из раствора, изотерме се представљају преко зависности количине адсорбоване боје по маси адсорбента (q_e) у функцији равнотежне концентрације раствора (C_e). Адсорпција азо боја (RO16, MO и MB9) на церијум-диоксиду, на собној температури, приказана је на слици 4.8.



Слика 4.8. Адсорпционе изотерме за а) RO16, б) MO и ц) MB9 за $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ на собној температури. Опсег концентрација раствора је 50 - 230 mg/L, а концентрација $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ је $C = 2$ g/L.

Експериментални резултати су фитовани помоћу два најчешће коришћена модела за адсорпционе изотерме: Лангмировим (I. Langmuir) моделом и

Фројндлиховим (H. Freundlich) моделом (слика 4.8). Једначине ових адсорпционих изотерми, заједно са параметрима, приказани су у табели 4.1.

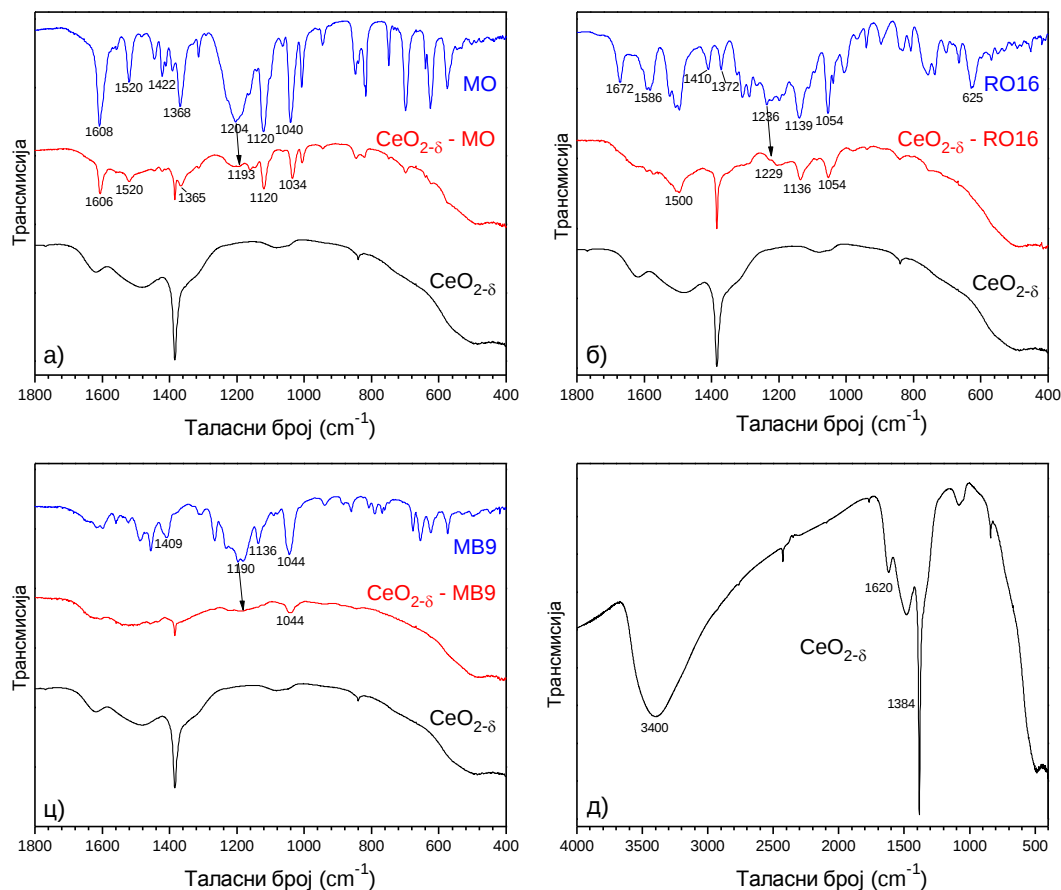
Табела 4.1. Једначине адсорпционих изотерми са параметрима за азо боје на собној температури.

Изотерме	Модел једначине	Параметри изотерми	RO16	МО	MB9
Лангмир	$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$	q_m (mg g ⁻¹)	91	113	101
		K_L (L mg ⁻¹)	3.03	15.0	0.641
		R^2	0.9421	0.9612	0.9101
Фројндлих	$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$	K_F [(mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}]	73.1	103.9	52.5
		1/n	0.06	0.02	0.2
		R^2	0.8603	0.7191	0.9972

У случају RO16 и МО боје (слика 4.8 а) и б)), на основу корелационог коефицијента (R^2) датог у табели 4.1, може се закључити да Лангмиров модел ипак боље описује експерименталне податке. Овакав резултат указује да на површини CeO_{2-δ}-S, која је енергетски хомогена, долази до формирања монослоја при чему нема интеракције између адсорбованих молекула. У случају боје MB9, резултати се боље фитују када се примени Фројндлихов модел (слика 4.8 ц) и табела 4.1) који подразумева адсорпцију на енергетски нехомогеним адсорпционим центрима, при чему није искључено формирање вишемолекулског слоја, као ни интеракција између адсорбованих молекула. На основу Лангмировог модела одређени су максимални адсорпциони капацитети (q_m) за све три боје, при чему је највећа вредност добијена за МО ($q_m = 113$ mg/g), а најмања за RO16 ($q_m = 91$ mg/g) (табела 4.1). Параметар 1/n, из Фројндлиховог модела, који представља интензитет адсорпције и који служи да се окарактерише енергетска хетерогеност површине, такође омогућава да се класификује фаворизованост процеса адсорпције [79]. На основу вредности овог параметра (табела 4.1) процеси адсорпције за RO16 и МО на CeO_{2-δ}-S се могу класификовати као веома фаворизовани, док је процес адсорпције за MB9 у фаворизованој области. Пошто је наночестични узорак CeO_{2-δ}-S нестехиометријски (тј. дефицитаран у погледу кисеоника) [43-45], његова површина се може пре окарактерисати као хетерогена него као хомогена. На основу овога се може претпоставити да је за адсорпцију ових азо боја одговорно више различитих врста интеракција адсорбент - адсорбат.

4.1.4 Резултати инфрацрвене спектроскопије и механизам адсорпције

На слици 4.9 а), б) и ц) приказани су трансмисиони ИЦ спектри сваке боје, као и спектри нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S након и пре процеса адсорпције. Такође, на слици 4.9 д), ради поређења, приказан је и спектар чистог $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S узорка у ширем интервалу.



Слика 4.9. ИЦ трансмисиони спектри а) МО, б) RO16 и ц) MB9 адсорбованих на $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S узорку, заједно са трансмисионим спектрима чистих боја и $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S пре процеса адсорпције. д) ИЦ трансмисиони спектар $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S узорка у ширем интервалу.

У ИЦ спектрима чистих боја (МО, RO16 и MB9) јављају се вибрационе траке [7,21,120-125] карактеристичне за све три боје. Траке на 1040/1120 cm^{-1} код МО, 1054/1139 cm^{-1} код RO16 и 1044/1136 cm^{-1} код MB9 одговарају симетрично истежућим вибрацијама SO_3^- групе ($\nu_s(\text{SO}_3^-)$), док траке на 1204 cm^{-1} код МО, 1236 cm^{-1} код RO16 и 1190 cm^{-1} код MB9 представљају асиметрично истежуће вибрације SO_3^- групе ($\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$). Истежућа вибрација C-N групе одговара тракама на положају 1368 cm^{-1} код МО и 1372 cm^{-1} код RO16. Пошто све три боје

припадају групи азо боја, траке на 1422 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} и 1409 cm^{-1} код MO, RO16 и MB9, редом, одговарају истезућим N=N вибрацијама. Траке на $1520/1608\text{ cm}^{-1}$ код MO и 1586 cm^{-1} код RO16 потичу од истезућих вибрација ароматичног прстена. У IR спектру код RO16 трака на 1672 cm^{-1} се може приписати карбонилној групи C=O.

У ИЦ спектру MO боје која је адсорбована на $\text{CeO}_{2-\delta}$, означен као $\text{CeO}_{2-\delta}$ -MO на слици 4.9 а), вибрационе траке су доста мањег интензитета. Такође је уочена значајна промена трака које су карактеристичне за истезуће вибрације сулфонских група. Асиметрично истезућа трака $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ на 1204 cm^{-1} је доста слабијег интензитета након адсорпције MO боје на $\text{CeO}_{2-\delta}$ и померена је на ка мањим таласним бројевима ($\sim 1193\text{ cm}^{-1}$, што је означено стрелицом на слици 4.9 а)). Такође на овом спектру се може видети и благо померање симетрично истезуће вибрације $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3^-)$ ка мањим таласним бројевима (са 1040 cm^{-1} на 1034 cm^{-1}), при чему је и овде дошло до смањења интензитета након процеса адсорпције. Све ове промене указују да сулфонска група има значајну улогу када се ради о процесу адсорпције боје MO на $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S узорку.

ИЦ спектар боје RO16 која је адсорбована на $\text{CeO}_{2-\delta}$, означен је као $\text{CeO}_{2-\delta}$ -RO16 на сл. 4.9 б). Значајан пад интензитета уочен је за траке на $1054/1139\text{ cm}^{-1}$ које припадају SO_3^- групи као и за траку на 1500 cm^{-1} која представља N–H савијајућу вибрацију [7,21]. Такође, велики број вибрационих трака које се јављају у спектру чисте RO16 боје доста су слабије или чак једва видљиве у спектру након адсорпције ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -RO16). То се може видети на примеру N=N истезуће вибрације која је на 1410 cm^{-1} , као и за карбонилну групу C=O чија је вибрациона трака на 1672 cm^{-1} скоро невидљива у спектру након адсорпције. Такође, као и у случају MO боје након адсорпције, у спектру $\text{CeO}_{2-\delta}$ -RO16 (слика 4.9 б)) дошло је до померања асиметрично истезуће траке $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ ка мањим таласним бројевима (означено стрелицом на слици 4.9. б). Истовремено се може запазити и благо померање симетрично истезуће вибрације SO_3^- групе ка мањим таласним бројевима (са 1139 на 1136 cm^{-1}).

ИЦ спектар MB9 боје након адсорпције на $\text{CeO}_{2-\delta}$, ($\text{CeO}_{2-\delta}$ -MB9), приказан је на слици 4.9 ц). Значајан пад интензитета вибрационих трака регистрован је у овом спектру у поређењу са спектром чисте боје. Такође, благо померање

асиметрично истежуће вибрације $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ према мањим таласним дужинама је означен стрелицом на овој слици. Ове промене у ИЦ спектрима указују да су RO16 и MB9 боја, такође, адсорбоване на површини $\text{CeO}_{2-\delta}$.

На слици 4.9 д) приказан је ИЦ трансмисиони спектар чистог $\text{CeO}_{2-\delta}$ у интервалу од $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Интензивна трака регистрована на 3400 cm^{-1} може се приписати истежућим вибрацијама О–Н групе што уједно указује на постојање хидроксилних група на површини церијум диоксида, док трака на 1620 cm^{-1} одговара савијајућој вибрацији Н–О–Н вибрацији адсорбоване воде [28,126]. Апсорпциона трака у овом спектру на 1384 cm^{-1} потиче од вибрације некоординисаних NO_3^- јона [127].

4.1.4.1 Механизам адсорпције

ИЦ спектри јасно показују да су боје MO, RO16 и MB9 адсорбоване на површини $\text{CeO}_{2-\delta}$. На основу ових спектра се може извести закључак о драстичној промени асиметричних $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ и симетричних $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ вибрација сулфонских група. Запажено је да је однос интензитета ових трака након адсорпције MO на церијуму мањи ($\nu_{as}(\text{SO}_3^-) / \nu_s(\text{SO}_3^-) = 0.4$) од истог односа када је у питању чиста боја MO ($\nu_{as}(\text{SO}_3^-) / \nu_s(\text{SO}_3^-) = 0.9$). Сличан тренд је запажен и код RO16 и MB9 боје. Даља анализа сулфонских група указује да је разлика у таласним бројевима вибрационих модова ових група ($\nu_{as}(\text{SO}_3^-) - \nu_s(\text{SO}_3^-)$) у спектру чистих боја већа од дате разлике у спектрима након адсорпционог процеса (слика 4.9). Помоћу ИЦ спектроскопије могу се добити информације о типу координације између лиганда и јона метала што су Deacon i Phillips показали поставивши емпиријско правило за карбоксилате (COO^-) [128]. Ово правило повезује $\Delta\nu_{as-s}$, разлику у фреквенцијама асиметричних и симетричних истежућих вибрација COO^- групе, са типом координације COO^- групе и јона метала и може се представити у облику:

$$\Delta\nu_{as-s}(\text{монодентатна коор.}) > \Delta\nu_{as-s}(\text{изолована група}) > \Delta\nu_{as-s}(\text{бидентатна коор.})$$

, где је $\Delta\nu_{as-s} = \nu_{as} - \nu_s$, при чему се на основу овог правила не може успоставити разлика између бидентатне мононуклеарне и бидентатне бинуклеарне координације.

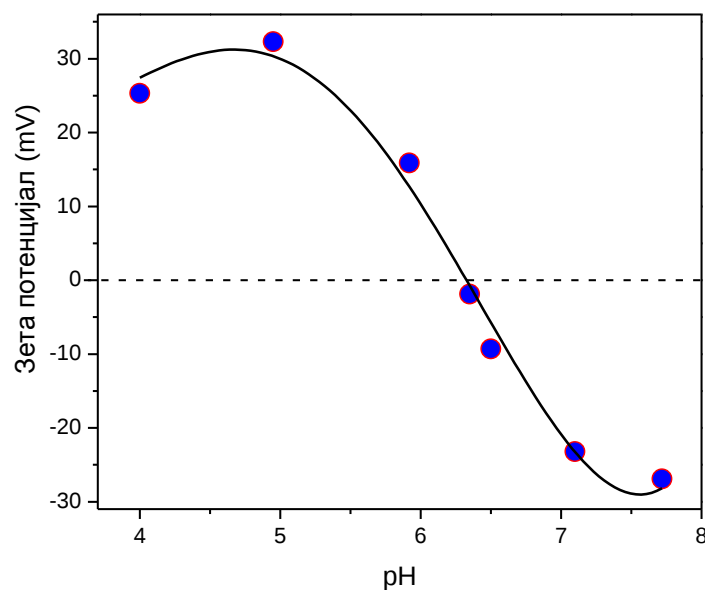
Примењујући ово правило на асиметричне и симетричне истежуће вибрације сулфонских група, Bauer је са сарадницима интеракцију између боје AC7 (Acid Orange 7) и површине TiO_2 описао преко бидентатне структуре. Формирање ових веза такође укључује супституцију ОН група, које су на површини титан-диоксида, са атомима кисеоника из сулфонских група [129]. Ји је са сарадницима запазио сличне промене у ИЦ спектрима након адсорпције AC7 боје на површини CeO_2 што је објашњено формирањем бидентатне структуре између сулфонских група и катјона Ce^{4+} [7].

С обзиром на идентичне промене које се виде у ИЦ спектрима након адсорпције MO, RO16 и MB9 боје на површини $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S узорка, могуће је претпоставити да је у случају све три боје дошло до формирања бидентатне структуре, што подразумева да су два атома кисеоника из SO_3^- групе везана или за један (мононуклеарна форма) или за два (бинуклеарна форма) катјона Ce^{4+} .

Још једна битна чињеница везана за $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S нанопрах и његову примену када је реч о уклањању азо боја, јесте његова способност да лако формира кисеоничне ваканције на површини. У свом раду, користећи теорију функционала густине (DFT - density functional theory) Yang и др. су показали да код $\text{CeO}_{2-\delta}$, који је дефицитаран у погледу кисеоника, адсорбовани молекули воде имају тенденцију да се у близини кисеоничних ваканција разграђују формирајући хидроксилне групе [130]. На основу овога је закључено да на површини овако редукованог церијума постоје и адсорбовани молекули воде као и хидроксилне групе. Њихови прорачуни су у доброј сагласности са експерименталним резултатима које је добио Kundaković са сарадницима. Они су испитивали редуковану и оксидовану форму танког филма CeO_2 и уочили су присуство хидроксилних група само код редукованог филма церијума [131].

Имајући у виду да је нанопрах церијума $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S дефицитаран што се тиче кисеоника, тј. нестехиометријски ($\text{CeO}_{2-\delta}$), можемо очекивати да су хидроксилне групе присутне на површини овог материјала, што је иначе и у складу са ИЦ спектром овог нанопраха (слика 4.9 д)). Анализирајући овај спектар, широка трака на 3400 cm^{-1} одговара вибрацији водонично везаног облика $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, док трака на положају $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ одговара савијајућој вибрацији молекула воде. Ове хидроксилне групе, чије је постојање недвосмислено потврђено, играју значајну

улогу у процесу адсорпције. Интеракција између молекула боје и функционалних група материјала се може остварити преко водоничних веза и/или електростатичке интеракције. Да би се окарактерисало стање површине $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ узорка, измерена је тачка нултог наелектрисања (ZPC) и њена вредност је износила $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 6.3$ (слика 4.10).



Слика 4.10. Зета потенцијал $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ нанопраха.

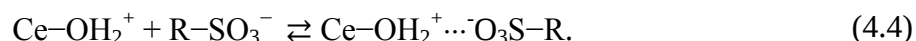
Са слике 4.10 може се закључити да ће у условима када је $\text{pH} < 6.3$ површина $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ бити позитивно наелектрисана, односно за $\text{pH} > 6.3$ негативно наелектрисана. Будући да је pH вредност за сва три раствора боје мања од pH_{ZPC} ($\text{pH}_{(\text{RO16})} = 4.7$, $\text{pH}_{(\text{MO})} = 6.2$ и $\text{pH}_{(\text{MB9})} = 6$), O-H групе ће бити протоноване и површина $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ као адсорбента ће у том случају бити позитивно наелектрисана. Једначина протонизације се може представити као:



У воденом раствору сулфонске групе ових боја ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) дисосују формирајући анјоне (због чега ове боје спадају у групу анјонских боја):



Адсорпциони процес се даље наставља преко електростатичке интеракције између супротно наелектрисаних јона:



Као што је већ споменуто, брзина адсорпције на почетку процеса већа је за RO16 у поређењу са MO и MB9 (што је представљено на слици 4.16). Ова разлика, када је реч о ефикасности при уклањању ове три боје, потиче од чињенице да за рН вредност раствора RO16 ($\text{pH} = 4.7$) површина церијум диоксида достиже скоро максималну вредност позитивног наелектрисања, док су рН вредности раствора MO ($\text{pH} = 6.2$) и MB9 ($\text{pH} = 6$) близу pH_{ZPC} вредности $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$. Ово утиче да електростатичка интеракција између молекула боје RO16 и површине $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ на почетку процеса буде јача у поређењу са MO и MB9. За овај процес је битно нагласити да сулфонске групе ових боја, које дисосују у воденом раствору дајући анјоне R-SO_3^- , остају негативно наелектрисане чак и у јако киселим срединама, будући да су им pK_a вредности мање од нуле [132]. Интеракција између OH група на површини $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ и NH група које су присутне код молекула RO16 боје такође је могућ механизам који доприноси већој брзини адсорпционог процеса на почетку [24].

4.1.5 Кинетички модели

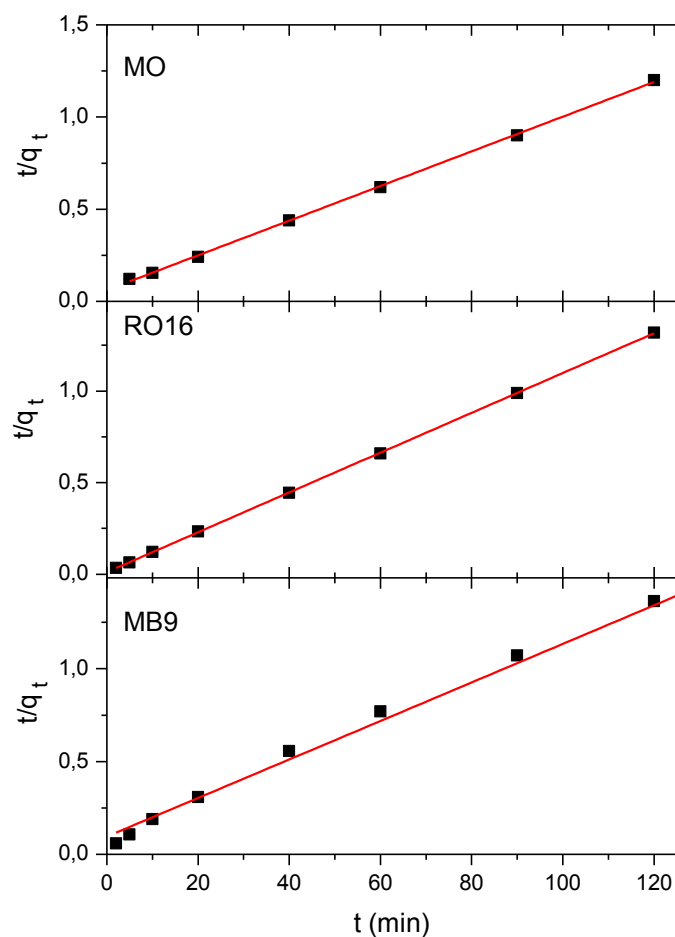
Кинетика адсорпционог процеса омогућава увид у брзину реакције и механизам адсорпције. За ове потребе најчешће се користе два кинетичка модела: модел псеудо-првог реда и модел псеудо-другог реда.

Модел псеудо - првог реда описан је једначином (2.12) у поглављу 2.2.1.2. Пошто применом линеарног облика овог модела (видети једначину 2.43) није добијен добар фит експерименталних резултата ($\ln(q_e - q_t) = f(t)$) који описују кинетику адсорпције азо боја (MO, RO16 и MB9) на церијум-диоксиду, за даљу

анализу је коришћен модел псеудо - другог реда који је приказан једначином (2.24).

Линеаран облик модела псеудо-другог реда представљен је једначином (2.64) док је зависност t/q_t у функцији времена t за све три боје (МО, RO16 и MB9) у присуству $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S нанопраха приказана на слици 4.11.

Ова линеарна зависност показује да се експериментални подаци могу добро представити помоћу модела псеудо другог реда из чијег нагиба и одсечка се могу добити вредности за q_e и k_2 , редом. Ове вредности су приказане у табели 4.2 заједно са експерименталним вредностима за q_e и корелационим коефицијентима (R^2) за МО, RO16 и MB9 боју.



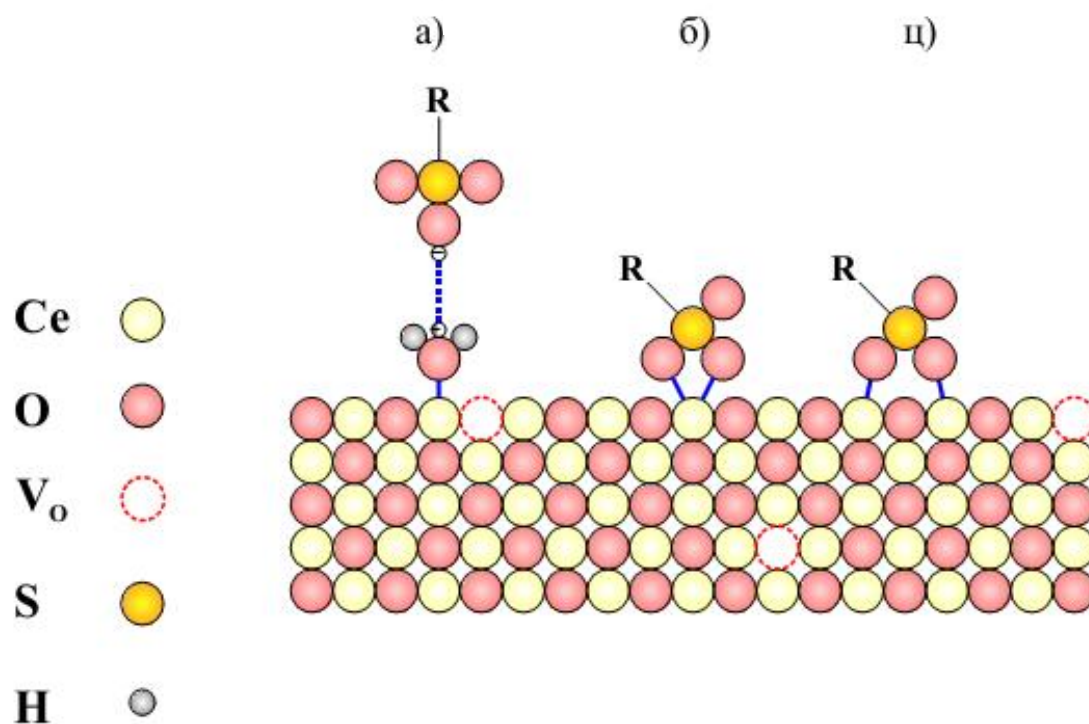
Слика 4.11. Кинетички модел псеудо - другог реда за адсорпцију МО, RO16 и MB9 на $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S нанопраху. Почетна концентрација раствора боја $C = 200 \text{ mg/L}$, маса адсорбента $m = 50 \text{ mg}$ и запремина раствора $V = 25 \text{ mL}$.

Табела 4.2. Параметри кинетичког модела псеудо - другог реда заједно са експерименталним вредностима q_e за све три боје.

	$q_{e, cal} (mg\ g^{-1})$	$q_{e, exp} (mg\ g^{-1})$	$k_2 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	R^2
MO	106.3	100	1.44×10^{-3}	0.9994
RO16	100	91	9.09×10^{-3}	0.9999
MB9	96.3	94	1.13×10^{-3}	0.9977

Израчунате вредности $q_{e, cal}$ у доброј су сагласности са експериментално добијеним вредностима $q_{e, exp}$, што се види и из високих вредности за корелационе коефицијенте ($R^2 > 0.99$). На основу ових података се може закључити да се адсорпција MO, RO16 и MB9 на $CeO_{2-\delta}$ -S може добро описати моделом псеудо - другог реда који се заснива на претпоставци да хемисорпција и јака електростатичка интеракција играју главну улогу у адсорпционим процесима [86,133,134].

Овај закључак је у сагласности са претходним закључцима изведеним из анализе ИЦ спектра и ZPC мерења, на основу којих се интеракција све три азо боје и површине $CeO_{2-\delta}$ -S узорка остварује преко бидентатног моста и електростатичке интеракције. Могући адсорпциони механизми између молекула боја и адсорбента $CeO_{2-\delta}$ -S приказани су на слици 4.12.



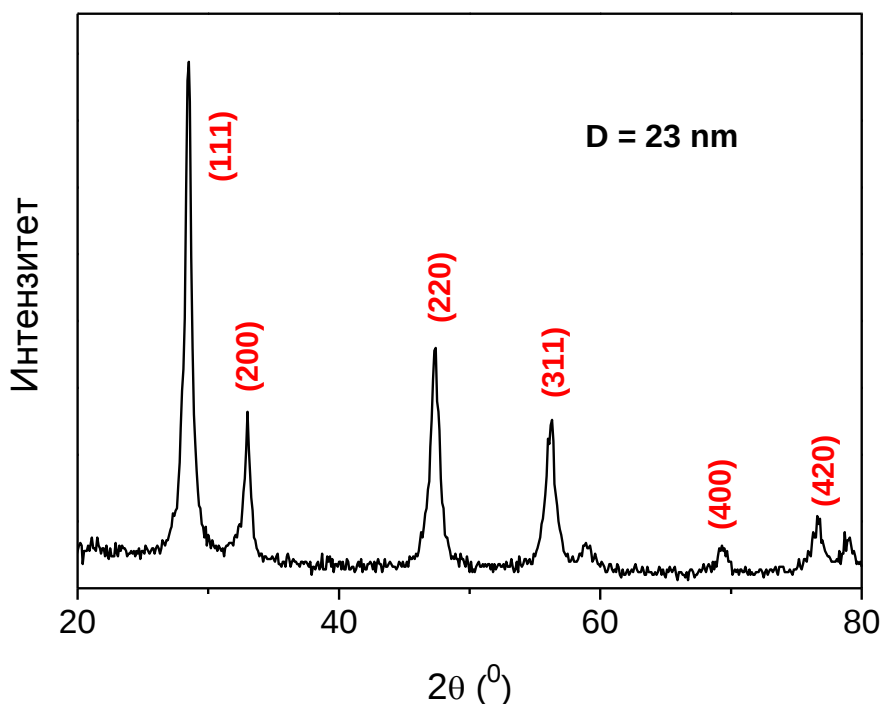
Слика 4.12. Шематски приказ адсорпције RO16, MO и MB9 боје на $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ узорку. а) електростатичка интеракција, б) и ц) формирање бидентатне структуре између сулфонске групе и церијума. Ознаке на слици: церијум (Ce), кисеоник (O), кисеоничне ваканције (V_O), сумпор (S), водоник (H); R представља остатак молекула боје.

4.2 Нанопрахови $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ и $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$

У овом делу су приказани нанопрахови церијум-диоксида који су синтетисани хидротермалном методом ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$) и методом преципитације ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$). Код ових узорак процес адсорпције је изостао, тако да су испитиване њихове фотокаталитичке особине пратећи разградњу азо боје RO16 у времену. Поред структурних особина представљена су и вибрациона својства, која могу пружити увид у електронску структуру нестехиометријског $\text{CeO}_{2-\delta}$, помоћу које се може анализирати фотокаталитичка активност узорак.

4.2.1 Структурна и фотокаталитичка својства нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$

Дифрактограм $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ узорка добијеног хидротермалном методом приказан је на слици 4.13. На основу дифрактограма се може закључити да је узорак кристалисао у површински центрирану кубну решетку. Такође, секундарне фазе нису детектоване.

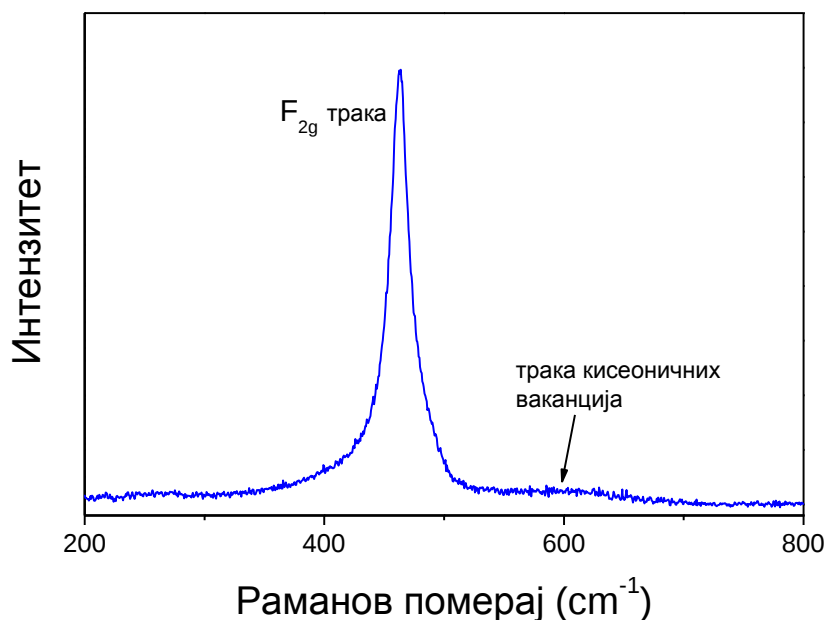


Слика 4.13. Дифрактограм нанопраха који је добијен хидротермалном методом $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$.

Дифракционе линије овог узорка су шире и слабијег интензитета у поређењу са компактним ("bulk") поликристалним CeO_2 [46], што указује да је

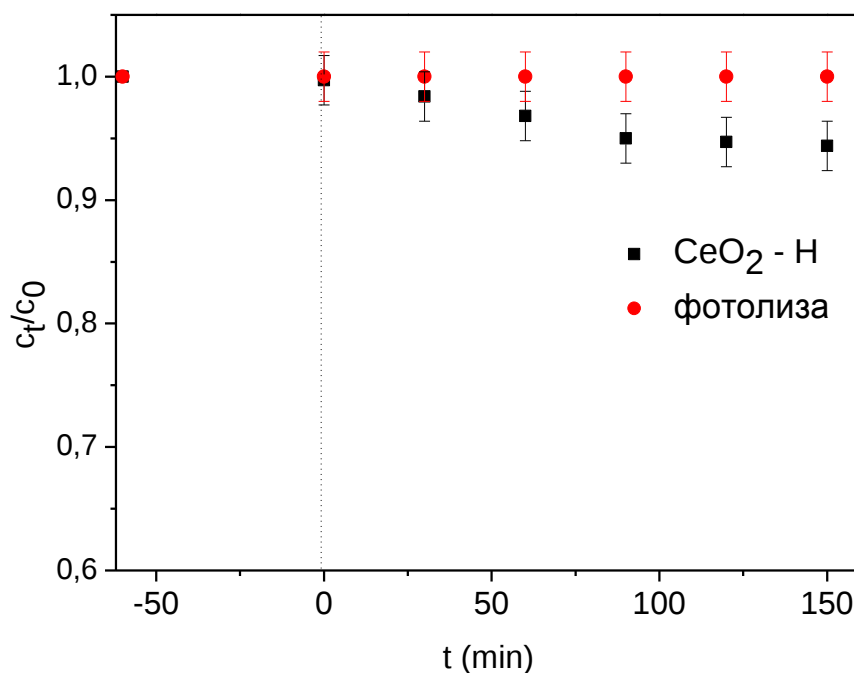
$\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ узорак састављен из кристалиа нанометарских димензија. На основу Вилијамсон-Хол-ове методе (једначина 3.4), средња вредност величине кристалиа израчуната је и за овај узорак и износи 23 nm што је приказано и на слици 4.13.

Даља анализа овог узорка урађена је раманском спектроскопијом и на слици 4.14 је приказан рамански спектар $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ у интервалу где се јавља главна F_{2g} трака као и трака својствених кисеоничних ваканција. Ефекат фононског ограничења услед смањења димензије кристалиа на нанодимензије, као и присуство дефеката у облику кисеоничне ваканције, утичу на положај и ширину F_{2g} траке и могу да доведу до њеног ширења и померања ка мањим таласним бројевима тзв. црвени помак [59]. Код овог узорка, F_{2g} трака се налази на 463 cm^{-1} , што је приближно вредности за монокристал (465 cm^{-1}) [45], али је полуширина траке већа него код монокристала, што указује на чињеницу да су ефекти фононског ограничења и нестехиометрија присутни у овом узорку. Раманска трака која одговара ваканцијама јавља се код нанокристалног церијум диоксида и налази се на око 600 cm^{-1} [59,135]. Ова трака је веома малог интензитета што указује да је концентрација својствених кисеоничних ваканција мала.



Слика 4.14. Рамански спектар $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ на собној температури.

Фотокаталитичка активност овог узорка испитивана је на основу деградације азо боје RO16. У раствор ове боје, концентрације $C = 50 \text{ mg/L}$ и запремине $V=25 \text{ mL}$, додат је $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ тако да је његова концентрација у раствору износила 2 g/L . pH вредност раствора није подешавана и износила је $\text{pH} = 4.7$. Овај раствор је мешан сат времена у мраку на магнетној мешалици да би се узорак што униформније дисперговао и да би се успоставила адсорпционо-десорпциона равнотежа. Након овог периода укључена је живина лампа и промена концентрације боје у функцији времена праћена је на таласној дужини $\lambda = 494 \text{ nm}$ и дата је на слици 4.15. На основу графика c_t/c_0 у функцији од $t \text{ (min)}$ може се закључити да је процес адсорпције занемарљив, док је фотокаталитичка разградња доста спора са свега 5% деградиране боје после 150 min од укључивања ултраљубичасте лампе.

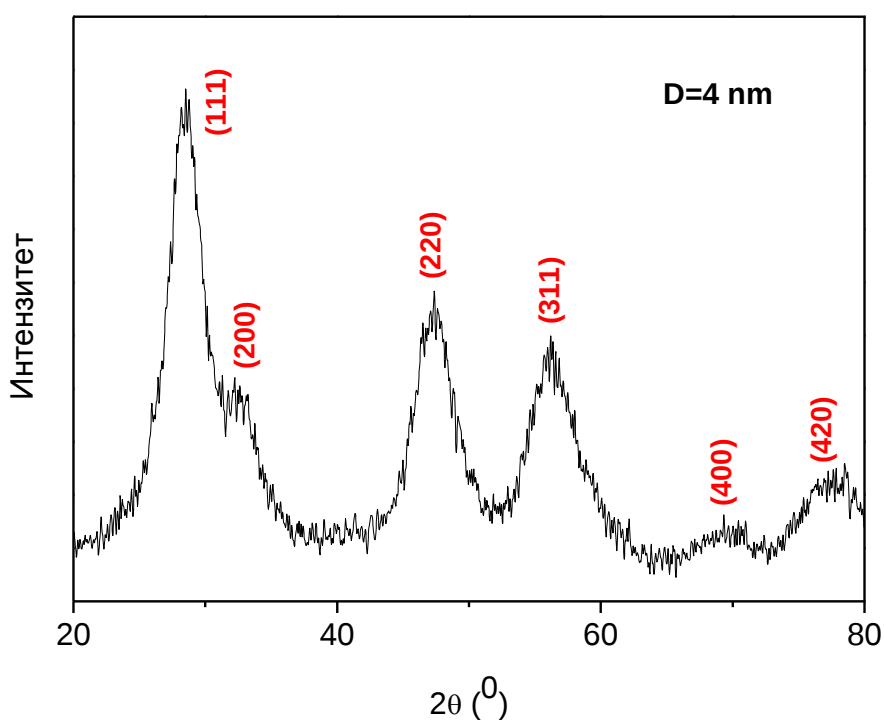


Слика 4.15. Кинетика фотокаталитичке деградације боје RO16 у присуству $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ нанопраха. Непосредно пре укључења УЉ лампе, у тренутку $t=0$, приказан је степен адсорпције нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$.

Такође, на овој слици је приказана и фотолиза, при чему се може закључити да без присуства $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ нанопраха и након 150 min није дошло до значајније промене у концентрацији боје.

4.2.2 Структурна и фотокаталитичка својства нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$

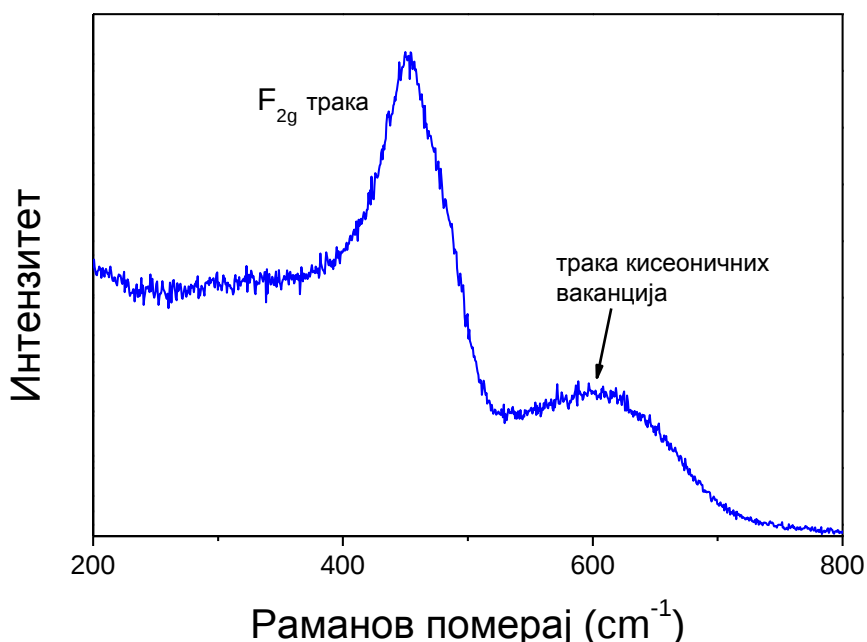
Дифрактограм $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ нанопраха добијеног методом преципитације приказан је на слици 4.16. Дифрактограм одговара флуоритној кубној структури церијум-диоксида, без присуства секундарних фаза. Применом Вилијамсон-Холове методе (једначина 3.4), одређена је средња величина кристалита овог узорка и износила је 4 nm. Услед мале величине кристалита, дифракционе линије овако добијеног церијум-диоксида доста су шире у поређењу са дифракционим линијама узорка који је добијен хидротермалном методом, као и у односу на компактни (“bulk”) CeO_2 .



Слика 4.16. Дифрактограм $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ који је синтетисан методом преципитације.

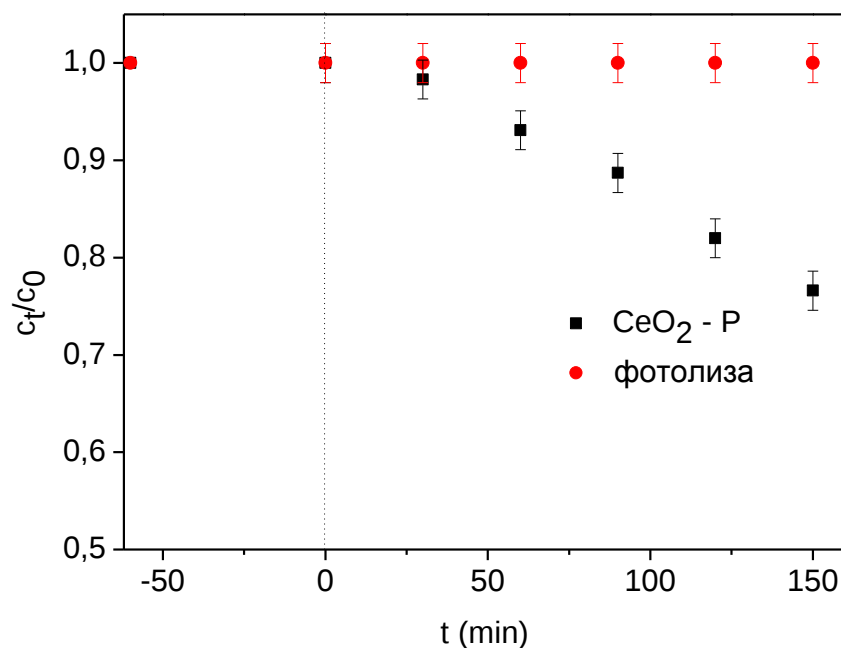
На слици 4.17 приказан је рамански спектар за $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$. Будући да је код овог узорка величина нанокристала ($D = 4 \text{ nm}$) знатно мања у поређењу са $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-HT}$ узорком ($D = 23 \text{ nm}$), F_{2g} трака је померена ка нижим таласним бројевима, при чему се такође опажа њено ширење и асиметричност, што указује на изразит ефекат фононског ограничења. Трака која одговара својственим ваканцијама (600 cm^{-1}) има већи интензитет у поређењу са узорком $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ (слика 4.14) што уједно означава да је код овог узорка присутна већа концентрација кисеоничних

ваканција него код $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$. Ово је у сагласности са великом разликом у величини нанокристала ова два узорка, због чега је и присуство површинских дефеката доминантније код $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$.



Слика 4.17. Рамански спектар $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ на собној температури.

Фотокаталитичка активност овако синтетисаног $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ испитивана је као и за претходни узорак пратећи промену концентрације азо боје RO16 под дејством ултраљубичастог зрачења. На слици 4.18 приказана је зависност промене концентрације боје (c_t/c_0) у времену (t) у присуству $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$, при чему се може запазити да је процес адсорпције као и у претходном случају занемарљив. Што се тиче фотокаталитичке разградње, након 150 min деградирано је око 25 % боје, што указује да узорак синтетисан методом преципитације има бољу фотокаталитичку ефикасност у поређењу са $\text{CeO}_{2-\delta}$ узорком који је синтетисан хидротермалном методом. Заједно са овим резултатима приказани су и резултати фотолизе, који доводе до закључка да само ултраљубичасто зрачење није довољно за деградацију ове боје.



Слика 4.18. Кинетика фотокаталитичке деградације боје RO16 у присуству CeO_{2-δ}-P. Непосредно пре укључења УЉ лампе, у тренутку t=0, приказан је степен адсорпције нанопраха CeO_{2-δ}-P.

На основу приказаних резултата (слике 4.15 и 4.18) може се закључити да нанопрахови CeO_{2-δ}-H и CeO_{2-δ}-P нису показали значајну фотокаталитичку деградацију азо боје RO16, што је у складу са литературним подацима према којим се сматра да је CeO₂ фотокаталитички слабије активан у поређењу са другим оксидима као нпр. TiO₂ [28]. У прилог овоме говори и податак о вредности оптичког енергетског процепа који износи од 3 - 4 eV и који одговара O 2p - Ce 4f⁰ прелазу [27] (видети поглавље 2.1.1). Сходно томе, у литератури нема много радова који се баве испитивањем фотокаталитичке активности церијум диоксида. Такође, значајна истраживања помоћу којих се може објаснити овакво понашање CeO₂ спровео је Esch са сарадницима везано за локализацију електрона, користећи HR-STM (high-resolution scanning tunneling microscopy) [136]. Резултати ове студије показују да када се електрон нађе у 4f стању, он није покретан на собној температури и фотостворени екситон (e⁻ - h⁺) тешко може да се креће или дифундује до површине, па је његов допринос каталитичким реакцијама на површини веома мали.

Међутим, присуство кисеоничних ваканција као и Ce^{3+} јона утиче на смањење оптичког енергетског процепу у CeO_2 услед формирања локализованих стања у енергетском процепу, што може да допринесе побољшању фотокаталитичке активности [29,30]. Дефектна стања која уносе кисеоничне ваканције налазе се испод $\text{Ce } 4f$ нивоа [27] и детаљно су описана у поглављу 2.1.1. Кисеоничне ваканције могу лако да вежу фотостворене електроне и на тај начин смањују вероватноћу процеса рекомбинације фотостворених електрона и шупљина [29,137]. С друге стране, електрони везани за површинске кисеоничне ваканције могу се лако ослободити и реаговати са адсорбованим O_2 или H_2O на површини церијума, формирајући реактивне радикале као што су супероксидни и хидроксилни радикали ($\text{O}^{2-\bullet}$ и $\text{OH}^\bullet$). Разлика у фотокаталитичкој активности $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ и $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ нанопрахова може се објаснити на основу разлике у концентрацији кисеоничних ваканција у овим материјалима, што је потврђено раманским спектрима (слике 4.14 и 4.17) ових узорака. С обзиром на већу концентрацију кисеоничних ваканција као и Ce^{3+} јона код $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ (слика 4.17) у односу на $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ (слика 4.14), може се очекивати и боља фотокаталитичка активност овог узорка, што је потврђено фотокаталитичким експериментом.

За потпуну анализу ових резултата значајни су подаци из публикације Радовића и сарадника [56], где је показано да се на основу мерења диференцијалне проводности поред попуњеног $4f^1$ и празног $4f^0$ стања могу у узорку $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ детектовати додатна стања која уносе кисеоничне ваканције (тзв. F центри, видети поглавље 2.1.1), док њихово присуство није потврђено код $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ узорка. Захваљујући присуству ових F центара у енергетском процепу, може се објаснити боља фотокаталитичка активност узорка $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$. Такође, може се закључити да величина кристалита ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ са $D = 23 \text{ nm}$ и $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ са $D = 4 \text{ nm}$), а последично и концентрација кисеоничних ваканција, веома утичу на формирање F центара. Овome у прилог иду и резултати две одвојене групе на чијем челу су Liu односно Ravinshankar. На основу њихових радова показано је да величина честица игра значајну улогу у фотокаталитичкој активности, при чему је истакнуто да смањење величине наночестица CeO_2 доводи до побољшања фотоактивности [31,138].

4.3 Нанопрах TiO_2

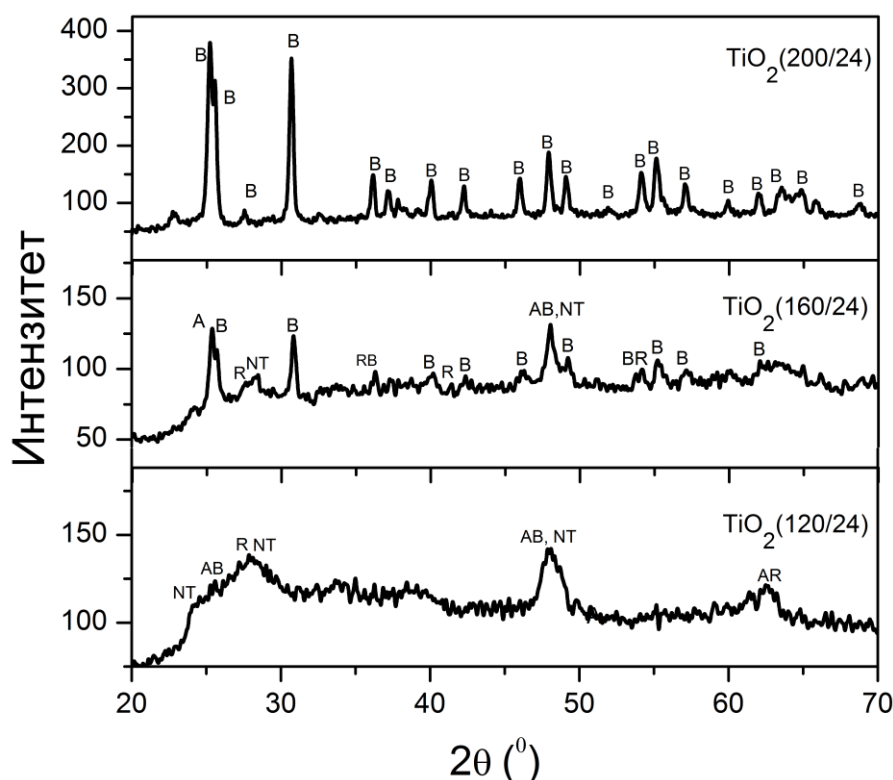
4.3.1 Структура и морфологија TiO_2

Нанопрахови TiO_2 су синтетисани хидротермалном методом као што је описано у поглављу 3.1.4. Варирана је вредност температуре како би се испитао њен утицај на структуру и фазни састав нанокристала TiO_2 док је време синтезе било константно и износило је $t=24$ h. Синтетисани узорци су означени према параметрима синтезе и приказани су у табели 4.3. Такође, у овом поглављу су дефинисани услови синтезе који су потребни да би се добила чиста брукитна фаза TiO_2 .

Табела 4.3. Параметри хидротермалне синтезе са одговарајућим симболима за узорке.

	TiO_2 (120/24)	TiO_2 (160/24)	TiO_2 (200/24)
Температура синтезе ($^{\circ}\text{C}$)	120	160	200

Дифрактограми ових узорка TiO_2 , добијених хидротермалном методом, у интервалу $2\theta = 20 - 70^{\circ}$ приказани су на слици 4.19.



Слика 4.19. Дифрактограми нанопрахова TiO_2 а) TiO_2 (120/24), б) TiO_2 (160/24), ц) TiO_2 (200/24).

Рефлексије за сва три узорка означене су следећим симболима: А, В, R и NT, који представљају анатас фазу, брукитну фазу, рутилну фазу и натријум титанат, редом. Присуство брукитне фазе је јасно потврђено код свих узорака на основу рефлексије на положају $2\theta \approx 30.8^\circ$ којој одговарају Милерови индекси (121). Садржај брукитне фазе значајно варира у зависности од услова синтезе. Узорци који су синтетисани на нижим температурама (120 и 160 °C) имају мањи садржај брукитне фазе, што је и представљено у табели 5. На температури од 200 °C добијена је чиста брукитна фаза. Ово је у сагласности са резултатима рада Zheng-a, који је показао да уколико се као прекурсор користи титанијум сулфат ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) постоји критична температура за кристализацију брукитне фазе и она износи 250 °C, док користећи TiCl_4 као прекурсор већ на температури од 200 °C долази до формирања кристалне фазе брукита [139]. Анатас фаза је детектована код свих узорака изузев узорка који је синтетисан на 200 °C. Најјача рефлексија анатас фазе са Милеровим индексима (101) на положају $2\theta = 25.28^\circ$ се преклапа са дифракционим пиковима брукитне фазе (120) и (111) који се налазе на положајима $2\theta = 25.34^\circ$ и 25.69° редом [12]. Такође код ових узорака се поред анатас фазе јављају доста широки дифракциони пикови малог интензитета који одговарају рутилној фази [140] као и пикови који су карактеристични за натријум титанат на 24° , 28.1° и 48° [32]. Ова два узорка, која су синтетисана на нижим температурама, карактерише присуство широких структура на дифрактограму и посебно су изражене код узорка са мањом температуром што указује на присуство аморфне фазе. Процентни садржај свих фаза приказан је у табели 4.4 за сва три узорка (коришћен је програм PDXL2 са ICDD базом података).

Табела 4.4. Фазни састав добијен на основу фазне анализе за сва три узорка.

Узорак	TiO ₂ (120/24)	TiO ₂ (160/24)	TiO ₂ (200/24)
Брукитна фаза (%)	12.4	31.6	100
Анатас фаза (%)	7.7	7.6	–
Рутилна фаза (%)	14	6.3	–
Na – титанат (%)	65.9	54.5	–

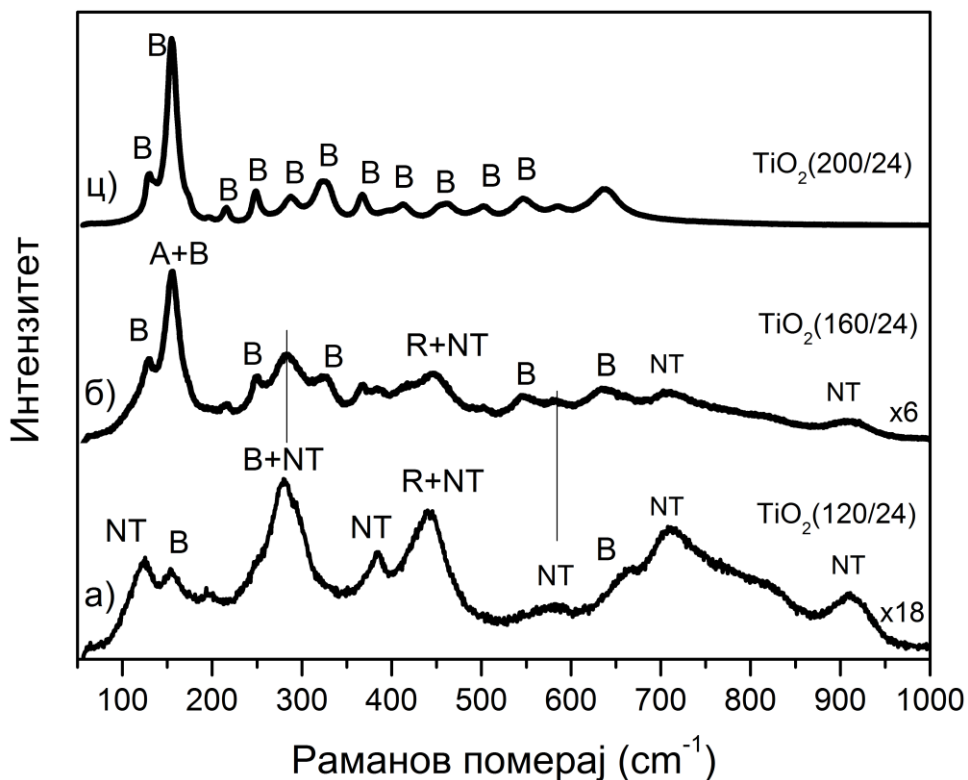
Брукитна фаза има орторомбичну кристалну решетку чији су параметри дати у табели 4.5. Вредности ових параметара решетки (a, b, c) су приближне вредностима за компактни (“bulk”) кристал брукита ($a_0 = 9.184 \text{ nm}$, $b_0 = 5.447 \text{ nm}$, $c_0 = 5.145 \text{ nm}$). Величина кристалита и микронапрезање решетки је одређено

Вилијамсон-Хол-овом методом (једначина 3.4) и приказано је такође у табели 4.5. Због неуређености брукитне фазе код узоракa синтетисаних на нижим температурама (120 °, 160 °C), није било могуће одредити величину кристалита TiO_2 и микронапрезање брукитне фазе.

Табела 4.5. Параметри решетке, средња димензија кристалита и микронапрезање у наноправовима TiO_2 .

Узорци		TiO_2 (120/24)	TiO_2 (160/24)	TiO_2 (200/24)
Брукитна фаза	a (nm)	9.1782	9.1347	9.1673
	b (nm)	5.5591	5.5591	5.4382
	c (nm)	5.1091	5.1090	5.1303
	D (nm)	—	—	33
	ε	—	—	0.0351

С обзиром на значај раманске спектроскопије за карактеризацију вибрационих својстава аморфних и кристалних наноматеријала, као и испитивање фазних прелаза, за све синтетисане узорке (TiO_2 (120/24), TiO_2 (160/24) и TiO_2 (200/24)) приказани су рамански спектри на слици 4.20. Тракама које су означене са А, В, R и NT приказано је присуство анатас, брукит и рутил фазе као и натријум титаната за сваки узорак.



Слика 4.20. Рамански спектри узоракa а) TiO_2 (120/24), б) TiO_2 (160/24), ц) TiO_2 (200/24).

Код узорка TiO_2 (200/24) све раманске траке одговарају брукитној фази, што је у сагласности са дифрактограмом овог узорка. Таласни бројеви трака које одговарају брукитној фази представљени су у табели 4.6 за сва три узорка, заједно са референтним вредностима за компактни (“bulk”) брукит [141].

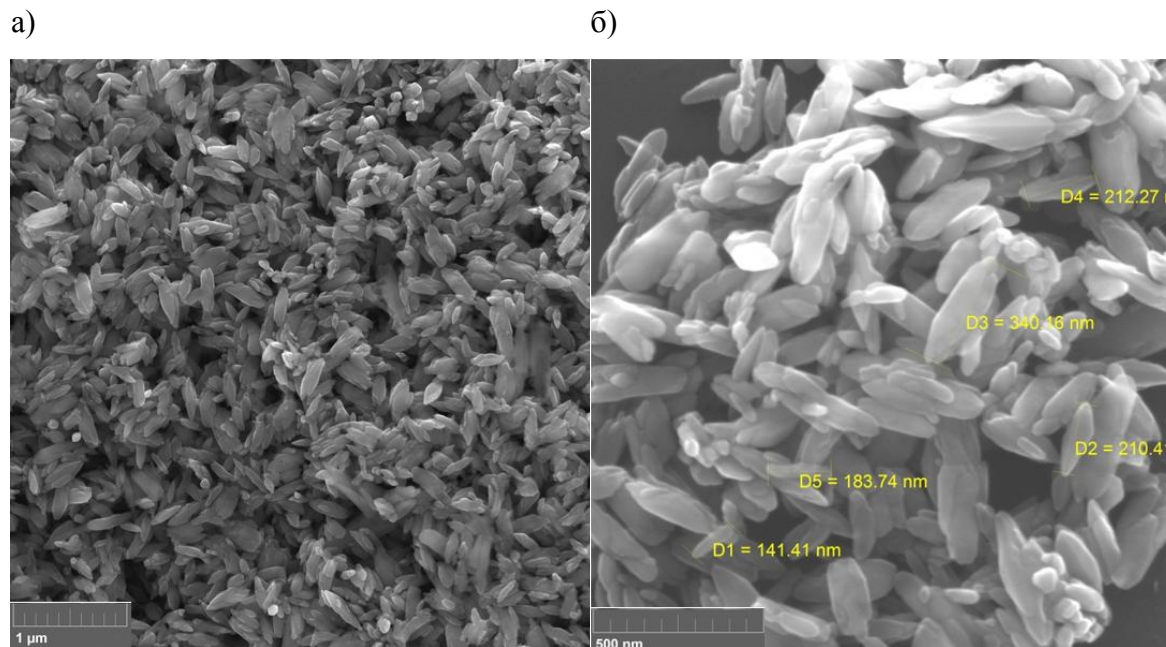
Табела 4.6. Положаји Раман трака брукитне фазе узорака TiO_2 (120/24), TiO_2 (160/24) и TiO_2 (200/24) заједно са референтним вредностима.

Асигнација	Раман модови (cm^{-1})			
	TiO_2 (120/24)	TiO_2 (160/24)	TiO_2 (200/24)	Реф. [Iliev]
A_{1g}	128	125	129	125 m
	155	154	155	152 vs
	195	197	198	194 w
	244	249	249	246 s
	—	—	—	324 w
	—	418	413	412 w
	—	—	494	492 w
	—	549	547	545 s
	—	635	639	640 s
	—	—	—	—
B_{1g}	168	—	174	169 m
	218	215	215	212 m
	289	285	288	283 s
	—	—	330	327 m
	—	—	—	381 vw
	—	—	—	—
	—	451	452	449 m
	—	—	625	622 w
	—	—	—	160 s
	—	—	—	254 vw
B_{2g}	—	—	—	325 m
	—	366	367	366 s
	—	—	393	391 w
	—	—	463	460 s
	—	586	585	584 m
	—	—	137	132 m
	—	—	—	212 w
	322	325	320	318 s
	—	—	—	416 w
	506	500	504	500 m

Најинтензивније раманске траке брукитне фазе благо су померене према већим таласним бројевима у поређењу са вредностима за компактни (“bulk”) брукит. Раманске спектре узорака који су синтетисани на нижим температурама (120 и 160 °C) карактерише присуство интензивне траке брукита која одговара

вибрационом моду A_{1g} и присуство широких пикова који потичу од аморфне фазе натријум титаната. Они представљају доминантну структуру у овим спектрима прекривајући анатас модове као и мање интензивне модове брукитне фазе. Ове траке на положајима: $\sim 123, 385, 440, 582, 665, 710, 754, 815$ и 911 cm^{-1} више су изражене у раманском спектру узорка TiO_2 (120/24) него код TiO_2 (160/24) [142-145]. Такође, у овим спектрима на положају $\sim 445\text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}) и $\sim 610\text{ cm}^{-1}$ (E_g) јављају се траке малог интензитета, које потврђују и присуство рутилне фазе [146]. На основу анализе раманских спектра свих узорака, потврђени су закључци до којих се дошло на основу одговарајућих дифрактограма, указујући да је за добијање чисте брукитне фазе потребна температура $T = 200^\circ\text{C}$, док се, при нижим температурама, као главна фаза јавља натријум титанат.

Поред структурних особина, величина честица и њихова морфологија значајно утичу на фотокаталитичке особине наноматеријала. Да би се испитала морфологија и величина честица за чисту брукитну фазу, примењена је скенирајућа електронска микроскопија. FE-SEM слике (описано у поглављу 3.2.5) узорка TiO_2 (200/24) представљене су на слици 4.21.

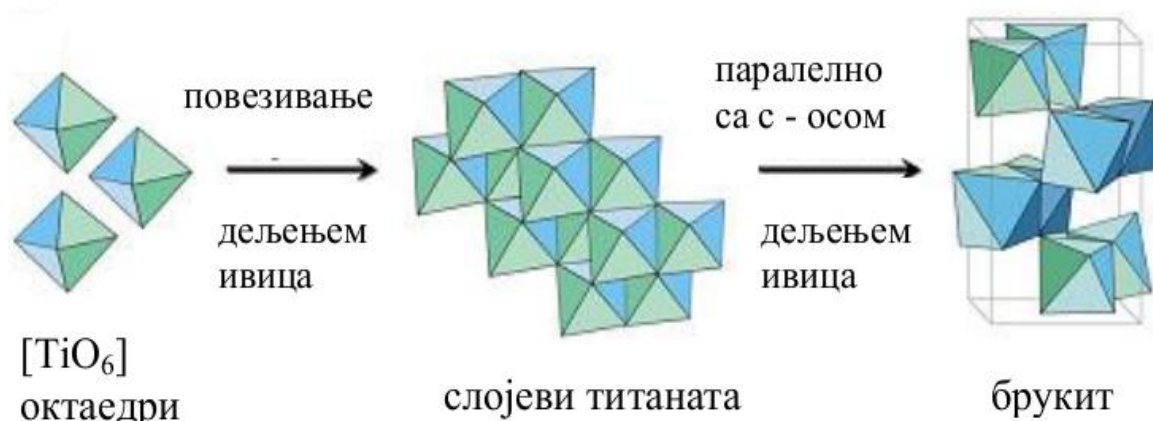


Слика 4.21. FE-SEM слике узорка TiO_2 (200/24) са увећањем од а) 133 000 и б) 399 000.

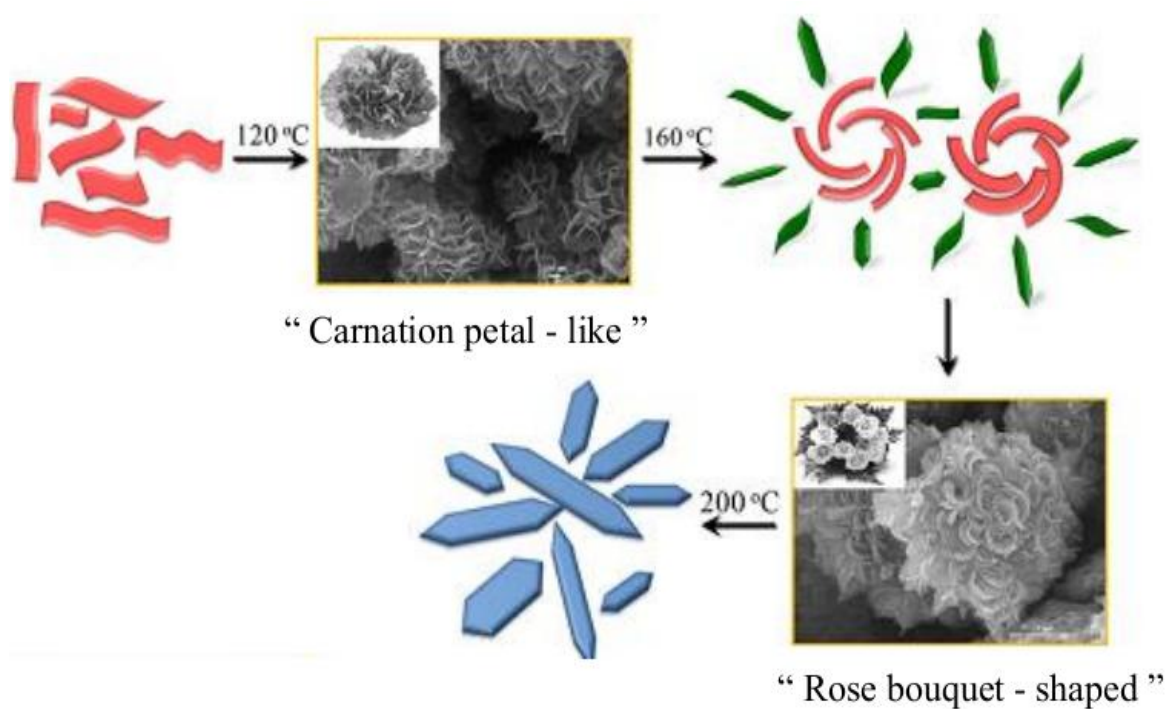
За брукитну фазу је карактеристичан вретенасти (“spindle - like”) облик честица. Процењена дужина ових честица креће се у интервалу од 150 - 350 nm, а ширина од 50 - 100 nm. Исту морфологију за брукитну фазу је добио и Phan у свом раду, показујући значај температуре у хидротермалној синтези TiO_2 . Зависност морфологије од температуре је први пут проучавана у његовом раду [32], при чему је такође приказана и зависност фазе од примењене температуре. Вредности температура су износиле $T = 120, 160$ и $200\text{ }^\circ\text{C}$. На најнижој температури добијени су слојеви титаната, потом је формирана мешана фаза титаната и брукита. На температури од $200\text{ }^\circ\text{C}$ добијена је чиста брукитна фаза. Формирање сваке фазе одређено је начином повезивања $[\text{TiO}_6]$ октаедара (слика 4.22 а)).

Трансформација у структури TiO_2 подразумева и одређене промене у морфологији. На $120\text{ }^\circ\text{C}$, повезивањем октаедара $[\text{TiO}_6]$ преко ивица формира се “цик -цак” ланчана структура, при чему се ови ланци даље повезују дељењем ивица октаедара формирајући тако слојеве титаната. Између ових слојева се лоцирају H^+ или Na^+ јони захваљујући електростатичкој интеракцији. Пошто појединачни 2D слојеви титаната имају облик латица, за добијени продукт се каже да има морфологију каранфила (“carnation - petal”) (слика 4.22 б)).

а)



б)



Слика 4.22. Утицај температуре на а) развој кристалне брукитне фазе TiO_2 и б) промену морфологије TiO_2 наноструктура [32].

Порастом температуре на 160 °C одигравају се, симултано, два процеса. Смањена електростатичка интеракција утиче на деинтеркалацију Na^+ јона, што се обично дешава на спољним деловима структуре, узрокујући раслојавање и ексфолијацију. Такође, због повећане површинске енергије, долази до формирања тубуларне структуре. Као резултат добија се узорак са “rose - bouquet”

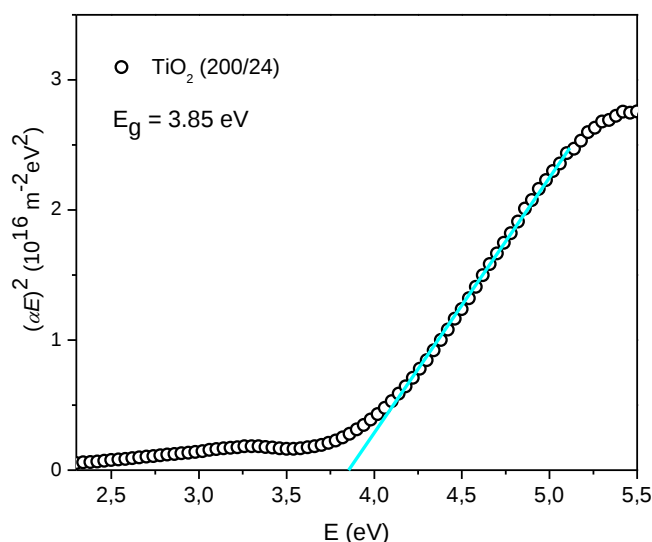
морфологијом. Овде је део октаедара $[\text{TiO}_6]$ организован паралелно са c - осом, индукујући формирање брукитне фазе. Даљим повећањем температуре долази до формирања чисте брукитне фазе коју одликује вретенаста (“spindle - like”) морфологија (слика 4.22 б)) [32].

На основу овога се може закључити да се постепена фазна трансформација, полазећи од слојева титаната, као почетне фазе, до чисте брукитне фазе TiO_2 на крају, дешава због повећања температуре у процесу синтезе.

За синтезу чисте брукитне фазе, која је описана у оквиру ове докторске дисертације, био је довољан три пута краћи временски интервал у поређењу са условима који су приказани у раду Phan-а и коаутора, при чему је такође употребљен и различит прекурсор за титанијум. Резултати добијени на основу дифрактограма (слика 4.19) и раманских спектра (слика 4.20) конзистентни су са изложеним резултатима до којих је дошао Phan са својом групом, указујући да је на ниским температурама углавном присутна фаза титаната, док са повећањем температуре брукитна фаза постаје све доминантнија.

4.3.2 Електронска, текстуална и фотокаталитичка својства узорка TiO_2 (200/24)

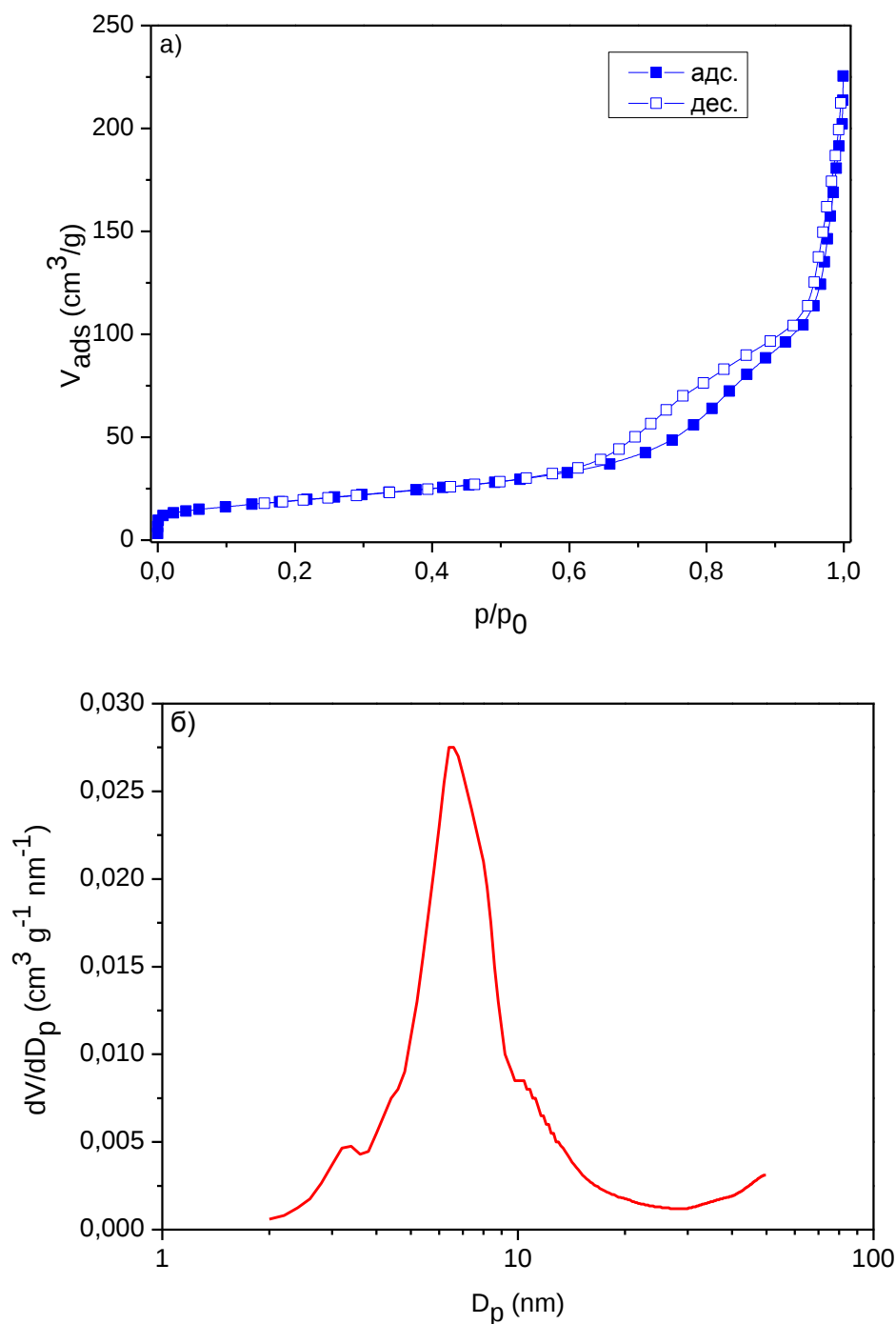
Електронска структура брукита је ређе изучавана у поређењу са другим полиморфним облицима TiO_2 . Теоријска и експериментална истраживања често дају различите вредности за енергетски процеп овог материјала, као и веће тј. мање вредности у поређењу са вредношћу за анатас фазу [69-72]. Вредност енергетског процепца свакако зависи од структурних и морфолошких особина које су одређене условима синтезе брукитне фазе. Методом спектроскопске елипсометрије одређен је енергетски процеп узорка TiO_2 (200/24), користећи Тауцов модел за директан прелаз (једначина 3.11).



Слика 4.23. График зависности $(\alpha E)^2$ у функцији од E , за директан прелаз код TiO_2 (200/24).

Вредност енергетског процепа одређена је екстраполацијом криве до пресека са x -осом, на којој су представљене енергије фотона, и износи $E_g \sim 3,85 \text{ eV}$. Ова вредност је приказана на слици 4.23 као и у табели 9.

Специфична површина узорка ($\text{TiO}_2(200/24)$) одређена BET (Brunauer-Emmet-Teller) методом [147], на основу резултата мерења физисорпције N_2 на 77 K у региону $p/p_0 < 0,30$ износи $S_{\text{BET}} = 69,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Адсорпционо-десорпциона изотерма је приказана на слици 4.24 а) и одговара комбинованом типу II и IV [147] који је карактеристичан за непорозне/макропорозне и мезопорозне материјале. Укупна специфична запремина пора (V_{tot}) одређена је помоћу правила Гуревича (Gurvitsch) [149], док су специфичне запремине микропора (V_{mic}) и мезопора (V_{meso}) одређене коришћењем једначине Дубињин – Радушкевич (Dubinin - Radushkevich) [150] и ВЈН методом (Barrett-Joyner- Halenda) [151].



Слика 4.24. а) Физисорпција азота на 77 К и б) расподела величине пора за узорак TiO_2 (200/24).

Расподела величине пора, одређена ВЈН (Barret, Joyner and Halenda) методом употребом десорпционе гране изотерме, приказана је на слици 4.24 б), при чему D_p представља пречник најучесталијих пора. На основу слике 4.24 б) може се закључити да се расподела величине пора налази у мезопорозној области

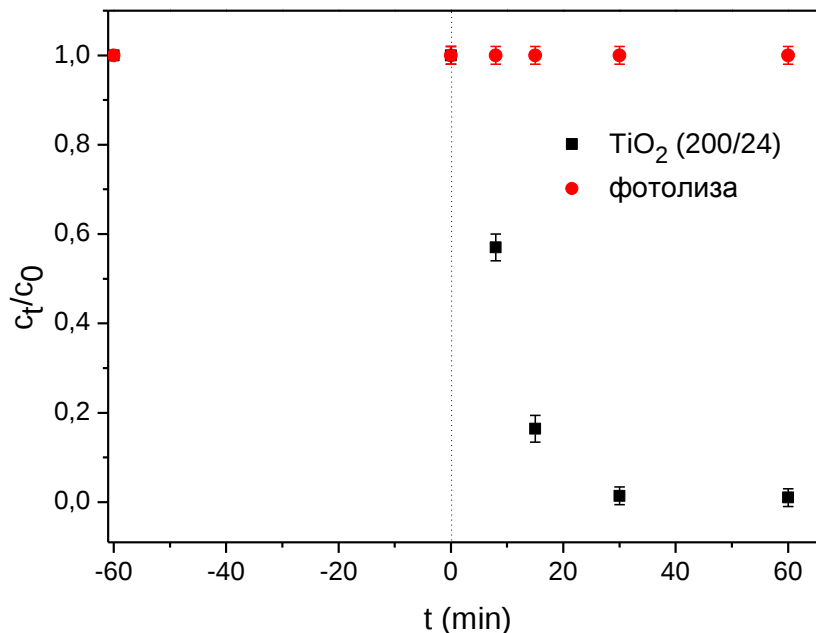
(2 - 50 nm), док се максимум ове расподеле налази на око 6,6 nm и уједно представља пречник најучесталијих пора. Добијени подаци су приказани у табели 4.7.

Табела 4.7. Специфична површина S_{BET} , специфичне запремине пора (V_{tot} , V_{meso} , V_{mic}) и пречник најучесталијих пора (D_p).

Узорак	S_{BET} (m ² /g)	V_{tot} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	D_p (nm)
TiO ₂ (200/24)	69,5	0,241	0,201	0,024	6,6

Будући да се преко 80% специфичне запремине пора налази у мезопорозном региону, потврђена је мезопорозна природа овог узорка.

Фотокаталитичка активност овог узорка испитивана је на основу деградације азо боје RO16, као што је описано у поглављу 3.2.9.2. Експериментални услови су били исти као и у случају узорка CeO_{2-δ}-Н и CeO_{2-δ}-Р. Промена концентрације боје са временом праћена је на таласној дужини $\lambda=494$ nm и дата је на слици 4.25. На основу графика c_t/c_0 у функцији од $t(\text{min})$ може се закључити да је процес адсорпције занемарљив.



Слика 4.25. Кинетика деградације азо боје RO16 у присуству TiO₂ (200/24). Црним симболима приказана је промена концентрације боје у присуству TiO₂ (200/24), док је црвеним симболима приказан процес фотолизе. Непосредно пре укључења УЛ лампе, у тренутку $t=0$, приказан је степен адсорпције нанопраха TiO₂ (200/24).

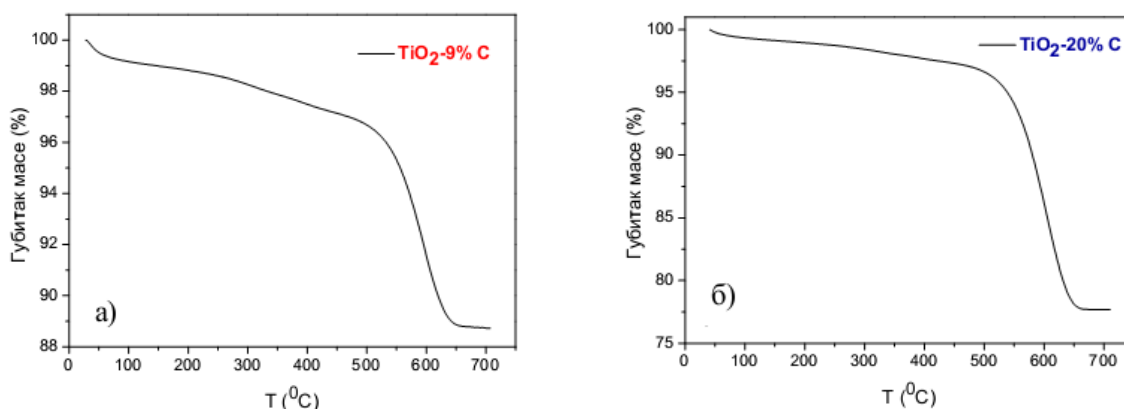
Након укључивања УЉ лампе, на основу графика 4.25, може се закључити да се процес деградације боје RO 16 одвија брзо, при чему након само 30 min долази до потпуне разградње ове боје. Такође су на слици 4.25 приказани и резултати фотолизе, који указују да без присуства фотокатализатора не долази до промене у концентрацији боје. Одређивањем нагиба из линеарне зависности $\ln(c_t/c_0)$ у функцији од времена t (min) може се добити вредност за константу брзине реакције (k) која, заправо, представља константу за реакцију псеудо-првог реда. Вредност ове константе је представљена у табели 4.8.

Табела 4.8. Вредност енергетског процена TiO_2 (200/24) и константа брзине псеудо - првог реда за раствор боје RO16.

Узорак	E_g (eV)	k (min^{-1})
TiO_2 (200/24)	3,85	0,147

4.4 Композити TiO_2 са угљеником - ($\text{TiO}_2\text{-C}$)

У овом поглављу анализирани су узорци чистог TiO_2 и модификованог TiO_2 са угљеником (Carbon Black - Cabot Vulcan XC72R). Приказан је утицај угљеника на структурна и морфолошка својства, као и на фотокаталитичку активност када је у питању разградња азо боје (RO16) и хетерополиароматичне боје (MB). Код композитних узорака садржај угљеника је одређен термогравиметријском анализом (видети слику 4.26). Нагли пад који се уочава код TG кривих у интервалу од 450 - 700 °C потиче управо од губитка масе услед сагоревања угљеника. На основу ове промене у маси, одређен је садржај угљеника за оба композита који износи: 9% и 20% C. Уведене ознаке ових композита, које ће се даље користити су: $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ (за композит који садржи 9%C) и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$ (за композит који садржи 20%C).



Слика 4.26. TG криве за композите а) $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и б) $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$, снимљене у атмосфери ваздуха. Брзина загревања је 10 °C/min.

4.4.1 Структурна својства узорака TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$

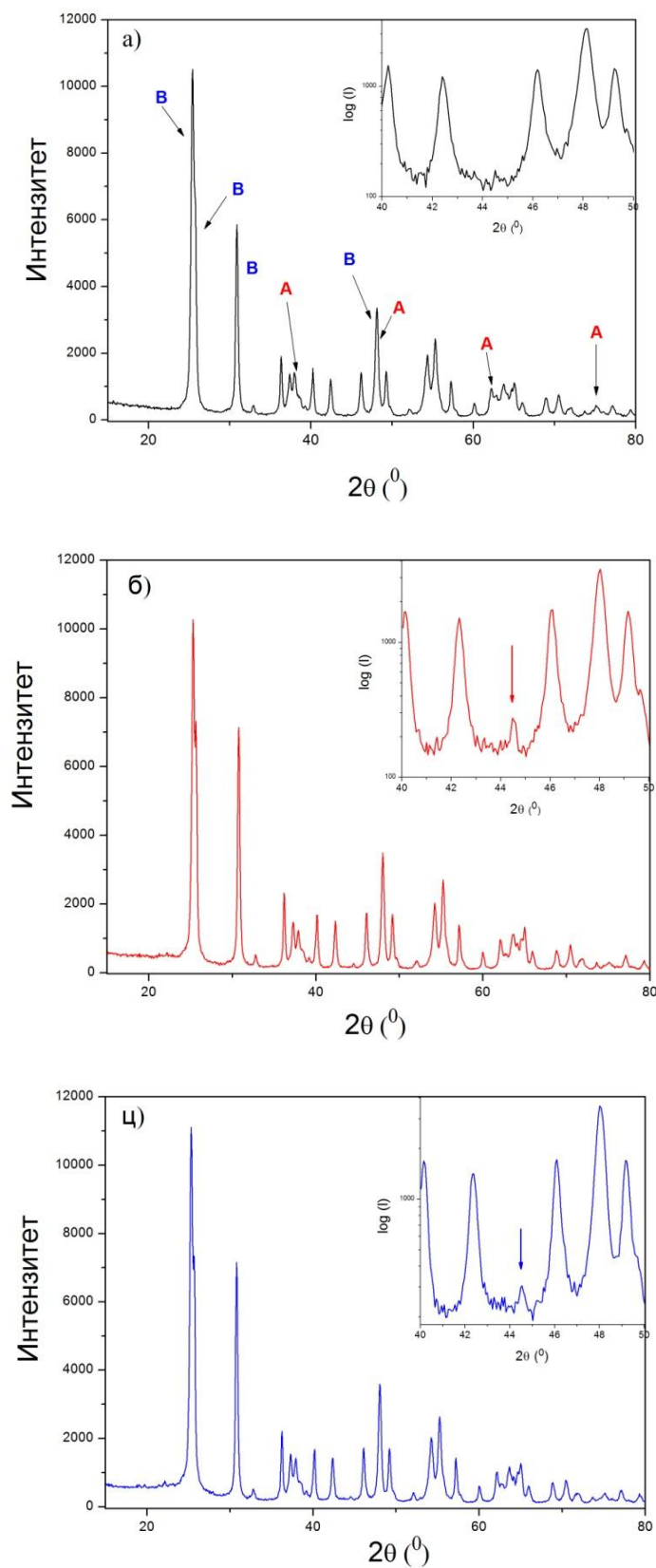
Рендгенска дифракција је коришћена за идентификацију кристалне фазе композита, квантитативну фазну анализу, као и за одређивање параметара решетке, величине кристалита и микронапрезања. Дифрактограми узорака (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$) представљени су на слици 4.27. Код сва три узорка најинтензивнији пикови се могу приписати брукитној фази (PDF card 29-1360) и анатас фази (PDF card 78-2486). Карактеристичне рефлексије брукитне фазе на 2θ

= 25.3°, 25.7°, 30.8° и 48.0°, које одговарају Милеровим индексима (120), (111), (121) и (231), приказане су на слици 4.27 а) симболом “**B**”, док су главне рефлексије анатас фазе на $2\theta = 37.8^\circ$, 62.7° и 75.1° које одговарају Милеровим индексима (004), (204) и (215), приказане симболом “**A**”.

Најинтензивнија рефлексија анатас фазе на $2\theta = 25.3^\circ$, која одговара равни (101), не може се детектовати због преклапања са најинтензивнијом рефлексијом брукитне фазе (120) [152]. Композити (TiO₂-9%С и TiO₂-20%С) имају мале интензитете рефлексија које одговарају дифрактограму угљеника 2H (PDF card 897213). Обично се ови интензитети, који припадају различитим врстама угљеника, не могу детектовати због малих количина у којима су присутни или због аморфности, што доводи до малог дифракционог интензитета [38, 153].

Широки дифракциони максимум за угљеник (carbon black), на $2\theta \sim 26^\circ$ са одговарајућим Милеровим индексима (002) [39], преклапа се са веома интензивним рефлексијама које одговарају брукит ((120), (111)) и анатас (101) фази [154,155] и утиче на њихову симетрију.

Дифракциони пик слабог интензитета, који потиче од угљеника, а одговара рефлексији (101) на положају $2\theta \sim 44.5^\circ$ [156], може бити детектован уколико се у - оса представи као логаритам интензитета ($\log I$). Ове рефлексије су приказане стрелицама на уметнутим сликама у оквиру дифрактограма за узорке TiO₂-9%С и TiO₂-20%С (слика 4.27 б) и ц)).



Слика 4.27. Дифрактограми за а) TiO_2 , б) $\text{TiO}_2\text{-}9\%\text{C}$ и ц) $\text{TiO}_2\text{-}20\%\text{C}$. На уметнутој слици приказан је логаритам интензитета ($\log I$) у увећаном интервалу ($2\theta = 40 - 50^{\circ}$).

Величина кристалита, параметри решетке, напрезање, квантитативна фазна анализа и дужина везе Ti–O за TiO₂, TiO₂-9%С и TiO₂-20%С, узорке дати су у табели 4.9.

Табела 4.9. Структурни параметри за TiO₂, TiO₂-9%С и TiO₂-20%С.

Узорци	TiO ₂	TiO ₂ -9%С	TiO ₂ -20%С
Брукитна фаза			
<i>a</i> (Å)	9.1741(2)	9.1846(3)	9.1830(3)
<i>b</i> (Å)	5.4515(1)	5.4578(2)	5.4566(2)
<i>c</i> (Å)	5.1430(1)	5.1491(1)	5.1475(1)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90
Ti–O (Å)	1.963(6)	1.967(7)	1.965(7)
Величина кристалита (nm)	28	26	28
Микронапрезање $\times 10^{-4}$	9.8	7.5	8.8
Фазни састав (%)	74(1)	83(1)	77(1)
утачњавање (%)	2.07	2.82	2.19
Анатас фаза			
<i>a</i> (Å)	3.7898(2)	3.7941(3)	3.7929(2)
<i>c</i> (Å)	9.4951(6)	9.508(1)	9.5093(8)
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90
Ti–O (Å)	1.954(6)	1.958(5)	1.954(4)
Величина кристалита (nm)	16	15	15
Микронапрезање $\times 10^{-4}$	21.1	9.5	12
Фазни састав (%)	26(1)	17(1)	23(1)
утачњавање (%)	1.59	2.53	1.25

Израчунати параметри решетке и међуатомско растојање Ti–O за брукит и анатас фазу у одличној су сагласности са вредностима које су добили Meagher и Lager (1979) [157] за брукит и Horn (1972) [158] за анатас. Ово јасно указује да се угљеник није уградио у решетку брукита и анатаса, већ су добијени композити.

Што се тиче величине кристалита за брукитну фазу, она остаје непромењена за сва три узорка као и микронапрезање. Величина кристалита анатас фазе и микронапрезање решетке слично је у композитним узорцима, док је вредност микронапрезања за чист TiO₂ скоро двоструко већа. Ово указује да угљеник утиче на смањење микронапрезања код анатас фазе.

На основу фазног састава (табела 4.9) може се констатовати пораст брукитне фазе у композитним узорцима TiO₂-9%С и TiO₂-20%С у односу на чист TiO₂. Очигледно, може се извести закључак да угљеник (carbon black) фаворизује формирање брукитне фазе у односу на анатас фазу. До сличних резултата је

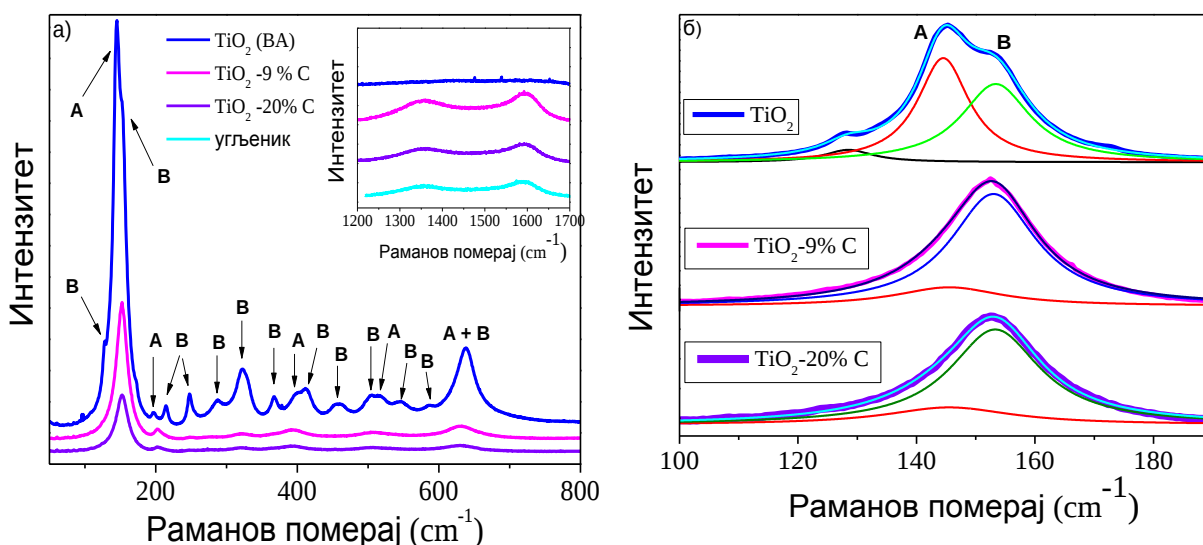
дошао К. Li радећи са својом групом на формирању композита TiO_2 са графеном. Резултати XRD анализе су показали да присуство графена подстиче фазну трансформацију анатаса у брукит, другим речима графен има улогу катализатора и фаворизује формирање брукитне фазе у току хидротермалне синтезе [159].

Будући да је могуће испитивати вибрациона својства као и микронапрезање у наноструктурним материјалима на основу промена у положају и ширини раманских трака, на сл. 4.28 а) су приказани рамански спектри за TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С нанопрахове.

У раманском спектру чистог TiO_2 , поред две интензивне траке које одговарају брукитној фази (A_{1g} $\sim 153 \text{ cm}^{-1}$) и анатас фази ($E_{g(1)}$ $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$) могу се детектовати и остале траке брукитне фазе које одговарају следећим вибрационим модовима: A_{1g} ($\sim 126 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($\sim 214 \text{ cm}^{-1}$), A_{1g} ($\sim 248 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($\sim 286 \text{ cm}^{-1}$), B_{3g} ($\sim 318 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($\sim 327 \text{ cm}^{-1}$), B_{2g} ($\sim 366 \text{ cm}^{-1}$), A_{1g} ($\sim 412 \text{ cm}^{-1}$), B_{2g} ($\sim 452 \text{ cm}^{-1}$), B_{2g} ($\sim 461 \text{ cm}^{-1}$), B_{3g} ($\sim 505 \text{ cm}^{-1}$), A_{1g} ($\sim 544 \text{ cm}^{-1}$), A_{1g} ($\sim 640 \text{ cm}^{-1}$), као и анатас фазе: $E_{g(2)}$ ($\sim 198 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} ($\sim 399 \text{ cm}^{-1}$), $A_{1g} + B_{1g}$ ($\sim 518 \text{ cm}^{-1}$) и $E_{g(3)}$ ($\sim 639 \text{ cm}^{-1}$) (слика 4.28 а)).

Код композита, са повећањем концентрације угљеника (узорци TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С), долази до ширења свих раманских трака и смањивања интензитета у односу на чист TiO_2 . У раманским спектрима узорака са већом количином угљеника (TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С) могу се детектовати само најинтензивније траке које углавном потичу од брукитне фазе (слика 4.28 а)).

На уметнутој слици приказан је интервал од $1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ за чист TiO_2 , TiO_2 -9%С, TiO_2 -20%С, а ради поређења приказан је и спектар угљеника, у којем се јављају два широка пика малог интензитета на положајима $\sim 1347 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, која потичу од D и G траке угљеника [39,156]. Ове траке се јасно виде у композитима.



Слика 4.28. а) Рамански спектри на собној температури чистог TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$. Симболима А и В су означене траке које одговарају анатас тј. брукит фази, док уметнута слика представља интервал таласних бројева где се јављају D и G траке угљеника. б) Деконволуција најинтензивније раманске траке у спектрима чистог TiO_2 и композиата.

На слици 4.28 б) приказан је интервал у коме се налази најинтензивнија трака за анатас ($E_{g(1)} \sim 144 \text{ cm}^{-1}$) и брукитну фазу ($A_{1g} \sim 153 \text{ cm}^{-1}$), (заједно са фитовима) за сва три узорка. Код чистог TiO_2 ове траке су делимично преклопљене, тако да се резултујућа структура фитује са две раманске траке користећи Лоренцов профил. Увођењем угљеника (узорак $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$), долази до померања резултујућег пика ка већим таласним бројевима, при чему се више не може јасно разликовати трака која потиче од анатас и брукитне фазе. Ово померање се може објаснити смањеним доприносом анатас фазе у укупном фиту, односно порастом доприноса брукитне фазе.

Сличан ефекат уочен је и код узорка $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$, где брукитна фаза као доминантнија утиче на положај резултујућег пика. Параметри фита (положај најинтензивније траке анатас и брукит фазе, полуширина, као и површина пика) за сва три узорка приказани су у табели 4.10.

Из односа интегралних интензитета (тј. површина, табела 4.10) ове брукитне и анатас траке, може се уочити да је код узорака са угљеником овај

однос већи него у чистом TiO_2 . Овај закључак је у складу са резултатима квантитативне фазне анализе који су добијени на основу XRD мерења (видети табелу 4.9). Обзиром на добро слагање добијених фитоа са експерименталним (мереним) вредностима, померање резултујуће структуре према већим таласним бројевима у спектру може се приписати порасту концентрације брукитне у односу на анатас фазу.

Табела 4.10. Параметри фита за раманске спектре TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С.

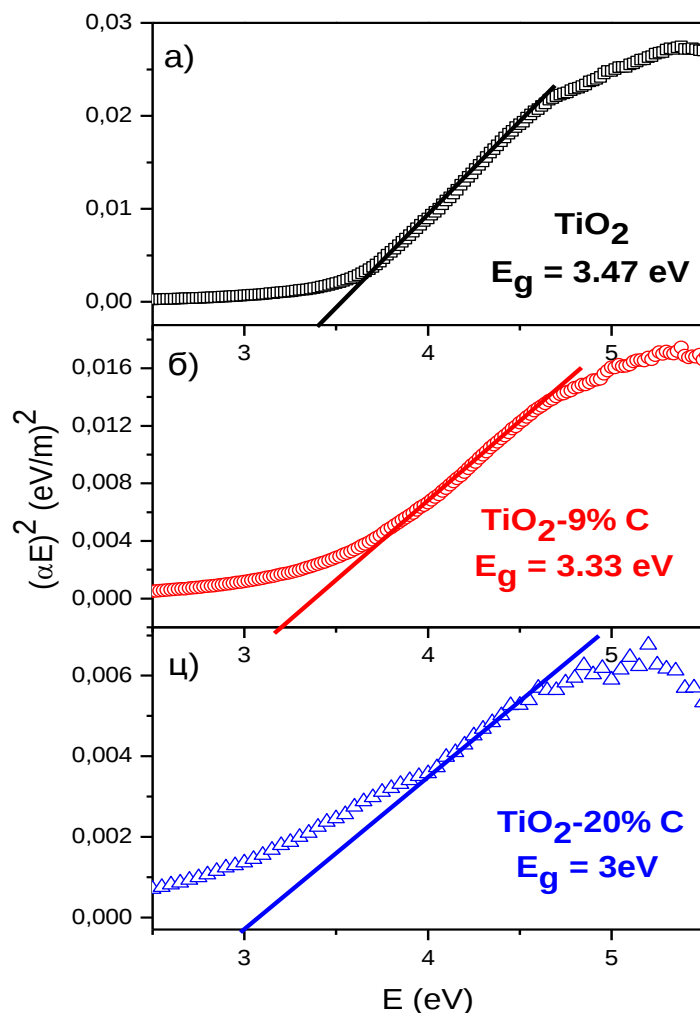
TiO_2		
	$E_{g(1)}$ трака анатас фазе	A_{1g} трака брукитне фазе
Положај траке	144,5	153,4
Полуширина траке	10,6	14,2
Интегрални интензитет (површина)	824 500	832 000
TiO_2 -9%С		
Положај траке	145,5	153
Полуширина траке	22	17,6
Интегрални интензитет (површина)	111 100	533 400
TiO_2 -20%С		
Положај траке	145,5	153,3
Полуширина траке	26	18,5
Интегрални интензитет (површина)	59 100	232 500

4.4.2 Електронска, морфолошка и текстуална својства узорак TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С

На основу елипсометријских мерења, праћено је понашање енергетског процепца за узорке TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С (слика 4.29), а одређен је и енергетски процеп Vulcan XC-72R угљеника. За одређивање енергетског процепца коришћен је Тауцов модел за директне прелазе дат једначином 3.11 у поглављу 3.2.

Вредности за енергетске процепе, добијене из линеарног фита, приказане су на сликама 4.29 а), б) и ц). Из ових резултата може се закључити да пораст садржаја угљеника доводи до смањења вредности директног енергетског процепца у односу на чист нанокристал TiO_2 . Имајући на уму резултате рендгеноструктурне

анализе, који су показали да није дошло до уграђивања угљеника у решетку, смањивање вредности за E_g може се објаснити формирањем композита код којих једна компонента, у овом случају угљеник Vulcan XC-72R, има мању вредност енергетског процепа (око 2,54 eV).

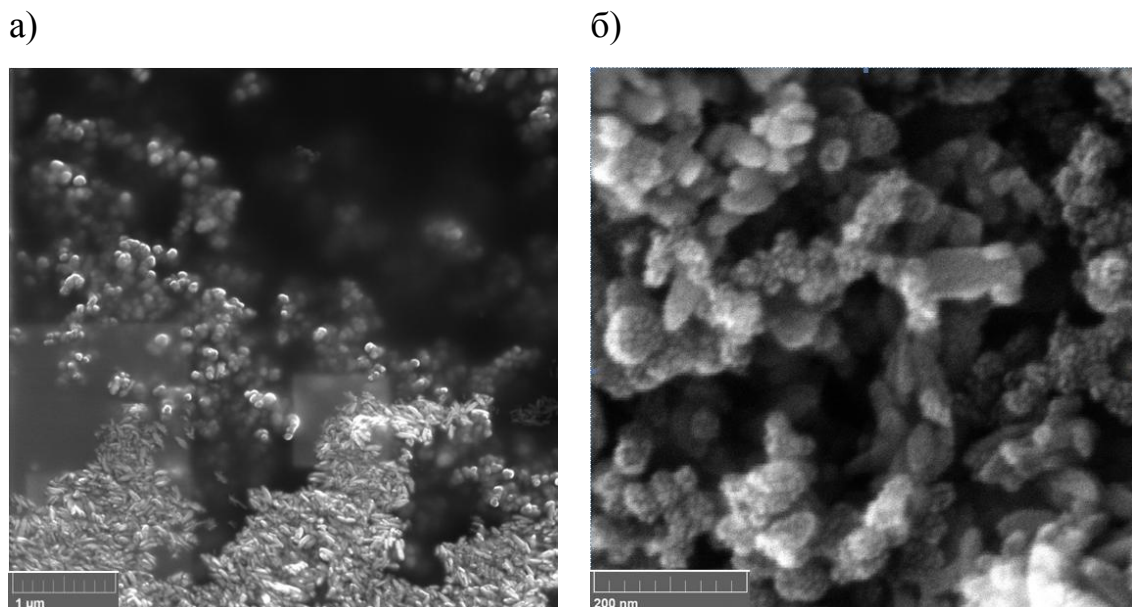


Слика 4.29. Одређивање директног енергетског процепа за узорке а) TiO_2 , б) $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и ц) $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$, на основу Тауцовог модела.

Да би се испитао утицај угљеника на морфологију синтетисаних нанопорова анализирани су узорци TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$, који су снимљени помоћу скенирајуће електронске микроскопије (FE-SEM, описано у поглављу 3.2.5).

На слици 4.30 а) могу се запазити две врсте морфолошки различитих честица код чистог TiO_2 узорка: сферне које се могу приписати постојању анатас фазе и игличасте/вретенасте (“spindle-like particles”) које одговарају брукитној

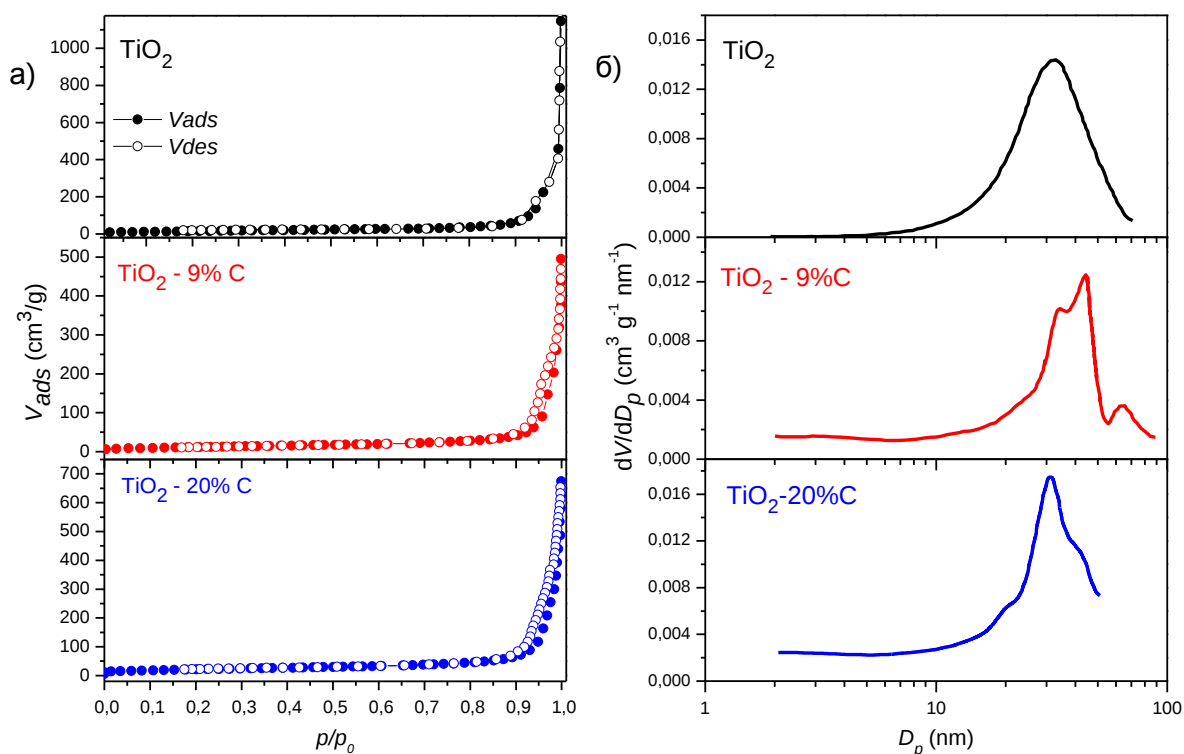
фази [32], што је у сагласности са резултатима рендгенске дифракције. Са додавањем угљеника (слика 4.30 б)) морфологија се знатно мења. У случају TiO_2 -20%С (слика 4.30 б)) морфологија агломерисаних честица подсећа на цвасти ("cauli-flower"), највероватније узроковано доприносом угљеника Vulcan XC-72R на површини TiO_2 .



Слика 4.30. FE-SEM слике а) чистог TiO_2 са увећањем од 103 000 и б) TiO_2 -20%С са увећањем од 500 000.

Адсорпционо - десорпционе изотерме ових узорака су приказане на слици 4.31 а). На основу резултата мерења физисорпције N_2 на 77 К у региону $p/p_0 < 0,30$ специфична површина узорака TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С одређена ВЕТ методом [147], износи $58,6 \text{ m}^2/\text{g}$, $43,5 \text{ m}^2/\text{g}$ и $76,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Правило Гуревича (Gurvitsch) [149] је примењено како би се одредила укупна специфична запремина пора (V_{tot}), док су специфичне запремине микропора (V_{mic}) и мезопора (V_{meso}) одређене коришћењем једначине Дубињин – Радушкевич (Dubinin - Radushkevich) [150] и ВЈН методом (Barrett-Joyner- Halenda) [151]. Изотерме испитиваних материјала одговарају типу II [148] који је карактеристичан за слабо порозне материјале. У случају овог типа изотерми постојање хистерезиса у региону високих релативних притисака ($p/p_0 > 0,8$) последица је постојања система слабо везаних агломерата који резултирају међучестичном порозношћу.

Вредности за пречник најучесталијих пора (D_p) свих узорака (TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С) одређене су ВЈН (Barret, Joyner and Halenda) методом, употребом десорпционе гране изотерме. Расподела величине пора дата на слици 4.31 б), заправо представља дистрибуцију међучестичног простора испитиваних материјала. Значај међучестичне порозности слабо везаних агрегата је занемарљив у хетерогеним системима који укључују течну фазу услед процеса дисперговања нанопрахова. Управо на оваквим системима је испитиван процес фотокатализе. У табели 4.11, заједно са резултатима за специфичну површину и специфичну запремину пора, приказане су и вредности за пречник најучесталијих пора TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С нанопрахова.



Слика 4.31. а) Физисорпција азота на 77 К за узорке TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С и б) одговарајућа расподела пора.

Табела 4.11. Специфична површина S_{BET} , специфичне запремине пора (V_{tot} , V_{meso} , V_{mic}) и пречник најучесталијих пора (D_p) за узорке TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С.

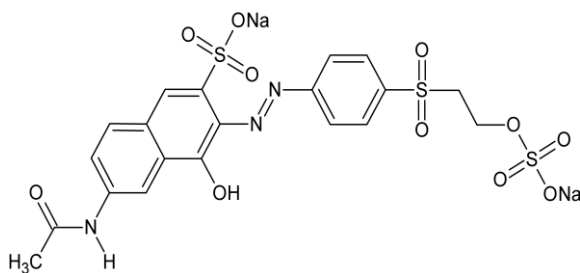
Узорак	S_{BET} (m²/g)	V_{tot} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{mic} (cm³/g)	D_p (nm)
TiO_2	58,6	0,564	0,346	0,018	32,2
TiO_2 -9%С	43,5	0,292	0,286	0,014	44,2
TiO_2 -20%С	76,8	0,428	0,406	0,028	31,1

Код узорка $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$ вредност специфичне површине већа је за скоро 30% у односу на чист TiO_2 , док се у случају мање концентрације угљеника ($\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ узорак) специфична површина композита смањила за скоро 25% у односу на чист TiO_2 . С обзиром на измерену специфичну површину угљеника ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 239 \text{ m}^2/\text{g}$) овакво понашање може указати на различит начин формирања композита.

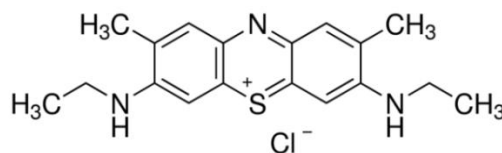
4.4.3 Фотокаталитичке особине узорака TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$

Фотокаталитичка активност узорака TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$ одређивана је на основу деградације две боје: Reactive Orange 16 (RO16-анјонска боја) и Methylene Blue (MB-катјонска боја), што је описано у делу 3.2.9.2.

а) $\lambda = 494 \text{ nm}$



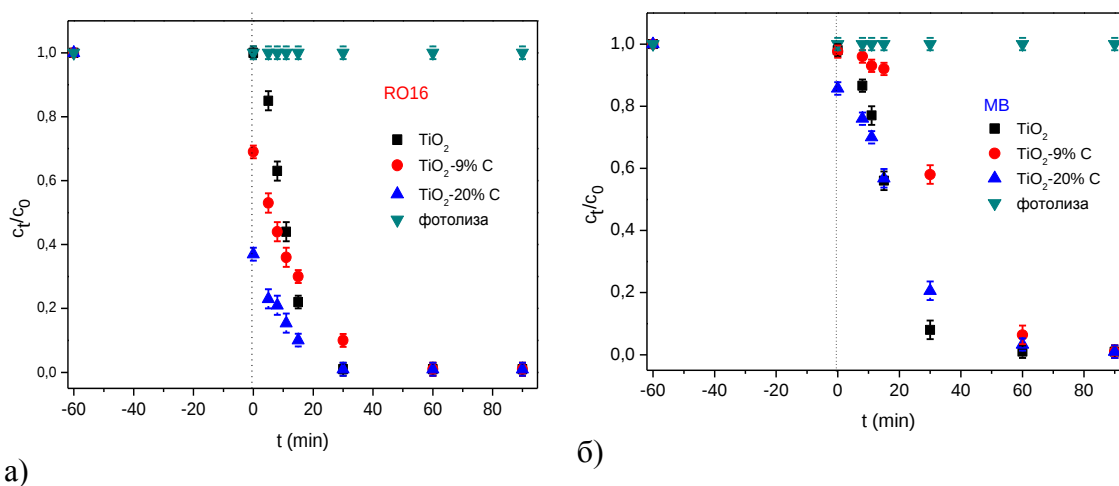
б) $\lambda = 660 \text{ nm}$



Слика 4.32. Структурна формула за а) RO16 и б) MB боју са таласним дужинама које одговарају максималним вредностима апсорпције за сваку боју

На слици 4.32 а) и б) приказане су структурне формуле боја RO16 и MB на којима су означене и таласне дужине ($\lambda = 494 \text{ nm}$ (RO16) , $\lambda = 660 \text{ nm}$ (MB)) које одговарају максималним вредностима апсорпције за сваку боју. На овим таласним дужинама су праћене промене концентрације боје са временом.

Након успостављања адсорпционо - десорпционе равнотеже у мраку, праћени су процеси фотокаталитичке разградње боја употребом живине лампе као извора УЉ зрачења. На слици 4.33 приказана је кинетика фотокаталитичке деградације за RO16 и MB боју у присуству чистог TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$. рН вредности ових раствора су износиле 4.7 за RO16 и 6.6 за MB, што уједно представља њихове природне рН вредности.



Слика 4.33. Кинетика фотокаталитичке деградације а) RO16 (pH=4.7), б) MB (pH=6.6) у присуству TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С нанопрахова. Непосредно пре укључења УЉ лампе, у тренутку $t=0$, приказан је степен адсорпције свих нанопрахова.

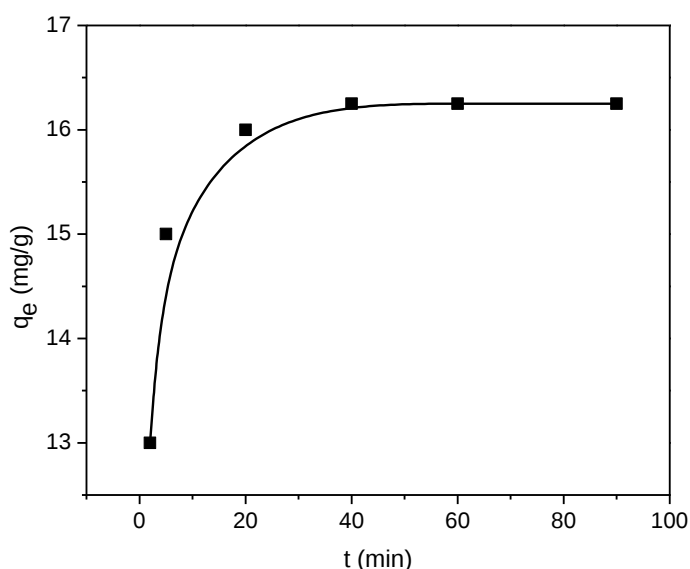
На основу графика c_t/c_0 у функцији од $t(\text{min})$ са слике 4.33, може се закључити да је процес адсорпције боје RO16 у присуству чистог TiO_2 нанопраха занемарљив док је фотокаталитичка разградња веома ефикасна, при чему је након само 30 min од укључивања УЉ лампе дошло до потпуне деградације боје.

Формирање композита са угљеником утиче на пораст адсорпционе моћи. Нанопрах TiO_2 -9%С, који је адсорбовао $\sim 30\%$ боје RO16, показује спорију фотокатализу у поређењу са чистим TiO_2 , и за потпуно обезбојење је било потребно 60 min. За композит са највећим садржајем угљеника, TiO_2 -20%С, уочена је највећа адсорпциона моћ (више од 60% боје), након чега је за 30min озрачивања УЉ лампом дошло до потпуне разградње ове боје.

У случају раствора MB (слика 4.33 б)), процес адсорпције је изостао у присуству узорка TiO_2 и TiO_2 -9%С, док је прилично слабо изражен код TiO_2 -20%С (нешто више од 10%). Фотокаталитичка деградација је била скоро потпуна након 60 min у случају сва три нанопраха (TiO_2 , TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С), при чему је највећу ефикасност испољио чист TiO_2 , у чијем присуству је након само 30 min око 90% боје MB било разграђено. Такође, у оквиру ових експеримената, анализиран је процес фотолизе за обе боје (RO16 и MB), који је указао на њихову

отпорност када се употребљава само извор УЉ зрачења без присуства фотокатализатора (слика 4.33 а) и б)).

Код адсорпционих процеса за сва три узорка, користећи обе боје као што је већ споменуто, запажену адсорпцију под овим експерименталним условима показао је $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$ у раствору боје RO16. Количина боје (RO16) која је адсорбована од стране овог наноматеријала у различитим временским интервалима све до равнотежног стања (које је успостављено након 40 min) приказана је на слици 4.34. Адсорпциони капацитет овог узорка је израчунат на основу једначине 3.12 и износио је $q_m = 16.25 \text{ mg/g}$.



Слика 4.34. Количина адсорбоване боје RO16 ($C = 50 \text{ mg/L}$) у присуству $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$.

Из линеарне зависности $\ln(c_t/c_0)$ у функцији времена (t) (где c_0 представља почетну концентрацију боје, док c_t представља концентрацију боје у тренутку времена t , видети слику 4.33), може се одредити константа брзине реакције (k), што уједно потврђује да је реакција псеудо-првог реда. Вредности ових константи за RO16 и MB су дате у табели 4.12. Код RO16 боје, највећу константу брзине имао је чист TiO_2 , док је реакција деградације била најспорија за $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$. Боља фотокаталитичка активност композита $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$ у односу на $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ може се објаснити већом специфичном површином која је довела до боље адсорпције, што се може видети на сл. 4.33 а).

Сличан тренд је био и у случају боје MB, с тим што је разлика у константама брзина за узорак TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С била мања. Такође, константа брзине за MB боју у присуству чистог TiO_2 била је значајно мања од исте за RO16, што је уочено и у случају композита TiO_2 -20%С. Ово се вероватно може приписати различитим енергијама веза чије се раскидање прати у времену (слика 4.32). Азо група -N=N-, код RO16, којој одговара апсорпциони максимум на $\lambda \approx 494 \text{ nm}$, брже се може раскинути од -C=N- и -C=S- веза у шесточланом прстену боје MB којима одговара апсорпциони максимум на $\lambda \approx 660 \text{ nm}$.

Табела 4.12. Константе брзине реакције (k) псеудо-првог реда за растворе RO16 и MB.

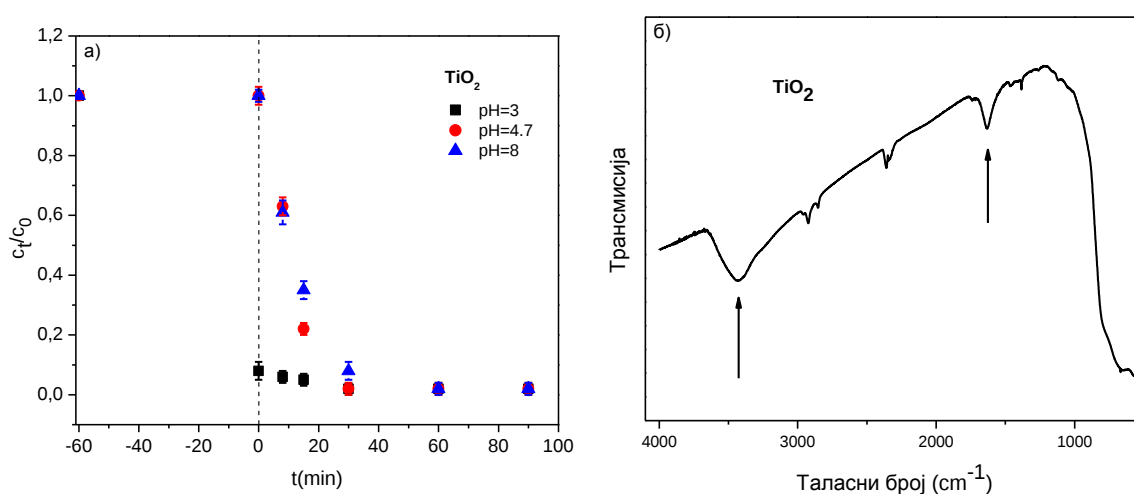
Узорак	Reactive Orange 16	Methylene Blue
	$k_{\text{RO16}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{MB}} (\text{min}^{-1})$
TiO_2	0.161	0.084
TiO_2 -9%С	0.064	0.047
TiO_2 -20%С	0.120	0.050

Испитиван је и утицај рН вредности раствора на фотокаталитичку разградњу, а као пример је коришћена RO16 азо боја у присуству чистог TiO_2 . Утицај рН вредности раствора RO16 на фотокаталитичку активност TiO_2 је приказан је на слици 4.35 а). рН вредности су подешене коришћењем раствора HCl (рН=3) и NaOH (рН=8). Као што се може видети са сл. 4.35 а), процес фотокаталитичке деградације је био најбржи за узорак на рН = 4.7 (што представља природну рН вредност раствора боје RO16), док је веома јака адсорпција (преко 90% боје је адсорбовано) запажена у случају раствора са рН=3.

Велике разлике у адсорпционим особинама нанопраха TiO_2 при различитим рН вредностима раствора боје RO16 могу се објаснити анализом ИЦ спектра овог нанопраха, који је приказан на слици 4.35 б). Стрелицама су означене траке, при чему широка трака на 3400 cm^{-1} одговара вибрацији водонично везаног облика O-H $\cdots$ O, док трака на положају $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ одговара савијајућој вибрацији молекула воде.

Будући да је на основу ИЦ спектра потврђено постојање O-H група (3400 cm^{-1}) на површини TiO_2 , а имајући у виду да је тачка нултог наелектрисања (ZPC)

за овај материјал $pH_{ZPC} = 6.5$ [95], даље се може закључити да ће ове групе у киселој средини ($pH=3$) бити протоноване, што ће резултирати позитивно наелектрисаном површином TiO_2 наноматеријала. Пошто је боја RO16 у воденом раствору у облику анјона, доћи ће до електростатичког привлачења позитивно наелектрисане површине TiO_2 и негативно наелектрисаних јона боје. Такође, у базној средини ($pH=8$), површина ће бити негативно наелектрисана, пошто ће O–H групе бити депротоноване, што ће довести до електростатичког одбијања са негативно наелектрисаним јонима боје, тако да ће адсорпциони процес у овом случају изостати.

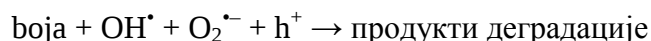


Слика 4.35. а) Кинетика фотокаталитичке деградације RO16 у присуству TiO_2 при различитим pH вредностима. б) Инфрацрвени спектар TiO_2 нанопраха.

4.4.3.1 Механизам фотокаталитичке разградње

Фотоекситација полупроводника УЉ зрачењем праћена је формирањем електрон-шупљина ($e^- - h^+$) парова на површини катализатора. Одређени број парова $e^- - h^+$ ће се рекомбиновати уз ослобађање топлоте, док ће остали парови дифундовати до површине полупроводника где учествују у редокс реакцијама. Електрони у проводној траци на површини катализатора могу да редукују молекул кисеоника до супероксид анјона. Створене шупљине у валентној траци доводе до формирања $OH^\bullet$ радикала декомпозицијом молекула воде или преко реакције са хидроксил јонима OH^- . С обзиром на висок оксидациони потенцијал

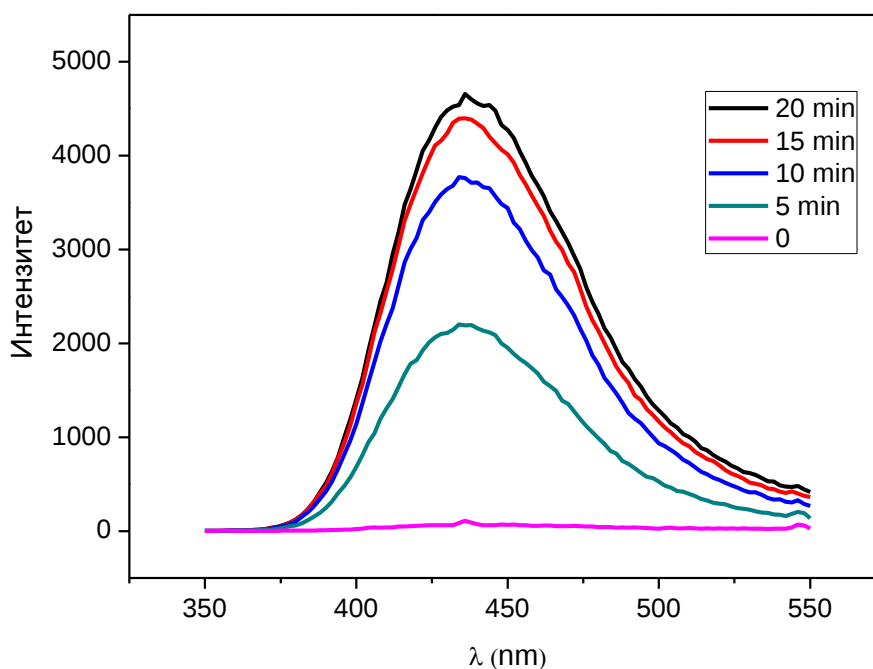
шупљине (h^+) такође могу и директно учествовати у разградњи органских загађивача. Појава радикала као што су $O_2^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$ и h^+ доприносе укупној деградацији органских загађивача, при чему се $OH^{\bullet}$ радикали издвајају као веома јако и неселективно оксидационо средство [98]. Процес деградације у случају боја, као представника органског загађивача, може се представити у облику (видети поглавље 2.2.2.1):



Информације добијене из ИЦ спектра о постојању О–Н група и молекула воде (H_2O) на површини нанопраха TiO_2 (слика 4.35 б)) указују да се $OH^{\bullet}$ радикали могу створити у значајној количини. Њихово присуство је потврђено у експериментима са терефталном киселином (као што је описано у поглављу 2.2.2.1.), где као резултат долази до формирања јако флуоресцентног једињења: 2-хидрокситерефталне киселине.

Експеримент за одређивање $OH^{\bullet}$ радикала састојао се у следећем: у припремљени раствор (20 mL) терефталне киселине (5×10^{-4} M) и NaOH (2×10^{-3} M) стављено је 50 mg TiO_2 и раствор је константно мешан на магнетној мешалици (на собној температури). Као извор УЉ зрачења коришћена је живина лампа (125 W). У одређеним временским интервалима (5, 10, 15, 20 min) узоркован је раствор и након центрифугирања (да би се уклонио TiO_2) сниман је на спектрофлуорометру (Spx Fluorolog) на таласној дужини од 425 nm, где се јавља интензиван пик 2-хидрокситерефталне киселине, док је за побуђивање коришћена таласна дужина од 320 nm.

Спектар означен са "0" добијен је снимањем раствора терефталне киселине пре укључења УЉ лампе. Ово указује да без присутних $OH^{\bullet}$ радикала, за чије формирање је потребно УЉ зрачење, не долази до формирања 2-хидрокситерефталне киселине из терефталне киселине код које се не јавља флуоресценција (слика 4.36) [103,160].



Слика 4.36. Флуоресцентни спектри 2-хидрокситерефталне киселине за различите временске интервале у присуству TiO_2 .

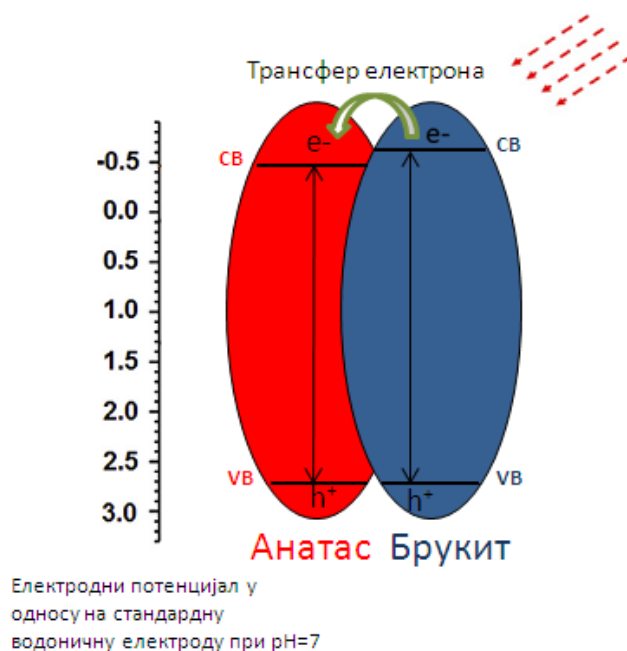
С обзиром да је интензитет пика пропорционалан концентрацији створених $\text{OH}^\bullet$ радикала, са слике 4.38 може се закључити да са временом расте концентрација ових радикала [103,160], чије присуство је неопходно за потпуну деградацију органских загађивача.

Ефикасна фотокаталитичка деградација чистог TiO_2 може се приписати управо постојању две фазе (брукит и анатас). Боље фотокаталитичке особине полиморфног облика у поређењу са појединачном кристалном фазом се углавном приписују бољем раздвајању фотостворених електрона и шупљина тј. споријем процесу рекомбинације.

Пошто проводна трака брукитне фазе има негативнији електродни потенцијал у поређењу са проводном траком анатас фазе, трансфер електрона из брукитне проводне траке у енергетски нижу проводну траку анатас фазе доприноси ефикаснијем раздвајању електрона и шупљина, чиме се, у одређеном степену спречава брза рекомбинација и побољшава фотокаталитичка активност ових наноматеријала [155,161-163].

Такође, истакнут је и значај синергијског ефекта, тј. међучестичне повезаности две фазе када је у питању пренос наелектрисања. У прилог томе иду резултати две групе аутора, на чијем челу су били Јао и Тау, који су поред синтетисаних двофазних узорака TiO_2 направили и њихове механичке смеше са одговарајућим односом брукитне и анатас фазе. Ове механичке смеше су испољиле слабију фотокаталитичку активност која се може приписати лошијем контакту две фазе који утиче на мање ефикасан трансфер електрона из брукитне у анатас фазу што резултује слабијим раздвајањем електрона и шупљина. Када се постигне јако купловање и добар контакт две фазе, трансфер електрона је веома успешан и може бити бржи од процеса рекомбинације електрона и шупљина [161,162].

Шематски приказ трансфера електрона у случају полиморфног узорка TiO_2 илустрован је на слици 4.37.



Слика 4.37. Шематски приказ трансфера фотоствореног електрона из проводне траке брукита у проводну траку анатаса [155].

5. ЗАКЉУЧАК

У овом истраживању испитивана су адсорпциона и фотокаталитичка својства CeO_2 и TiO_2 нанопрахова ради одређивања њихове потенцијалне примене за уклањање различитих органских загађивача.

На основу резултата који се односе на испитивање особина $\text{CeO}_{2-\delta}$, потврђено је да применом различитих метода синтезе нанопрахови испољавају различита адсорпциона и фотокаталитичка својства.

$\text{CeO}_{2-\delta}$ -S, синтетисан SPRT методом, са величином кристалита од 6 nm, показао се као ефикасан адсорбент када су у питању азо боје RO16, MO и MB9. Адсорпциони капацитети нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S за RO16, MO и MB9 ($q_e = 91 \text{ mg/g}$, 100 mg/g и 94 mg/g) упоређени са вредностима за активни угаљ (тип ACK81/B) били су упоредиви, при чему је за азо боју RO16 процес адсорпције био бржи у односу на активни угаљ.

На основу Лангмировог модела, одређени су максимални адсорпциони капацитети $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S за све три боје: RO16 ($q_m = 91 \text{ mg/g}$), MO ($q_m = 113 \text{ mg/g}$) и MB9 ($q_m = 101 \text{ mg/g}$). Резултати истраживања су показали да Лангмиров модел боље описује експерименталне податке у случају RO16 и MO боје, док су се у случају боје MB9 експериментални резултати боље описали Фројндлиховим моделом. Будући да је наночестични узорак $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S нестехиометријски, његова површина је окарактерисана као хетерогена, а не хомогена. Ово указује на могућност да је за адсорпцију ових азо боја одговорно више различитих врста интеракција између адсорбента и адсорбата.

Однос интензитета трака ($v_{as}(\text{SO}_3^-)/v_s(\text{SO}_3^-)$) након адсорпције је био мањи од односа када је у питању чиста боја, такође разлика у таласним бројевима ($v_{as}(\text{SO}_3^-) - v_s(\text{SO}_3^-)$) у спектру након адсорпције је мања од дате разлике у спектру чисте боје, на основу чега је закључено да у случају све три азо боје долази до формирања бидентатног моста. Ово указује да су два атома кисеоника SO_3^- групе везана са једним или са два атома церијума.

Резултати су показали да је тачка нултог наелектрисања (ZPC) за $\text{CeO}_{2-\delta}$ -S износила $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 6.3$. Пошто је рН вредност раствора свих азо боја била мања од

pH_{ZPC} , површина $CeO_{2-\delta}$ -S је била позитивно наелектрисана, што је омогућило електростатичко привлачење између позитивно наелектрисане површине церијума и негативно наелектрисаних јона боје.

Применом модела псеудо-другог реда, закључено је да хемисорпција и јака електростатичка интеракција играју одлучујућу улогу у адсорпцији боја RO16, MO и MB9 на наопраку $CeO_{2-\delta}$ -S. Овим је потврђен механизам адсорпције, који је претходно био предложен на основу ZPC и ИЦ мерења.

Нанопрахови који су синтетисани хидротермалном методом ($CeO_{2-\delta}$ -H) и методом преципитације ($CeO_{2-\delta}$ -P) нису испољили адсорпциона својства. За $CeO_{2-\delta}$ -H, фотокаталитичка разградња боје RO16 била је доста спора, са свега 5% деградиране боје после 150 min, док је у случају $CeO_{2-\delta}$ -P након 150 min деградирано око 25% боје. На основу чињенице да је узорак $CeO_{2-\delta}$ -P, са величином кристалита 4 nm, показао бољу фотокаталитичку активност од узорка $CeO_{2-\delta}$ -H, са величином кристалита 23 nm, закључено је да услед веће концентрације кисеоничних ваканција долази до појаве дефектних стања у енергетском процепу што омогућује бољу фотокаталитичку активност, због спречавања брзе рекомбинације фотостворених $e^- - h^+$ парова.

Хидротермалном синтезом TiO_2 на $T=120^\circ C$ ($V=80$ mL), добијен је узорак у коме преовлађују титанати, док је на $T=200^\circ C$ добијена чиста брукитна фаза са величином кристалита од 33 nm. Адсорпционе особине се нису испољиле, док је фотокаталитичка активност добијене брукитне фазе у процесу деградације азо боје RO16, била ефективна већ након 30 min ($k=0.147\text{ min}^{-1}$).

Са променом запремине ($V=50$ mL), на $T=200^\circ C$ добијен је полиморфни облик TiO_2 (74% брукит и 26% анатас фаза), који такође није адсорбовао азо боју RO16, али дошло је до брзе деградације у врло кратком временском интервалу (краће од $t = 30$ min, $k=0.161\text{ min}^{-1}$), што може указивати на синергијски ефекат. Процес адсорпције боје MB, је такође изостао, а деградација је у овом случају била спорија ($k=0.084\text{ min}^{-1}$).

Показано је да присуство угљеника код композита TiO_2 -9%C и TiO_2 -20%C фаворизује формирање брукитне фазе. Такође, увођење угљеника је проузроковало и промене у морфологији. Са повећањем садржаја угљеника расла

је и адсорпциона моћ за азо боју RO16, али су оба узорка (TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С) након тога показала спорији процес разградње у поређењу са чистим TiO_2 , с тим да је TiO_2 -20%С био знатно бољи од TiO_2 -9%С. Када је коришћена боја MB, оба композита су показала занемарљиву адсорпцију и лошији су фотокатализатори од чистог TiO_2 .

6. ЛІТЕРАТУРА

- [1] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodrigues, "Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties", *Chemical Review* **104** (2004) 4063-4014.
- [2] J.A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia, "Synthesis, properties, and applicationa of oxide nanomaterials", JohnWiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2007).
- [3] S. Yabe, S. Momose, "Cerium Dioxide-Silica Complex: A Novel, Non-Reactive and Transparent UV Absorber for Cosmetics", *Journal of Society of Cosmestic Chemists of Japan* **32** (1998) 372-378.
- [4] A. Trovarelli, "Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials", *Cataysis Reviews* **38** (1996) 439-520.
- [5] A. Atkinson, "Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes", *Solid State Ionics* **95** (1997) 249-258.
- [6] P. Jasinski, T. Suzuki, H.U. Anderson, "Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical* **95** (2003) 73-77.
- [7] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, "Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental* **85** (2009) 148-154.
- [8] X. Ouyang, W. Li, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, X. Lu, "Hierarchical CeO₂ nanospheres as highly-efficientadsorbents for dye removal", *New Journal of Chemistry* **37** (2013) 585-588.
- [9] L.-S. Zhong, J.-S. Hu, A.-M. Cao, Q. Liu, W.-G. Song, L.-J. Wan, "3D Flowerlike Ceria Micro/Nanocomposite Structure and Its Application for Water Treatment and CO Removal", *Chemistry of Materials* **19** (2007) 1648-1655.
- [10] H. Xiao, Z. Ai, L. Zhang, "Nonaqueous Sol-Gel Synthesized Hierarchical CeO₂ Nanocrystal Microspheres as Novel Adsorbents for Wastewater Treatment", *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 16625-16630.
- [11] J.G. Li, T. Ishigaki, "Brookite - rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles", *Acta Materialia* **52** (2004) 5143-5150.
- [12] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst", *Catalysts* **3** (2013) 36-73.
- [13] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, "Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method", *Thin Solid Films* **403-404** (2002) 312-319.
- [14] H. Lin, L. Li, M. Zhao, X. Huang, X. Chen, G. Li, R. Yu, "Synthesis of high-quality brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: tuning catalysts from inert to highly reactive", *Journal of The American Chemical Society* **134** (2012) 8328-8331.

- [15] M. Zhao, H. Xu, H. Chen, S. Ouyang, N. Umezawa, D. Wang, J. Ye, "Photocatalytic reactivity of {121} and {211} facets of brookite TiO₂ crystals", *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability* **3** (2015) 2331-2337.
- [16] Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, X. Hu, "Hydrothermal preparation of nanosized brookite powders", *Journal of the American Ceramic Society* **83**(10) (2000) 2634-2636.
- [17] S. Okano, S. Yamamuro, T. Tanaka, "Synthesis of brookite-typed titania from titanium chloride solution", *Science in China Series E: Technological Sciences* **52** (2009) 190-192.
- [18] N. Tomić, M. Gruji-Brojčin, N. Finčur, B. Abramović, B. Simović, J. Krstić, B. Matović, M. Šćepanović, "Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route", *Materials Chemistry and Physics* **163** (2015) 518-528.
- [19] J.-W. Lee, S.-P. Choi, R. Thiruvengatachari, W.-G. Shim, H. Moon, "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes", *Dyes and Pigments* **69** (2006) 196-203.
- [20] T.G. Venkatesha, R. Viswanatha, Y.A. Nayaka, B.K. Chethana, "Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles", *Chemical Engineering Journal* **198-199** (2012) 1-10.
- [21] M. Sahasrabudhe, G. Pathade, "Biodegradation of azo dye C.I.Reactive Orange 16 by an actinobacterium *Georgenia* sp. CC-NMPTT3", *International Journal of Advanced Research* **1** (2013) 91-99.
- [22] D. Mohan, CU Jr. Pittman, "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of Hazardous Materials* **137** (2006) 762-811.
- [23] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, "Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review", *Science of the Total Environment* **116** (1992) 31-52.
- [24] T. Zhai, S. Xie, X. Lu, L. Xiang, M. Yu, W. Li, C. Liang, C. Mo, F. Zeng, T. Luan, Y. Tong, "Porous Pr(OH)₃ Nanostructures as High-Efficiency Adsorbents for Dye Removal", *Langmuir* **28** (2012) 11078-11085.
- [25] Y. Liu, J. Shi, Q. Peng, Y. Li, "Self-assembly of ZnO nanocrystals into nanoporous pyramids: high selective adsorption and photocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 6539-6541.
- [26] W. Konicki, D. Sibera, E. Mijowska, Z. Lendzion-Bielun, U. Narkiewicz, "Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science* **398** (2013) 152-160.

- [27] F. Marabelli, P. Wachter, "Covalent insulator CeO₂: Optical reflectivity measurements", *Physical Review B* **36** (1987) 1238.
- [28] L. Yue, X.-M. Zhang, "Structural characterization and photocatalytic behaviors of doped CeO₂ nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds* **475** (2009) 702-705.
- [29] M.M. Khan, S. Ali Ansari, D. Pradhan, D.H. Han, J. Lee, M.H. Cho, "Defect-Induced Band Gap Narrowed CeO₂ Nanostructures for Visible Light Activities", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53** (2014) 9754-9763.
- [30] B. Tatar, E.D. Sam, K. Kutlu, M. Urgan, "Synthesis and optical properties of CeO₂ nanocrystalline films grown by pulsed electron beam deposition", *Journal of Materials Science* **43** (2008) 5102-5108.
- [31] T.N. Ravishankar, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, H. Rajanaika, "Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanoparticles via Solution Combustion Method for Photocatalytic and antibacterial Activity Studies", *Chemistry Open* **4** (2015) 146-154.
- [32] T.-D. Nguyen-Phan, E.J. Kim, S.H. Hahn, W.J. Kim, E.W. Shin, "Synthesis of hierarchical rose bridal bouquet- and humming-top-like TiO₂ nanostructures and their shape-dependent degradation efficiency of dye", *Journal of Colloid and Interface Science* **356** (2011) 13-144.
- [33] B. Zhao, F. Chen, Q. Huang, J. Zhang, "Brookite TiO₂ nanoflowers", *Chemical Communications* (2009) 5115-5117.
- [34] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, "Influence of Carbon Black as an Adsorbent Used in TiO₂ Photocatalyst Films on Photodegradation Behaviors of Propylamide", *Journal of Catalysis* **177** (1998) 240-246.
- [35] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, "Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites", *Advanced Materials* **21** (2009) 2233-2239.
- [36] Y.-J. Xu, Y. Zhuang, X. Fu, "New Insight for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Doping Carbon Nanotubes: A Case Study on Degradation of Benzene and Methyl Orange", *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 2669-2676.
- [37] N.R. Khalid, E. Ahmed, Z. Hong, Y. Zhang, M. Ullah, M. Ahmed, "Graphene modified Nd/TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation under visible light irradiation", *Ceramics International* **39** (2013) 3569-3575.
- [38] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst", *ACS NANO* **4** (2010) 380-386.
- [39] Y. Cong, X. Li, Z. Dong, G. Yuan, Z. Cui, J. Zhang, "Core-shell structured carbon black@TiO₂ microsphere with enhanced visible light photocatalytic activity", *Materials Letters* **138** (2015) 200-203.

- [40] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, "High-pressure x-ray diffraction study of CeO_2 to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure", *Physical Review B* **38** (1988) 7755.
- [41] М.Б. Радовић, "Оптичка својства нанокристала церијум диоксида допираних 3d и 4f елементима", докторска дисертација, Физички Факултет, Универзитет у Београду, Београд (2014).
- [42] C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, "A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects", *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 6392-6398.
- [43] L. Wu, H.J. Wiesmann, A.R. Moodenbaugh, R.F. Klie, Y. Zhu, D.O. Welch, M. Suenaga, "Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size", *Physical Review B* **69** (2004) 125415.
- [44] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya, "Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles", *Physical Review Letters* **85** (2000) 3440-3443.
- [45] J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman, "Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering", *Physical Review B* **64** (2001) 245407.
- [46] V.R. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay, M. Multani, "Size-induced structural transitions in the Cu-O and Ce-O systems", *Physical Review B* **53** (1996) 2167.
- [47] S. Guo, H. Arwin, S.N. Jacobsen, K. Jarrendahl, U. Helmersson, "A spectroscopic ellipsometry study of cerium dioxide thin films grown on sapphire by rf magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics* **77** (1995) 5369-5376.
- [48] D. Anderson, S. Simak, B. Johansson, I. Abrikosov, N. Skorodumova, "Modeling of CeO_2 , Ce_2O_3 , and CeO_{2-x} in the LDA + U formalism", *Physical Review B* **75** (2007) 035109.
- [49] M.A. Henderson, C.L. Perkins, M.H. Engelhard, S. Thevuthasan, C.H.F. Peden, "Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO_2 (111)", *Surface Science* **526** (2003) 1-18.
- [50] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, "Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria", *Physical Review Letters* **89** (2002) 166601-4.
- [51] D.M. Hofmann, D. Pfisterer, J. San, B.K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, G. Pensl, "Properties of the oxygen vacancy in ZnO ", *Applied Physics A* **88** (2007) 147-151.
- [52] N. Serpone, "Is the band gap of pristine TiO_2 narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?", *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 24287-24293.

- [53] L.A. Kappers, R.L. Kroes, E.B. Hensley, "F⁺ and F' Centers in Magnesium Oxide", *Physical Review B* **1** (1970) 4151-4157.
- [54] X. Han, J. Lee, H.-I. Yoo, "Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in CeO₂ from first principles", *Physical Review B* **79** (2009) 100403.
- [55] L.R. Shah, B. Ali, H. Zhu, W.G. Wang, Y.Q. Song, H.W. Zhang, S.I. Shah, J.Q. Xiao, "Detailed study on the role of oxygen vacancies in structural, magnetic and transport behavior of magnetic insulator: Co-CeO₂", *Journal of physics Condensed matter: an Institute of Physics journal* **21** (2009) 486004.
- [56] M. Radović, B. Stojadinović, N. Tomić, A. Golubović, B. Matović, I. Veljković, Z. Dohčević-Mitrović, "Investigation of surface defect states in CeO_{2-y} nanocrystals by Scanning-tunneling microscopy/spectroscopy and ellipsometry", *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 234305.
- [57] W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride, "Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects", *Physical Review B* **48** (1993) 178.
- [58] I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, P. Colomban, "Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films", *Journal of American Ceramic-Society* **85** (2000) 2646.
- [59] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M.U. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, S.B. Bošković, B.M. Matović, M.V. Zinkevich, F. Aldinger, "The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ} (0 < x < 0.25) nanopowders", *Solid State Communications* **137** (2006) 387-390.
- [60] B. Matović, D.M. Bučevac, M. Rosić, B.M. Babić, Z.D. Dohčević-Mitrović, M.B. Radović, Z.V. Popović, "Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders", *Ceramics International* **37** (2011) 3161-3165.
- [61] I.O. Mazali, B.C. Viana, O.L. Alves, J. Mendes Filho, A.G. Souza Filho, "Structural and vibrational properties of CeO₂ nanocrystals", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 622-627.
- [62] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, "Lattice dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first-principles study", *Physical Review B* **66** (2002) 155213.
- [63] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase, TiO₂", *Journal of Raman Spectroscopy* **7** (1978) 321-324.
- [64] R.J. Gonzalez, "Raman, Infrared X-ray, and EELS Studies of Nanophase Titania", PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute (1996).
- [65] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Pedraz, "Local order in titania polymorphs", *International Journal of Hydrogen Energy* **26** (2001) 1279-1287.

- [66] Y.-H. Zhang, C.K. Chan, J.F. Porte, W. Guo, "Micro-Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO₂ powders prepared by vapor hydrolysis", *Journal of Materials Research* **13** (1998) 2602-2609.
- [67] G. Cangiani, "Ab-initio study of the properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes", PhD Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (2003).
- [68] G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro, T. Caronna, A.D. Paola, E.G. Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, "Selectivity of hydroxyl radical in partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis", *Catalysis Today* **122** (2007) 118-127.
- [69] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 195503.
- [70] J. Zhang, P. Zhou, J. Liub, J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂", *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 20382-20386.
- [71] T. Zhu, S.-P. Gao, "The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs", *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 11385–11396.
- [72] S. Valencia, J.M. Marín, G. Restrepo, "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment", *The Open Materials Science Journal* **4** (2010) 9-14.
- [73] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society* **40** (1918) 1361-1403.
- [74] H.M.F. Freundlich, "Over the Adsorption in Solution", *The Journal of Physical Chemistry* **57** (1906) 385-471.
- [75] C.-H. Wu, "Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials* **144** (2007) 93-100.
- [76] A. M. Aljeboree, A.N. Alshirifi, A.F. Alkaim, "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dye onto coconut shell activated carbon", *Arabian Journal of Chemistry* **10** (2017) S3381-S3393.
- [77] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, "Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analysis", *Dyes and Pigments* **69** (2006) 210-223.
- [78] L. Abramian, H. El-Rassy, "Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel", *Chemical Engineering Journal* **150** (2009) 403-410.
- [79] R.-L. Tseng, F.-C. Wu, "Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage with the Freundlich constant", *Journal of Hazardous Materials* **155** (2008) 277-287.

- [80] Y.S. Ho, G. Mc Kay, "Pseudo-second order model for sorption process", *Process Biochemistry* **34** (1999) 451-465.
- [81] Y.-S. Ho, "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", *Scientometrics* **59** (2004) 171-177.
- [82] W. Rudzinski, W. Plazinski, "Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport", *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 16514-16525.
- [83] X.S. Wang, Y. Zhou, Y. Jiang, C. Sun, "The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-productst", *Journals of Hayardous Materials* **157** (2008) 374-385.
- [84] S. Lagergren, "About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* **24** (1898) 1-39.
- [85] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites", *Water Research*, **18** (1984) 1501-1507.
- [86] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, "Kinetics of pollutant sorption by biosorbent: review", *Separation and Purification methods* **29** (2000) 189-232.
- [87] S. Azizian, "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis", *Journal of Colloid and Inetrface Science* **276** (2004) 47-52.
- [88] M.-S. Chiou, H.-Y. Li, "Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads", *Journal of Hazardous Materials B* **93** (2002) 233-248.
- [89] M. Chairat, S. Rattanaphani, J.B. Bremner, V. Rattanaphani, "Adsorption kinetic study of lac dyeing on", *Dyes and Pigments* **76** (2008) 435-439.
- [90] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems", *Journal of Hazardous Materials B* **136** (2006) 681-689.
- [91] H.D. Burrows, M.L. Canle, J.A. Santaballa, S. Steeken, "Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **67** (2002) 71-108.
- [92] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment International* **35** (2009) 402-417.
- [93] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research* **36** (2002) 1034-1042.
- [94] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. R. Fernandez-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez, "Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy", *Catalysis Today* **76** (2002) 209-220.

- [95] C.S.C. Gomes da Silva, "Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants", PhD thesis, Faculty of Engineering, Porto (2008).
- [96] S. Rabindranathan, S. Devipriya, S. Yesodharan, "Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides", *Journal of Hazardous Materials B* **102** (2003) 217-229.
- [97] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts", *Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 10871-10878.
- [98] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, F. Hosseinzadeh, "Removal of C. I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder", *Journal of Hazardous Materials* **143** (2007) 95-101.
- [99] C.S. Turchi, D.F. Ollis, "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack", *Journal of Catalysis* **122** (1990) 178-192.
- [100] A. Mills, S.L. Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1997) 1-35.
- [101] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways", *Applied Catalysis B: Environmental* **42** (2003) 319-335.
- [102] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today* **147** (2009) 1-59.
- [103] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.-L. Su, "Enhancement of photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment", *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 6743-6750.
- [104] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1** (2000) 1-21.
- [105] A.V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, "Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions Prospect of distinguishing between two kinetic models", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **133** (2000) 89-97.
- [106] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, Z. Xue, "Synthesis of cerium (IV) oxide ultrafine particles by solid-state reactions", *Journal of the American Ceramic Society* **83** (2000) 964-966.
- [107] S. Boskovic, D. Djurovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. Popovic, M. Zinkevich, F. Aldinger, "Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for solid oxide fuel cells (SOFC)", *Journal of Power Sources* **145** (2005) 237-242.
- [108] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, P. Chirawatkul, Y. Poo-arporn, S. Maensiri, "Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO₂

nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method", *Nanoscale Research Letters* **7** (2012) 425.

[109] J. Xu, G. Li, Liping Li, "CeO₂ nanocrystals: Seed-mediated synthesis and size control", *Materials Research Bulletin* **43** (2008) 990-995.

[110] M. Radović, Z. D. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, B. Matović, M. Šćepanović, Z.V. Popović, "Hydrothermal Synthesis of CeO₂ and Ce_{0.9}Fe_{0.1}O₂ Nanocrystals", *Acta Physica Polonica A* **116** (2009) 4.

[111] X.-D. Zhou, W. Huebner, "Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles", *Applied Physics Letters* **79** (2001) 3512.

[112] G.K. Williamson, W.H. Hall, "X-Ray Line Broadening From Filed Aluminium and WolframD", *Acta metallurgica* **1** (1953) 22-31.

[113] A.L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review* **56** (1939) 978-982.

[114] H.M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography* **2** (1969) 65-71.

[115] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", *Physica B: Condensed Matter* **192** (1993) 55-69.

[116] J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter **26** (2001) 12-19. (<http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>)

[117] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf computer program (2016) (<https://www.ill.eu/sites/fullprof/>)

[118] V. Dondur, "Hemijska kinetika", Fakultet za Fizičku Hemiju, Prirodno Matematički Fakulteti, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1992).

[119] P. Ramachandran, R. Vairamuthu, S. Ponnusamy, "Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics And Desorption Studies OF Reactive Orange 16 On Activated Carbon Derived From Ananas cosmosus (L.) Carbon", *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences* **6** (2011) 15-26.

[120] T.-J. Jia, G. Song, , P.-W. Li, T.-C. He, Y.-J. Mo, Y.-T. Cui, , "Vibrational modes study of methyl orange using SERS-measurement and the DFT method", *Modern Physics Letters B* **22** (2008) 2869-2879.

[121] J. Sathiyabama, S. Rajendran, J.A. Selvi, A.J. Almaraj, "Methyl orange as corrosion inhibitor for carbon steel in well water", *Indian Journal of Chemical Technology* **15** (2008) 462-466.

- [122] Y. Liu, D. Y. Sun, "Development of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition", *Applied Catalysis B: Environmental* **72** (2007) 205-211.
- [123] Q. Hua, F.C. Shi, K. Chen, S.J. Chang, Y.S. Ma, Z.Q. Jiang, G.Q. Pan, W.X. Huang, " $\text{Cu}_2\text{O-Au}$ nanocomposites with novel structures and remarkable chemisorption capacity and photocatalytic activity", *Nano Research* **4** (2011) 948-962.
- [124] A.A. Telke, D.C. Kalyani, V.V. Dawkar, S.P. Govindwar, "Influence of organic and inorganic compounds on oxidoreductive decolorization of sulfonated azo dye CI Reactive Orange 16", *Journal of Hazardous Materials* **172** (2009) 298-309.
- [125] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, "Photodegradation of the aminoazobenzyne acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 UV/ TiO_2 and VIS/ TiO_2 – Comparative mechanistic and kinetic investigations", *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **130** (2000) 35-47.
- [126] M. Danish, R. Hashim, M.N.M. Ibrahim, O. Sulaiman, "Characterization of physically activated acacia mangium wood-based carbon for the removal of methyl orange dye", *BioResources* **8** (2013) 16.
- [127] K. Nakamoto, "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds", Wiley-Interscience, New York, USA, (2009).
- [128] G.B. Deacon, R.J. Philips, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination", *Coordination Chemistry Reviews* **33** (1980) 227-250.
- [129] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, "Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO_2 surface", *Chemical Physics Letters* **307** (1999) 397-406.
- [130] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, "The effect of environment on the reaction of water on the ceria (111) surface: A DFT + U study", *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 14891-14899.
- [131] L. Kundakovic, D.R. Mullins, S.H. Overbury, "Adsorption and reaction of H_2O and CO on oxidized and reduced $\text{Rh/CeO}_x(111)$ surfaces", *Surface Science* **457** (2000) 51-62.
- [132] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vaggetti, N.M. Simon, B.M. Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenutti, R. Cataluna-Veses, C. Airolidi, "Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study", *Journal of Hazardous Materials* **155** (2008) 536-550.
- [133] Y.-P. Zhu, Y.-L. Liu, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, "Hollow manganese phosphonate microspheres with hierarchical porosity for efficient adsorption and separation", *Nanoscale* **6** (2014) 6627-6636.

- [134] N. Yeddou-Mezenner, "Kinetics and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste", *Desalination* **262** (2010) 251-259.
- [135] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame, "Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂", *Physical Review B* **50** (1994) 13297.
- [136] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Cornelli, R. Rosei, "Electron localization determines defect formation on ceria substrates", *Science* **309** (2005) 752.
- [137] B. Choudhury, A. Choudhury, "Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics* **131** (2012) 666-671.
- [138] Z. Liu, S. Guo, C. Hong, Z. Xia, "Synthesis and photocatalytic properties of CeO₂ nanocubes", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **27** (2016) 2146-2150.
- [139] Z. Yanqing, S. Erwei, C. Suxian, L. Wenjun, H. Xingfang, "Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites", *Journal of Materials Science Letters* **19** (2000) 1445-1448.
- [140] S. El-Sherbiny, F. Morsy, M. Samir, O.A. Fouad, "Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment", *Applied Nanoscience* **4** (2014) 305-313.
- [141] M.N. Iliev, V.G. Hadjiev, A.P. Litvinchuk, "Raman and infrared spectra of brookite (TiO₂): Experiment and theory", *Vibrational Spectroscopy* **64** (2013) 148-152.
- [142] B.C. Viana, O.P. Ferreira, A.G.S. Filho, A.A. Hidalgo, J.M. Filho, O.L. Alves, "Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study", *Vibrational Spectroscopy* **55** (2011) 183-187.
- [143] S. Papp, L. Korosi, V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, I. Dekany, "The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms", *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 1614-1619.
- [144] R.A. Zarate, S. Fuentes, A.L. Cabrera, V.M. Feunzalida, "Structural characterization of single crystals of sodium titanate nanowires prepared by hydrothermal process", *Journal of Crystal Growth* **310** (2008) 3630-3637.
- [145] H. Liu, D. Yang, Z. Zheng, H. Ke, E. Waclawik, H. Zhu, R.L. Frost, "A Raman spectroscopy and TEM study on the structural evolution of Na₂Ti₃O₇ during the transition to Na₂Ti₆O₁₃", *Journal of Raman Spectroscopy* **41** (2010) 1331-1337.
- [146] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing", *Advanced Materials* **11** (1999) 1307-1311.
- [147] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of The American Chemical Society* **60** (1938) 309.

- [148] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pemicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry* **66** (1994) 1739-1758.
- [149] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", *Academic Press*, London (1982) 126.
- [150] M.M. Dubinin, "Physical adsorption of gases and vapours in microspores", *Progress in Surface and Membrane Science* **9** (1975) 1-70.
- [151] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *Journal of American Chemical Society* **73** (1951) 373.
- [152] M.J. Lopez-Munoz, A. Revilla, "Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As (III) in aqueous suspensions", *Catalysis Today* **240** (2015) 138-145.
- [153] H. Sun, S. Liu, S. Liu, S. Wang, "A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO₂ and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue", *Applied Catalysis B: Environmental* **146** (2014) 162-168.
- [154] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, "TiO₂-Graphene Nanocomposite for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂-Graphene Truly Different from Other TiO₂-Carbon Composite Materials?", *ACS NANO* **4** (2010) 7303-7314.
- [155] Q. Tay, Z. Chen, "Effective charge separation towards enhanced photocatalytic activity via compositing reduced graphene oxide with two-phase anatase/brookite TiO₂?", *International journal of Hydrogen Energy* **41** (2016) 10590-10597.
- [156] Y. Xie, S.H. Heo, S.H. Yoo, "Synthesis and Photocatalytic activity of Anatase TiO₂ Nanoparticles-coated Carbon Nanotubes", *Nanoscale Research Letters* **5** (2010) 603-607.
- [157] E.P. Meagher, G.A. Lager, "Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature", *Canadian Mineralogist* **17** (1979) 77-85.
- [158] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, "Refinement of the structure of anatase at several temperatures", *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **136** (1972) 273-281.
- [159] K. Li, J. Xiong, T. Chen, L. Yan, Y. Dai, D. Song, Y. Lv, Z. Zeng, "Preparation of graphene/TiO₂ composite by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation", *Journal of Hazardous Materials* **250-251** (2013) 19-28.
- [160] T. Su, Z. Liu, Y. Liang, Z. Qin, J. Liu, Y. Huang, "Preparation of PbYO composite photocatalysts for degradation of methyl orange under visible-light irradiation", *Catalysis Communications* **18** (2012) 93-97.

- [161] Y. Jiao, F. Chen, B. Zhao, H. Yung, J. Zhang, "Anatase grain loaded brookite nanoflower hybrid with superior photocatalytic activity for organic degradation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **402** (2012) 66-71.
- [162] Q. Tay, X. Liu, Y. Tang, Z. Jiang, T.C. Sum, Z. Chen, "Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures" *Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 14973-14982.
- [163] Z. Li, S. Cong, Y. Xu, "Brookite vs Anatase TiO₂ in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water", *ACS Catalysis* **4** (2014) 3273-3280.

БИБИОГРАФИЈА

Наташа Томић рођена је 20.02.1981. године у Београду, општина Савски Венац, Република Србија. Основну школу и гимназију (V београдска гимназија) природно-математичког смера похађала је у Београду.

Основне студије на Факултету за Физичку Хемију, Универзитет у Београду, Србија, уписала је 2001. године. У фебруару 2011. године дипломирала је са просечном оценом 9.60 и оценом 10 на дипломском испиту са темом “Примена (0,0) спектралне траке Свановог система за одређивање температуре гаса” код др. Мирослава Кузмановића, ванредног професора на Факултету за физичку хемију.

У марту 2011. године је уписала докторске студије на Факултету за Физичку Хемију, Универзитет у Београду, Србија. Од 1.09.2011. године запослена је у Центру за физику чврстог стања и нове материјале Института за физику Београд у Београду, као истраживач-приправник на пројекту ОН 171032 “Физика наноструктурних оксидних материјала и јако корелисаних система” које финансира Министарство за науку и технолошки развој. У марту 2014. године је изабрана у звање истраживач - сарадник.

Члан је Српског керамичког друштва. Од 2013. до 2015. године је учествовала на билатералном пројекту са Италијом - "Нове оксидне наноструктуре за пречишћавање воде", под руководством др Зоране Дохчевић - Митровић.

Током досадашњег рада Наташа Томић има 8 радова објављених у међународним часописима.

Научни радови у којима су публиковани резултати из докторске дисертације

Радови у врхунским међународним часописима

1. **Nataša M. Tomić**, Zorana D. Dohčević-Mitrović, Novica M. Paunović, Dušan Ž. Mijin, Nenad D. Radić, Boško V. Grbić, Sonja M. Aškrabić, Biljana M. Babić, and Danica V. Bajuk-Bogdanović, *Nanocrystalline CeO_{2-δ} as Effective Adsorbent of Azo Dyes*, *Langmuir* **30** (2014) 11582-11590.

2. **N. Tomić**, M. Grujić-Brojčin, N. Finčur, B. Abramović, B. Simović, J. Krstić, B. Matović, M. Šćepanović, *Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route*, *Materials Chemistry and Physics* **163** (2015) 518-528.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- 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, _____

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Потписани/а _____

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, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

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, _____

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.