

UNIVERZITET U BEOGRADU
FIZIČKI FAKULTET

NENAD B. TADIĆ

STRUKTURNA I OPTIČKA
KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA
NA BAZI TiO_2 I ZnO PRAHOVA DOBIJENIH
PLAZMENOM ELEKTROLITIČKOM
OKSIDACIJOM

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICS

NENAD B. TADIĆ

STRUCTURAL AND OPTICAL
CHARACTERIZATION OF PHOTOCATALYST
BASED ON TiO_2 I ZnO POWDERS FORMED
BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Mentor doktorske disertacije:

Prof. dr **Stevan Stojadinović**, vanredni profesor
Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Komisija za odbranu doktorske disertacije:

Prof. dr **Stevan Stojadinović**, vanredni profesor
Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Prof. dr **Ljubiša Zeković**, redovni profesor u penziji
Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Prof. dr **Rastko Vasilic**, vanredni profesor
Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

dr **Boško Grbić**, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za primenjenu fiziku i metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Neizmerno sam zahvalan svom mentoru prof. dr Stevanu Stojadinoviću na nesebičnoj pomoći i savetima tokom istraživanja. Njegova velika posvećenost i marljivost u svakodnevnom radu u velikoj meri su olakšali celokupnu izradu disertacije.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Rastku Vasiliću na korisnim diskusijama, savetima i podršci tokom rada. Takođe sam mu zahvalan na korisnim sugestijama u završnoj fazi izrade teze koje su značajno uticale na njen finalni oblik.

Dr Bošku Grbiću i dr Nenadu Radiću se zahvaljujem za prenesena znanja iz oblasti fotokatalize, urađenim merenjima fotokatalitičke aktivnosti i tumačenju dobijenih rezultata.

Kolegi Miloradu Radošu dugujem zahvalnost za uloženi veliki trud pri sakupljanju SEM–EDS podataka.

Dragim kolegama iz laboratorije prof. dr Ljubiši Zekoviću, prof. dr Ivanu Belči, prof. dr Bećku Kasalici, doc. dr Mirjani Sarvan, dr Mariji Petković Benazzouz i Zoranu Bokoru želim najtoplije da se zahvalim na pruženoj podršci, saradnji i druženju.

Zahvaljujem se svojoj porodici i prijateljima na razumevanju, podršci i strpljenju.

Nenad

Strukturna i optička karakterizacija fotokatalizatora na bazi TiO₂ i ZnO prahova dobijenih plazmenom elektrolitičkom oksidacijom

Rezime

Istraživanje koje je predstavljeno u ovoj doktorskoj disertaciji je fokusirano na razvoj fotokatalizatora dobijenih depozicijom prahova na metalne supstrate plazmenom elektrolitičkom oksidacijom (PEO). Ispitana je mogućnost imobilizacije fotokatalitički visoko aktivnih TiO₂ i ZnO čestica na supstrate aluminijuma i magnezijuma. Sintetisane su Al₂O₃/TiO₂, Al₂O₃/ZnO i MgO/ZnO strukture i određen je uticaj dopiranja volftamom na njihovu fotokatalitičku aktivnost. Dobijene strukture su detaljno ispitane skenirajućom elektronskom mikroskopijom, rentgenskom strukturnom analizom, difuzno refleksionom spektroskopijom, fotoelektronskom spektroskopijom X-zračenja, Ramanovom i fotoluminescentnom spektroskopijom.

Pokazano je da bez obzira na vrstu anode i sastav elektrolita proces plazmene elektrolitičke oksidacije karakteriše tipična zavisnost napona anodizacije od vremena. Njen oblik nedvosmisleno pokazuje da postoje dve različite etape procesa u kojima rastu slojevi različitih struktura. Za prvu su svojstveni barijerni, dok nakon druge etape nastaju porozni oksidni slojevi. Poroznost se javlja kao posledica razvoja mikropražnjenja koja su generisana dielektričnim probojima novonastalog oksidnog sloja.

Analizom morfologije dobijenih slojeva utvrđeno je da se njihove površine sastoje iz velikog broja kanala nastalih na mestima mikropražnjenja i regiona koji formira ohlađen istopljen materijal. Uticaj sastava anode i elektrolita na morfologiju sintetisanih slojeva je mali i ona je uglavnom određena vremenom trajanja procesa. Sa porastom vremena trajanja procesa, mikropražnjenja se uvećavaju pa se i dijametar nastalih kanala povećava. Takođe, debljina slojeva je određena vremenom trajanja procesa.

Mehanizam rasta slojeva je univerzalan i važi za veliki broj metala i elektrolita. Lokalno visoke temperature i pritisci dovode do topljenja supstrata i reakcije njegovih elemenata sa okolnim elementima elektrolita, čime nastaju slojevi koji sadrže obe komponente. Pri ovim ekstremnim uslovima i elektroneutralne čestice se mogu imobilisati na čvrste supstrate. Distribucija elemenata prisutnih u slojevima je prilično ravnomerna izuzimajući karakteristične regione mikrokanala i zrna na površini. Nezavisno od primenjenih

uslova procesa sadržaj elemenata koji se u sloj ugrađuju iz elektrolita raste sa produžetkom trajanja PEO procesa, odnosno rastom slojeva.

Rentgenskom strukturnom analizom određen je fazni sastav dobijenih slojeva. Visoke temperature karakteristične za proces čine slojeve delimično kristalizovanim. Trajanje PEO procesa, vrsta supstrata, hemijski sastav i koncentracija elektrolita presudno utiču na formiranje i transformaciju kristalnih faza.

Ramanovom spektroskopijom urađena je kvalitativna analiza slojeva dobijenih u elektrolitima sa ZnO česticama. Prisustvo E_2 traka ZnO je uočeno u svim Ramanovim spektrima i time je potvrđeno da se elektroneutralne čestice ZnO dodate elektrolitu ugrađuju u oksidne slojeve. Fotoelektronskom spektroskopijom X-zračenja određena su valentna stanja elemenata volframom dopiranih Al_2O_3/ZnO slojeva. Volfram u tankom površinskom sloju se nalazi u W^{6+} valentnom stanju.

Stopa rekombinacije naelektrisanja kod slojeva dobijenih u elektrolitima sa ZnO česticama određena je fotoluminescentnom spektroskopijom. Bez obzira na materijal supstrata glavni doprinos fotoluminescenciji daje ZnO. Fotoluminescentni maksimum ZnO u bliskoj UV oblasti potiče od rekombinacije parova naelektrisanja i ona se može proceniti poznavanjem njegovog inteziteta. Luminescencija Al_2O_3 potiče od F i F^+ centara i pokazuje da se $\alpha-Al_2O_3$ kristalna faza formira u kasnijim etapama procesa. Fotoluminescencija MgO potiče od kiseoničnih vakansija, odnosno F , F^+ i F_2^{2+} centara. Za slojeve dopirane volframom određena je optimalna koncentracija dopanta pri kojoj nastaje efikasno razdvajanje naelektrisanja odnosno najmanja rekombinacija.

Kao model polutanta u određivanju fotokatalitičke aktivnosti oksidnih slojeva korišćena je organska boja metil oranž. Sastav elektrolita i trajanje procesa određuju aktivnost slojeva. Produženim vremenom procesa fotokatalitička aktivnost raste kod svih dobijenih oksida. Kada su slojevi deponovani na supstrat magnezijuma značajan doprinos aktivnosti daje MgO. Pokazano je da je dopiranje volframom u malim koncentracijama izrazito povoljno sa stanovišta aktivnosti. Energijski položaji valentne i provodne zone WO_3 su odgovarajući u odnosu na položaje kod TiO_2 i ZnO. Pri tome je njegov energijski procep manji, pa su slojevi dopirani sa ciljem da se poboljša razdvajanje fotostvorenih naelektrisanja i proširi apsorpcioni spektar u vidljivu oblast. Ovim dopiranjem smanjena je rekombinacija naelektrisanja, dok efekat pomeranja apsorpcionog spektra prema vidljivom delu zbog niske koncentracije nije zapažen.

Ključne reči: plazmena elektrolitička oksidacija, fotokataliza, fotoluminescencija, TiO₂, ZnO.

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Primenjena fizika

UDK broj: 53.086:533.9...15 (043.3)

Structural and optical characterization of photocatalyst based on TiO₂ and ZnO powders formed by plasma electrolytic oxidation

Abstract

The research presented in this dissertation is focused on the development of photocatalysts obtained by the immobilization of powders on metallic substrates using plasma electrolytic oxidation. Photocatalytically active TiO₂ and ZnO nanoparticles are immobilized on aluminum and magnesium substrates. Obtained Al₂O₃/TiO₂, Al₂O₃/ZnO and MgO/ZnO structures are tested for photocatalytic activity with and without tungsten doping. All oxide coatings are characterized utilizing scanning electron microscopy, x-ray diffraction, diffuse reflection spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and photoluminescent spectroscopy.

It is shown that plasma electrolytic oxidation process is characterized by typical voltage–time response, regardless of the used anodic material and electrolyte composition. The shape of voltage–time response unambiguously suggests the presence of two distinct stages of this process, yielding different oxide structures. During the first stage of the process barrier oxide films are formed, while prolonged processing of such coatings results in the formation of porous oxide coatings in the second stage. Porosity appears as a consequence of microdischarging caused by dielectric breakdown of barrier oxide coating.

Morphology of obtained oxide coatings is characterized by a large number of channels related to microdischarging which are separated by regions formed by rapid cooling of molten material ejected from discharge channels. The influence of anode and electrolyte composition on the coating morphology is limited, suggesting that morphology mostly depends on processing time. Prolonged processing results in increasing diameter of microdischarge channels (i.e., increased surface area and roughness), as well as in thickening of oxide coatings.

Growth mechanism of obtained coatings is valid for a large number of metallic substrates and electrolytes. Locally induced high temperatures and pressures cause melting of the substrate, thus promoting chemical reactions of species present in substrate with those coming from electrolyte, which is confirmed by subsequent elemental analyses. Under such conditions even electroneutral species can be immobilized onto metallic substrates. Distribution of elements throughout the coatings (cross–sectional analyses) is rather uniform,

excluding regions inside of microdischarge channels and grains on the top surface of obtained coatings. The concentration of elements coming from the electrolyte increases with processing time (i.e., with coatings thickness), independent on processing conditions.

X-ray diffraction analyses reveal phase composition of formed oxide coatings. Occurrence of locally high temperatures inherent to this processing technique result in partial crystallization of oxide coatings, while processing time, substrate type, chemical composition and concentration of electrolyte playing an important role on the formation and transformation of crystal phases.

Raman spectroscopy of oxide coatings obtained in electrolytes containing ZnO nanoparticles served as a tool for qualitative analyses of obtained coatings. The presence of ZnO E₂ bands is observed in all Raman spectra, thus confirming the incorporation of ZnO particles from electrolyte into oxide coatings. X-ray photoelectron spectroscopy is used to probe the oxidation state of elements present in tungsten-doped Al₂O₃/ZnO coatings. Analyses show that W⁶⁺ is present only in thin surface layer of obtained coatings without incorporation into either Al₂O₃ or ZnO crystal lattice.

The recombination rate of photogenerated electrons and holes in oxide coatings obtained in electrolytes containing ZnO particles is determined by photoluminescence spectroscopy. Regardless of the substrate material, photoluminescent properties depend on the amount of ZnO incorporated into oxide coatings. Photoluminescent maximum of ZnO in near UV region is related to the rate recombination of photogenerated electrons and holes, which can be estimated from the intensity of this peak. Al₂O₃ luminescence is related to presence of *F* and *F*⁺ centers, suggesting the formation of crystalline alpha-Al₂O₃ phase in latter stage of the process. MgO luminescence is related to oxygen vacancies, i.e., *F* and *F*⁺ centers. For tungsten-doped coatings an estimate of the optimal dopant concentration is determined as a concentration for which the highest charge separation and/or lowest recombination rate is observed.

Organic dye methyl-orange is used as a model organic pollutant for measuring photocatalytic activity of formed coatings. Electrolyte composition and processing time are determining the photocatalytic activity of obtained oxide coatings. Prolonged processing time results in increased photoactivity for all samples. When magnesium alloys are used as substrates, photocatalytic activity of MgO plays an important role in overall photocatalytic activity. It is shown that tungsten doping considerably increases photoactivity of all coatings due to beneficial positioning of valence and conduction bands of WO₃ and TiO₂ or ZnO,

which is favorable for reducing the band gap of mixed semiconductive oxides and lowering of the recombination rate of photogenerated electron–hole pairs.

Key words: Plasma electrolytic oxidation, photocatalysis, photoluminescence, TiO₂, ZnO.

Scientific field: Physics

Research area: Applied physics

UDC number: 53.086:533.9...15 (043.3)

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. PLAZMENA ELEKTROLITIČKA OKSIDACIJA METALA	4
2.1 Anodna plazmena elektrolitička oksidacija metala – PEO	4
2.1.1 Mehanizam PEO procesa.....	4
2.1.2 Kritični napon PEO procesa.....	6
2.1.3 Formiranje, evolucija i analiza mikropražnjenja	8
2.1.4 Rast oksidnih slojeva tokom PEO procesa	14
2.1.5 Osobine i primena oksidnih slojeva dobijenih PEO procesom.....	15
2.2 Katodna plazmena elektrolitička oksidacija metala – CPEO	18
3. FOTOKATALIZA	21
3.1 Mehanizam fotokatalitičkog procesa	21
3.2 Poluprovodnici kao fotokatalizatori.....	23
3.2.1 Difuzija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja u poluprovodnicima	24
3.2.2 Rekombinacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja u poluprovodnicima	25
3.2.3 TiO ₂ i ZnO kao fotokatalizatori	27
3.2.4 Dopiranje fotokatalitičkih poluprovodnika.....	31
4. OPIS EKSPERIMENTA	34
4.1 Aparatura za sintezu uzoraka	34
4.2 Metode za karakterizaciju uzoraka	34
4.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija	35
4.2.2 Rentgenska strukturna analiza	36
4.2.3 Ramanova spektroskopija	38
4.2.4 Fotoelektronska spektroskopija X–zračenja	38
4.2.5 Fotoluminescencija	39

5. DOBIJENI REZULTATI I DISKUSIJA	41
5.1 Fotokatalizatori na bazi TiO ₂ praha dobijeni PEO procesom na aluminijumu.....	41
5.1.1 Sinteza i karakterizacija volframom dopiranih TiO ₂ fotokatalizatora	42
5.1.2 Zavisnost napona od vremena anodizacije aluminijuma	43
5.1.3 Morfologija, hemijski i fazni sastav volframom dopiranih TiO ₂ fotokatalizatora..	44
5.1.4 Fotokatalitička aktivnost volframom dopiranih TiO ₂ fotokatalizatora.....	51
5.2 Fotokatalizatori na bazi ZnO praha dobijeni PEO procesom na aluminijumu	54
5.2.1 Sinteza i karakterizacija ZnO fotokatalizatora.....	54
5.2.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav ZnO fotokatalizatora	55
5.2.3 Fotoluminescentne i fotokatalitičke osobine Al ₂ O ₃ /ZnO slojeva	62
5.3 Fotokatalizatori na bazi ZnO praha dopirani volframom	68
5.3.1 Sinteza, morfologija, hemijski i fazni sastav volframom dopiranih ZnO fotokatalizatora	68
5.3.2 Fotoluminescentne i fotokatalitičke osobine volframom dopiranih ZnO fotokatalizatora	74
5.4 Fotokatalizatori na bazi ZnO praha dobijeni PEO procesom na magnezijumovoj leguri AZ31	79
5.4.1 Sinteza, morfologija, hemijski i fazni sastav ZnO fotokatalizatora deponovanih na magnezijumovu leguru AZ31	79
5.4.2 Fotoluminescentne i fotokatalitičke osobine MgO/ZnO slojeva	87
5.5 Diskusija rezultata dobijenih ispitivanjem različitih oksidnih slojeva	92
6. ZAKLJUČAK	98
LITERATURA	100

1. UVOD

Ubrzan industrijski razvoj, uslovljen napredovanjem tehnologije, je obeležio poslednje decenije XX i početak XXI veka. Kao posledica ubrzanog razvoja, javila se potreba za materijalima specifičnih karakteristika i počelo se sa ulaganjem u razvoj metoda za poboljšanje osobina postojećih i dobijanje novih materijala. Pri tome se poseban akcenat stavlja na metode koje omogućavaju dobijanje specifičnih (funkcionalizovanih) slojeva na metalnim supstratima. Jedna od metoda za formiranje kompaktnih i funkcionalizovanih oksidnih slojeva na metalnim supstratima poznata je pod nazivom plazmena elektrolitička oksidacija (Plasma electrolytic oxidation – PEO) [1–5]. Ovom metodom mogu se dobiti relativno debeli (do 500 μm) i čvrsti (4 GPa do 23 GPa) kompaktni oksidni slojevi na: magnezijumu, aluminijumu, titanijumu, cinku, cirkonijumu i ostalim anodnim metalima i njihovim legurama [6–10]. Danas je PEO jedna od vodećih tehnologija koja se koristi za sintezu kompaktnih oksidnih slojeva. U literaturi se mogu pronaći i drugi nazivi za ovu tehnologiju, kao što su oksidacija u prisustvu mikropražnjenja (Microarc Oxidation, MAO) [11] ili anodna depozicija u prisustvu varničnih pražnjenja (Anodic Spark Deposition, ASD) [12].

PEO proces je zasnovan na naprednoj metodi anodizacije metala u elektrolitu. Za razliku od klasične anodizacije, karakteriše ga primena napona većih od kritične vrednosti, odnosno većih od probojnog napona. Ova kritična vrednost određena je sastavom elektrolita i materijalom od koga je napravljen metalni supstrat, odnosno anoda. Dostizanjem ove kritične vrednosti napona dolazi do razvoja mikropražnjenja koja su ravnomerno raspoređena po celoj površini anode i praćena karakterističnim svetlosnim i zvučnim efektima. Na mestima mikropražnjenja razvijaju se lokalno visoke temperature i pritisci koji dovode do formiranja oksidnih slojeva koji se sastoje od elemenata anode i elemenata elektrolita.

Sam PEO proces se može realizovati u jednosmernom, naizmeničnom i impulsnom režimu. Slojevi dobijeni u naizmeničnom i impulsnom režimu pokazuju određene prednosti u odnosu na jednosmerni režim, ali je za njihovu realizaciju neophodno koristiti izuzetno snažne izvore napona i struje.

PEO tehnologiju odlikuje univerzalnost i primenjiva je na velikom broju metala i njihovih legura. Takođe, moguće je koristiti veliki broj elektrolita različitog hemijskog sastava i koncentracije. Samim tim omogućeno je dobijanje velikog broja oksida različitih sastava i osobina. Dobijeni oksidni slojevi su: čvrsti, debeli, uniformni, izuzetno tvrdi i

otporni na habanje i koroziju. Njihova morfologija i hemijski sastav se mogu kontrolisati primenjenim parametrima procesa. Pojava visokih temperatura u mikropražnjenjima u toku oksidacije čini ove slojeve delimično ili potpuno kristalizovanim.

Elektroliti koji se najčešće koriste su vodeni rastvori H_3BO_3 [13], NaOH [14], Na_2SiO_3 [15], Na_3PO_4 [16], $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17] i $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [18]. Uopšteno, mogu se razlikovati dva različita mehanizma rasta oksidnih slojeva. U prvom mehanizmu slojevi rastu usled reakcije komponenata nastalih disocijacijom molekula elektrolita i istopljenog materijala anode. Kod drugog mehanizma do rasta dolazi, pored ovih reakcija, imobilizacijom čestica koje su dodate elektrolitu [19]. Ekstremni uslovi koji vladaju u okolini mikropražnjenja omogućavaju da se elektroneutralne čestice koje se nađu u blizini anode deponuju u novonastali oksidni sloj. To praktično stvara ogromne mogućnosti u pogledu kontrolisanja morfologije, hemijskog i faznog sastava dobijenih slojeva. Pokazano je da se deponovanjem čestica mogu poboljšati korozivne osobine slojeva [20], smanjiti njihova poroznost [21], kao i sintetisati slojevi za specifične primene [22].

Danas se PEO tehnologija intenzivno koristi za dobijanje tankoslojnih fotokatalizatora. Pored dobijanja tankoslojnih fotokatalizatora primenom PEO procesa u rastvorima soli, moguća je i sinteza ovih materijala uz dodavanje pogodnih prahova u elektrolit. U poslednje vreme, zbog sve većih problema vezanih za nedostatak vode zadovoljavajućeg kvaliteta usled visokog stepena zagađenja, intenzivno se razvijaju katalitičke metode za prečišćavanje otpadnih voda. Pri tome, fotokataliza je posebno zanimljiva jer se pogodnim izborom fotokatalizatora kao izvor energije neophodne u katalitičkom procesu može koristiti sunčevo zračenje. Sam fotokatalizator može biti u obliku praha ili u obliku tankog filma. PEO procesom se mogu dobiti fotokatalizatori u obliku tankog filma koji su pogodni za praktičnu primenu, jer se ne zahteva nikakva dodatna filtracija tretirane vode. Osim toga, tankoslojni fotokatalizatori dobijeni PEO procesom se dobro vezuju za podlogu, a pogodnim izborom elektrolita može se dobiti visoka fotokatalitička aktivnost u vidljivom delu spektra [23].

U ovoj doktorskoj disertaciji detaljno su ispitani fotokatalizatori dobijeni deponovanjem TiO_2 i ZnO prahova na Al i Mg supstrate PEO procesom. Dodatna modifikacija fotokatalizatora je izvršena dodavanjem volframskih soli u elektrolit u cilju dobijanja visoke fotokatalitičke aktivnosti u vidljivom delu spektra. Izvršena je optimizacija PEO procesa za proizvodnju fotokatalizatora na nov, komercijalno i ekološki prihvatljiv, način.

Sadržaj disertacije je podeljen u 6 poglavlja. U prvom su date uopštene uvodne napomene vezane za proces plazmene elektrolitičke oksidacije metala. Drugo poglavlje posvećeno je PEO procesu i pregledu dosadašnjih rezultata iz ove oblasti. Opisan je mehanizam rasta slojeva sa posebnim akcentom na slojeve nastale deponovanjem čestica praha. Detaljno je razmatran uticaj parametara procesa na osobine dobijenih slojeva. Takođe, u ovom poglavlju je ukratko predstavljena katodna plazmena elektrolitička oksidacija, relativno nova tehnologija površinske obrade metala. U trećem poglavlju date su teorijske osnove fotokatalize. Predstavljene su mogućnosti primene poluprovodnika kao fotokatalizatora sa osvrtom na TiO_2 i ZnO . Razmotren je uticaj dopiranja poluprovodničkih fotokatalizatora na njihovu apsorpciju svetlosti i rekombinaciju fotostvorenih naelektrisanja. U četvrtom poglavlju opisane su aparatura za sintezu uzoraka i korišćene metode karakterizacije. U petom poglavlju predstavljeni su rezultati ispitivanja dobijenih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ fotokatalizatora. Posebno je proučen uticaj parametara procesa na fotokatalitičke osobine dobijenih slojeva. Ispitan je uticaj dopiranja volframom na fotokatalitičku aktivnost slojeva. Fotoluminescentnim metodama je određen uticaj koncentracije dopanta na stopu rekombinacije parova naelektrisanja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva. Određena je optimalna koncentracija dopanta, koja odgovara maksimalnoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Takođe, u ovom delu dati su rezultati sinteze i detaljne karakterizacije MgO/ZnO fotokatalizatora. Detaljno je ispitana distribucija prisutnih elemenata u formiranim slojevima. Razmotren je uticaj nezavisnih sistema MgO i ZnO na ukupnu fotokatalitičku aktivnost. U poslednjem, šestom, poglavlju dat je pregled zaključaka do kojih se došlo analizom dobijenih rezultata, a potom i spisak korišćene literature.

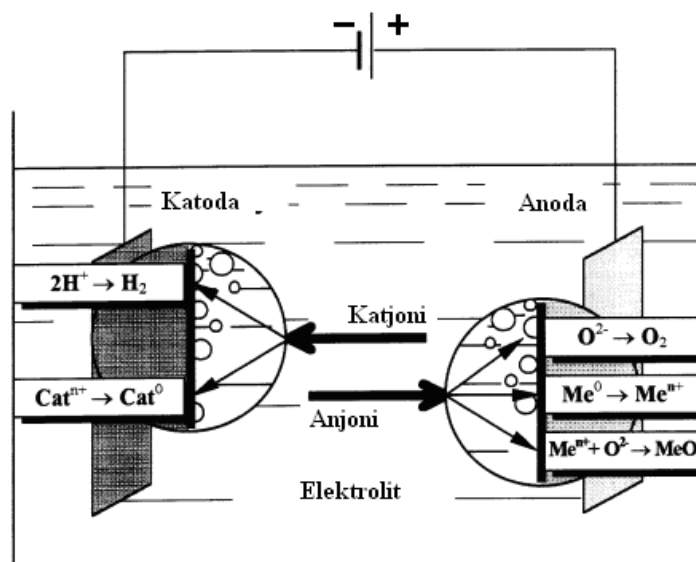
2. PLAZMENA ELEKTROLITIČKA OKSIDACIJA METALA

Proces plazmene elektrolitičke oksidacije je moguće realizovati u anodnom (PEO) i u katodnom režimu (CPEO). Za razliku od PEO procesa koji je poznat još od sredine prošlog veka CPEO je relativno nova tehnologija. Procesi se bitno razlikuju iako je njihova tehnička realizacija slična. PEO proces omogućava sintezu kompozitnih oksidnih slojeva, dok se CPEO uglavnom koristi za površinsko čišćenje metala.

2.1 Anodna plazmena elektrolitička oksidacija metala – PEO

2.1.1 Mehanizam PEO procesa

PEO proces se intenzivno istražuje dugi niz godina. Na samom početku ovog istraživanja, posebno je bio zanimljiv PEO proces aluminijuma. Yerokhin i saradnici su dali sveobuhvatnu studiju PEO procesa metala [24]. Proces se može predstaviti četvorofaznim sistemom koji čine: metal–dielektrični sloj–gas–elektrolit. U svakoj fazi se odvijaju fizički i hemijski procesi koji utiču na razvoj anodizacije.

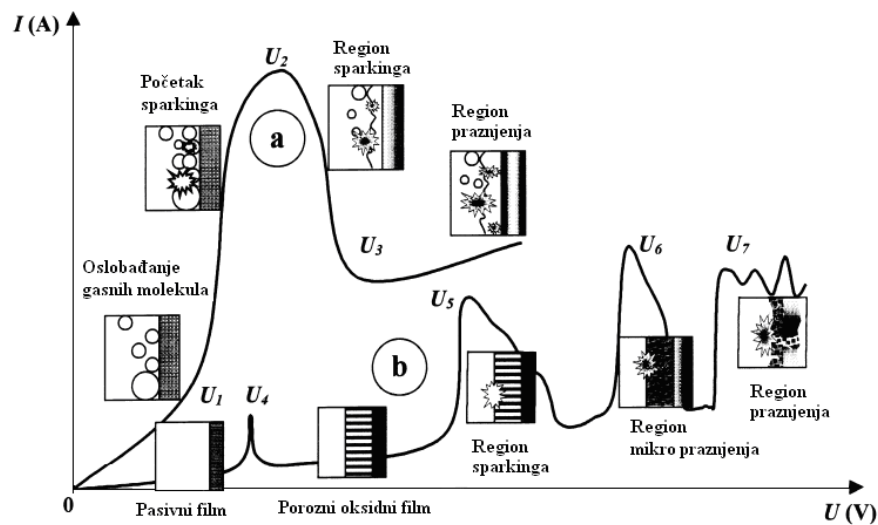


Slika 2.1.1. Elektrodatni procesi u toku anodizacije metala u vodenim rastvorima [24].

Oksidni sloj raste na granicama metal–oksid i oksid–elektrolit. U zavisnosti od hemijske aktivnosti elektrolita u odnosu na metal može doći i do rastvaranja metala u elektrolitu. PEO proces je celim tokom praćen intenzivnim izdvanjem gasa na elektrodama.

Na početku anodizacije napon linearno raste sa vremenom, što je praćeno rastom kompaktnog, barijernog oksidnog sloja, sve do kritične vrednosti napona. Daljim povećanjem napona klasična anodizacija prelazi u PEO proces. Tipična vrednost kritičnog napona je nekoliko stotina volti i zavisi prevashodno od izabranog metala i elektrolita. Dostizanje kritičnog napona je praćeno pojavom mikropražnjenja na površini metala.

Tipične strujno–naponske karakteristike PEO procesa aluminijuma u oblasti u neposrednoj blizini anode (a) i u dielektričnom sloju na površini anode (b) su date na slici 2.1.2 [24].



Slika 2.1.2. Strujno–naponska karakteristika PEO procesa: (a) u oblasti u neposrednoj blizini anode, (b) u dielektričnom sloju na površini anode [24].

U oblasti niskih napona oba sistema se ponašaju u skladu sa Omovim zakonom, odnosno, rast napona je direktno proporcionalan rastu gustine struje do napona U_1 u sistemu (a) i do napona U_4 u sistemu (b). U oblasti napona $U_1 - U_2$ dolazi do oscilacija u jačini struje i pojave galvanoluminescencije. Pojava gasnih molekula vodonika i kiseonika u sloju na površini anode ograničava dalji rast gustine struje. Izdvajanje gasnih molekula nije homogeno tako da postoje oblasti u kojima je anoda u direktnom kontaktu sa elektrolitom i u tim oblastima dolazi do daljeg povećanja jačine struje i lokalnog pregrevanja elektrolita. U oblasti napona U_2 dolazi do jonizacije usled visokih vrednosti električnog polja (10^6 V/m do 10^8 V/m). Za sam proces jonizacije je karakteristična pojava mikropražnjenja, uniformno raspoređenih po celoj površini anode. U oblasti napona $U_2 - U_3$ dolazi do pada gustine struje usled hidrodinamičke stabilizacije gasnog sloja.

U sistemu (b) formirani oksidni sloj se rastvara sve dok napon ne dostigne vrednost korozivnog potencijala materijala anode U_4 . U oblasti $U_4 - U_5$ dolazi do rasta poroznog oksidnog sloja sve do dostizanja kritične vrednosti jačine električnog polja koja dovodi do dielektričnog proboja i pojave mikropražnjenja (napon U_5). Pored sudarne jonizacije na višim naponima (U_6) značajna je i termalna jonizacija. Termalna jonizacija raste sve do oblasti $U_6 - U_7$ u kojoj je delom onemogućena zbog nagomilavanja negativnog naelektrisanja u oksidnom sloju. U ovoj oblasti javljaju se slaba kratko živeća mikropražnjenja koja su zaslužna za ugrađivanje elemenata elektrolita u oksidni sloj u toku njegovog rasta na potencijalima većim od U_7 .

2.1.2 Kritični napon PEO procesa

Tokom anodizacije glavni deo gustine struje J čini jonska komponenta J_i , koja je funkcija jačine električnog polja u sloju i temperature. Zavisnost $J_i = f(E, T)$ je dobro opisana Young–ovom jednačinom [25]:

$$J_i = A_i \exp\left(-\frac{B_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_i E - \beta_i E^2}{kT}\right) \quad (2.1.1)$$

gde su: A_i , B_i , α_i , β_i konstante koje zavise od materijala anode, a k je Bolcmanova konstanta.

Usled jakog električnog polja elektroni u provodnoj traci oksida se ubrzavaju sve dok ne steknu dovoljno energije za sekundarnu jonizaciju koja dovodi do formiranja elektronske lavine. Energija sekundarne jonizacije ε_m je razlika između srednje energije elektrona kada je u stanju da jonizuje atom i srednje energije elektrona koji nastaje u procesu jonizacije. Ova energija je u korelaciji sa energijskim procepom dielektrika i slabo zavisi od jačine električnog polja. Zbog lavinskog efekta elektronska komponenta gustine struje J_e zavisi od položaja u oksidnom filmu x i data je jednačinom:

$$J_e(x) = J_e(0) P \exp\left[\frac{eE}{\varepsilon_m} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x_r}\right)^{-1}\right] \quad (2.1.2)$$

gde su: $J_e(0)$ primarna gustina struje na granici elektrolit–oksid ($x = 0$), e elementarno naelektrisanje elektrona, x_r rekombinaciona dužina i P verovatnoća da ne dođe do fononskog rasejanja, odnosno verovatnoća da će ubrzan elektron stići do atoma koji jonizuje. Pri jakim električnim poljima verovatnoća P je približno jednaka jedinici. $J_e(0)$ je funkcija jačine

električnog polja E , temperature T , sastava elektrolita, materijala anode i provodljivosti elektrolita σ . Zavisnost $J_e(0)$ od jačine električnog polja i provodljivosti elektrolita je data relacijama:

$$J_e(0) = \alpha_e \exp(\beta_e \sqrt{E}) \quad (2.1.3)$$

$$J_e(0) = a_e \sigma^{b_e} \quad (2.1.4)$$

gde su: α_e , β_e , a_e i b_e konstante.

Na granici metal–oksid ($x = D$) jednačina (2.1.2) prelazi u:

$$J_e(D) = J_e(0) \exp\left(\frac{reED}{\varepsilon_m}\right) \quad (2.1.5)$$

gde je r rekombinaciona konstanta data sa $r = \frac{a_r}{a_r+1}$, a a_r koeficijent proporcionalnosti $x_r \approx a_r D$. Uzimajući u obzir da za kritičan probojni napon U_B važi relacija $U_B = ED_B$ relacija (2.1.5) se može transformisati u:

$$J_e(D_B) = J_e(0) \exp\left(\frac{re}{\varepsilon_m} U_B\right) \quad (2.1.6)$$

odnosno:

$$U_B = \frac{\varepsilon_m}{re} \ln \frac{J_e(D_B)}{J_e(0)}. \quad (2.1.7)$$

Probojni napon se manifestuje pojavom vidljivih mikropražnjenja, specifičnih zvučnih efekata i oscilacijom napona. Ovi efekti se pojavljuju istovremeno i svaki od njih može poslužiti kao indikacija probojnog napona.

Na vrednost probojnog napona utiče električna otpornost elektrolita ρ , hemijski sastav anode, jačina električnog polja E i temperatura T [25,26]. Zavisnost vrednosti kritičnog napona od električne otpornosti elektrolita se dobija iz relacija (2.1.4) i (2.1.7), i data je jednačinom:

$$U_B = a_B + b_B \log \rho \quad (2.1.8)$$

gde su: $a_B = \frac{\varepsilon_m}{re} \ln \frac{J_e(D_B)}{\alpha_e}$ i $b_B = \frac{2,3\varepsilon_m b_e}{re}$ konstante. Iz relacija (2.1.3) i (2.1.7) dobija se zavisnost vrednosti probojnog napona od jačine električnog polja:

$$U_B = \frac{\varepsilon_m}{re} \ln \frac{J_e(D_B)}{\alpha_e} - \frac{\varepsilon_m \beta_e}{re} \sqrt{E} \quad (2.1.9)$$

$$U_B = A_B - B_B \sqrt{E} \quad (2.1.10)$$

gde su: $A_B = \frac{\varepsilon_m}{re} \ln \frac{J_e(D_B)}{\alpha_e}$ i $B_B = \frac{\varepsilon_m \beta_e}{re}$ konstante. Jačina električnog polja se slabo menja sa promenom gustine struje tako da je probojni napon nezavisan od gustine struje.

Zavisnost vrednosti kritičnog napona od temperature data je jednačinom:

$$U_B \approx \alpha_B + \frac{\beta_B}{T}. \quad (2.1.11)$$

Električna otpornost elektrolita zavisi od temperature $\rho = f(T)$, pa je zavisnost probojnog napona U_B od temperature kompleksna.

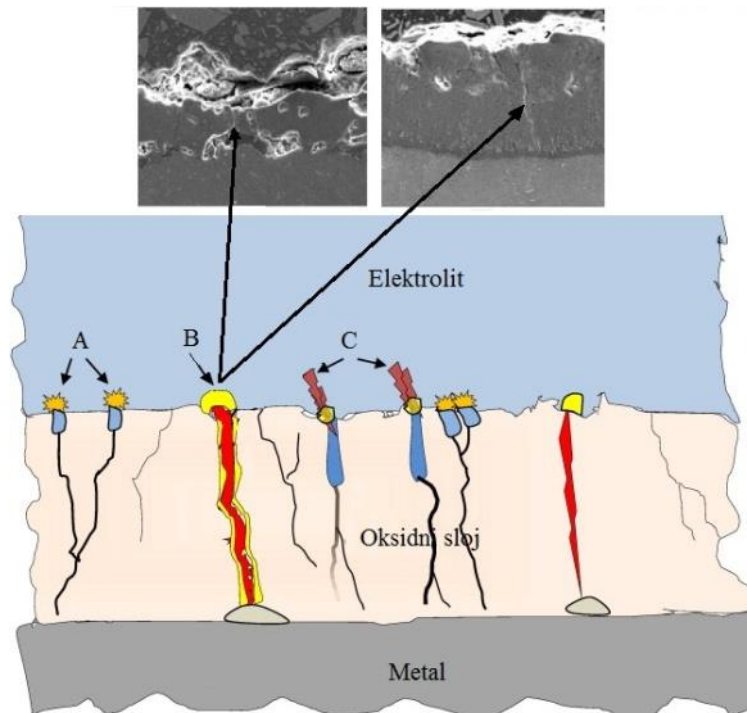
2.1.3 Formiranje, evolucija i analiza mikropražnjenja

Prema dosadašnjim modelima, mikropražnjenja nastaju ili na defektima u oksidnom sloju ili u gasnom mehuru u mikropori oksidnog sloja [27–30]. Formiranje gasnog mehura u mikropori i pojava mikropražnjenja je posledica dielektričnog proboga na dnu kanala.

Yerokhin i saradnici su predstavili model prema kojem je pojava mikropražnjenja posledica elektronske emisije u gasnoj fazi na granici elektrolit–oksid [27]. Ipak, bez obzira na postojanje gasne faze u blizini anode, slobodni elektroni se mogu pojaviti na granici oksid–elektrolit pod dejstvom jakog električnog polja. U tom slučaju, slobodni elektroni odmah stupaju u reakciju sa molekulima vode, formirajući gasne produkte (H_2 i O_2) i stvarajući uslove za stvaranje i održavanje mikropražnjenja.

Hussein i saradnici su predložili model prema kojem se razlikuju tri tipa pražnjenja u zavisnosti od mesta nastanka (slika 2.1.3) [31]. Prvi tip predstavlja pražnjenje na samoj granici oksid–elektrolit (tip A). Pored toga, moguće je pražnjenje na samoj granici metal–oksid (tip B), ili negde u kanalu (tip C). Od mesta nastanka i razvoja mikropražnjenja zavisi morfologija i mikrostruktura poprečnih preseka dobijenih oksidnih slojeva. Pražnjenja na

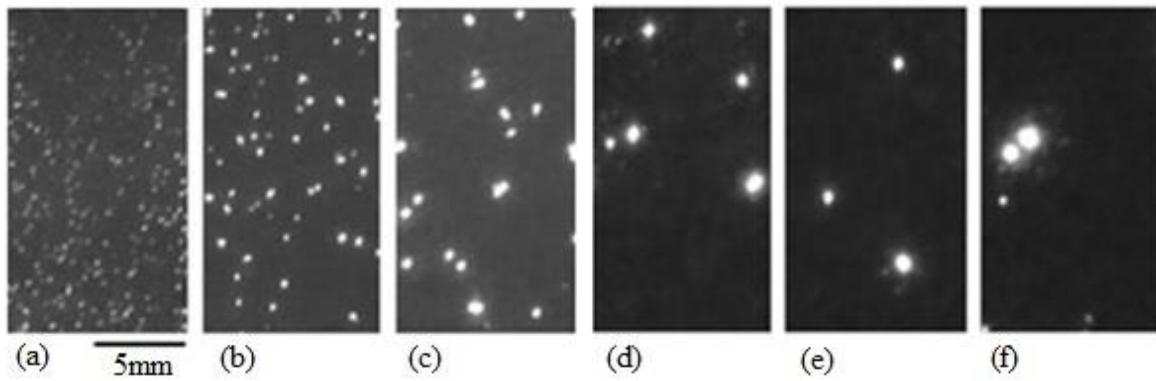
granici oksid–elektrolit ostavljaju površinu oksidnog sloja obogaćenu mikroporama. Velika poroznost oksidnih slojeva je posledica jakih mikropražnjenja koja se razvijaju u kasnijim etapama PEO procesa. Pražnjenja na granici metal–oksid stvaraju kanale u oksidnom sloju, dok su pražnjenja u samom kanalu vezana za defekte u oksidnom sloju.



Slika 2.1.3. Modeli mikropražnjenja prema mestu nastanka: pražnjenje na granici oksid–elektrolit (A), pražnjenje na granici metal–oksid (B), pražnjenje u kanalu u oksidnom sloju (C) [31].

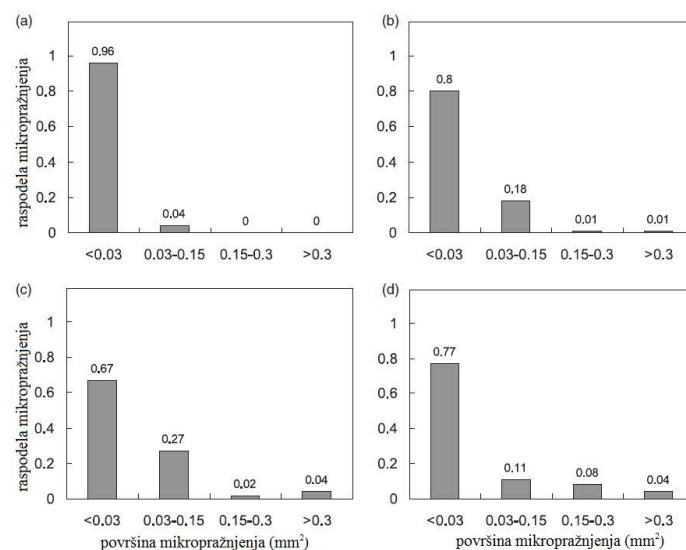
Praćenje razvoja mikropražnjenja je moguće snimanjem pojedinačnih događaja brzim kamerama u realnom vremenu. Tipično vreme ekspozicije ovakvih kamera je manje od vremena trajanja mikropražnjenja. Snimanjem u realnom vremenu se može proceniti vreme života pojedinačnih mikropražnjenja, veličina poprečnih preseka mikropražnjenja, njihova raspodela i gustina (slika 2.1.4) [18].

Arrabal i saradnici su praćenjem pojedinačnih mikropražnjenja u toku PEO procesa različitih legura magnezijuma procenili da je srednje vreme života mikropražnjenja od 0,5 ms do 1,1 ms [32]. Zaključili su da se u toku PEO procesa magnezijuma populacija dugoživećih pražnjenja povećava kako proces napreduje. Matykina i saradnici su sproveli slično istraživanje PEO procesa titanijuma i procenili da je srednje vreme života mikropražnjenja od 100 ms do 800 ms [33], dok su Long i saradnici procenili da je vreme života mikropražnjenja u toku PEO procesa aluminijuma od 10 μ s do 100 μ s [34].



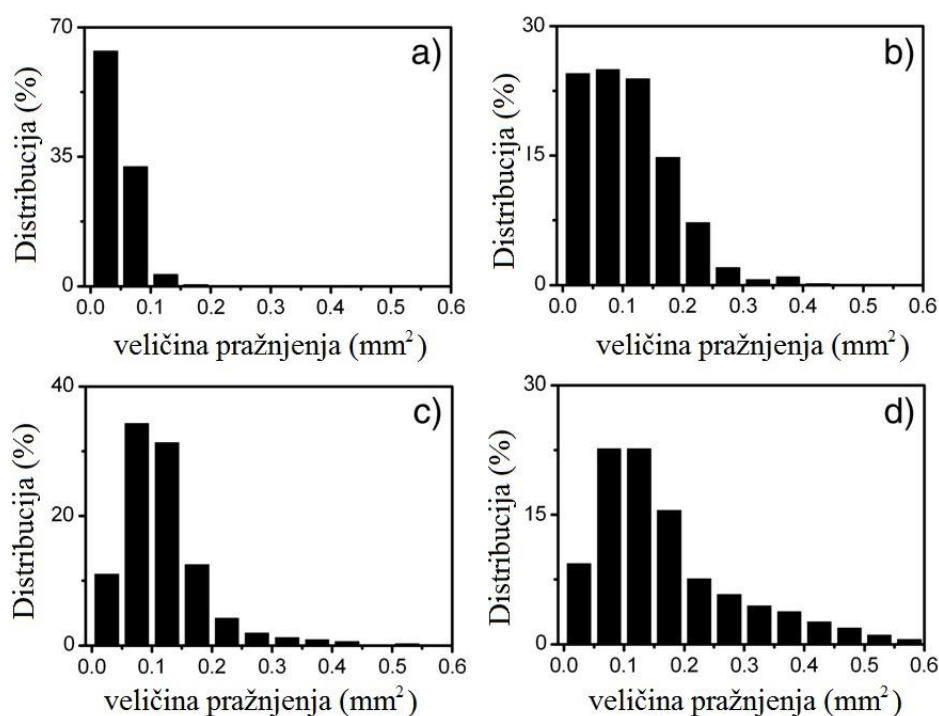
Slika 2.1.4. Pojava mikropražnjenja u različitim etapama PEO procesa aluminijuma: (a) 1,5 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 15 min, (e) 30 min, (f) 60 min [18].

Yerokhin i saradnici su procenili da se površine poprečnih preseka mikropražnjenja u toku PEO procesa aluminijuma kreću u opsegu od $0,02 \text{ mm}^2$ do $0,83 \text{ mm}^2$ i da su u toku čitavog procesa dominantna mala mikropražnjenja ($\sim 0,02 \text{ mm}^2$) [27], slika 2.1.5. Na samom početku procesa mala mikropražnjenja čine 96% svih mikropražnjenja, ali se njihov broj smanjuje kako proces napreduje i u finalnoj etapi procesa čine od 67% do 77% svih mikropražnjenja. Populacija srednjih mikropražnjenja na početku procesa je oko 4% i dostiže svoj maksimum 35 min nakon početka (27%) i u završnoj fazi opada na 11%. Procenat velikih mikropražnjenja u odnosu na ukupnu populaciju monotono raste kako proces odmiče i na samom kraju dostiže vrednost od 10% do 12%. Istovremeno, sa porastom veličine mikropražnjenja smanjuje se njihova površinska gustina ($3,24 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2} - 7,35 \cdot 10^5 \text{ m}^{-2}$) i procenat površine koji je prekriven mikropražnjenjima raste od 2,7 – 3,0% do 5,6 – 6,5%.



Slika 2.1.5. Dimenziona raspodela mikropražnjenja po površinama u različitim etapama PEO procesa aluminijuma: (a) 1 min, (b) 15 min, (c) 35 min, (d) 65 min [27].

Stojadinović i saradnici su detaljno ispitali razvoj mikropražnjenja u toku PEO procesa titanijuma [9]. U ranim etapama procesa pojavljuju se isključivo mala mikropražnjenja ($\sim 0,025 \text{ mm}^2$). Kako proces napreduje broj mikropražnjenja se smanjuje, a njihova veličina raste. Za razliku od malih mikropražnjenja koja su prisutna u toku celog PEO procesa, procenat srednjih mikropražnjenja ($0,1 \text{ mm}^2 - 0,3 \text{ mm}^2$) se postepeno povećava i dostiže svoj maksimum ($\sim 50\%$), 5 minuta nakon početka PEO procesa. Velika mikropražnjenja ($> 0,3 \text{ mm}^2$) se pojavljuju u kasnijim etapama PEO procesa, slika 2.1.6.



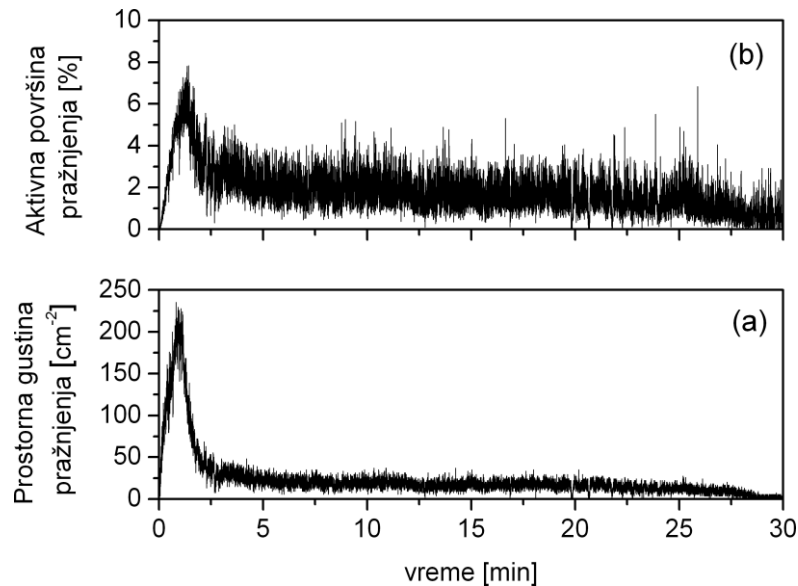
Slika 2.1.6. Dimenziona raspodela mikropražnjenja u različitim etapama PEO procesa titanijuma:
(a) 1 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min [9].

Gustina mikropražnjenja je maksimalna ($\sim 230 \text{ cm}^{-2}$) u ranoj fazi procesa ($\sim 1 \text{ min}$), potom opada i u narednim etapama procesa ima približno konstantnu vrednost ($\sim 30 \text{ cm}^{-2}$), slika 2.1.7(a). Površina je maksimalno prekrivena mikropražnjenjima ($\sim 8\%$) u ranoj fazi procesa ($\sim 1 \text{ min}$), slika 2.1.7(b).

Sa napredovanjem PEO procesa, nezavisno od materijala anode i sastava elektrolita, veličina mikropražnjenja se povećava dok se njihov broj smanjuje. To je potvrđeno na velikom broju metala i elektrolita, nezavisno od uslova anodizacije (gustina struje, temperatura i koncentracija elektrolita).

Pored snimanja u realnom vremenu do informacija o mikropražnjenjima se može doći praćenjem električnih parametara procesa [32,36], optičkom emisijom spektroskopijom

[35–50], kao i karakterizacijom slojeva nastalih usled samih mikropražnjenja [50,51]. Ispitivanjem električnih parametara procesa mogu se odrediti: snaga koja se oslobodi u toku mikropražnjenja, struja mikropražnjenja, kao i ukupno naelektrisanje koje se prenese i ukupna energija koja se utroši u toku procesa. Analizom optičkih emisionih spektara se može odrediti temperatura i elektronska gustina mikropražnjenja.



Slika 2.1.7. Razvoj mikropražnjenja u različitim etapama PEO procesa titanijuma: (a) prostorna gustina mikropražnjenja, (b) procenat oksidne površine prekrivene mikropražnjenjima [9].

Mikropražnjenja se stohastički pojavljuju u vremenu i kreću po anodi. Vremenska i prostorna nehomogenost mikropražnjenja otežava spektroskopsku analizu. Uopšteno, dobijeni emisioni spektri potiču od vremenski i prostorno integrisanog zračenja. Pri tome zračenje je slabog intenziteta i neohodno je dugo vreme integracije signala. Zbog toga se u analizi optičkih emisionih spektara uglavnom koriste spektrometri velike svetlosne moći, koji obično imaju malu spektralnu rezoluciju. Utvrđeno je da spektralne linije u optičkim emisionim spektrima mikropražnjenja potiču od elemenata prisutnih u supstratu ili elektrolitu. Kada se supstrat sastoji od elemenata sa relativno niskom tačkom topljenja (Al, Mg, Zn), odgovarajuće atomske i jonske linije se pojavljuju nezavisno od tipa elektrolita [37,40,50]. Sa druge strane, pojavljivanje spektralnih linija metala sa visokim tačkama topljenja (Ti, Ta, Zr, Nb) jako zavisi od elektrolita [35,39,44,48,49].

Vodonikove linije iz Balmerove serije H_{α} na 656,28 nm i H_{β} na 486,13 nm uvek se mogu detektovati u toku PEO procesa i Štarkova širenja ovih linija su korišćena za merenje elektronske gustine mikropražnjenja N_e [37,39,40,48–50]. Jovović i saradnici su pokazali da

je H_α linija intenzivna i samoapsorbovana u toku PEO procesa [39]. Iz tog razloga ova linija nije pogodna za merenje N_e . Analiza profila H_β linije u toku PEO različitih metala je pokazala da se profil ove linije može dobro fitovati samo ukoliko se koriste dva Lorencova profila pri čemu se dobijaju N_e oko $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $2,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Takođe, za merenje N_e korišćene su i jonske linije aluminijuma Al II na 704,2 nm i magnezijuma Mg II na 448,21 nm, i dobijene su visoke vrednosti N_e u opsegu $(1,2 - 1,6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [37,40].

Za merenja temperature elektrona mikropražnjenja T_e u toku PEO procesa korišćeni su relativni intenziteti spektralnih linija, pri čemu se pretpostavlja da je ova temperatura jednaka ekscitacionoj temperaturi vezanih elektrona. Primena ovog pristupa zasniva se na pretpostavci o lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži u toku PEO procesa [40]. Za merenje T_e tokom PEO procesa aluminijuma, neke istraživačke grupe su koristile odnos intenziteta dve linije aluminijuma, Al I na 396,2 nm i 309,1 nm, i dobijena je temperatura u opsegu od (4500 – 10000) K [28,31,47]. Takođe je korišćen odnos H_α i H_β linija i određena je T_e od 3480 K [38]. Ovi rezultati su diskutabilni. Prvo, H_α linija je samoapsorbovana, dok je H_β linija delimično preklopljena AlO trakom [40]. Drugo, na crvenoj strani Al I linije na 309,2 nm nalazi se Al I linija slabijeg intenziteta koja pripada istom multipletu, a takođe na ove linije utiče Štarkov i Doplerov efekat. Imajući ovo u vidu Jovović i saradnici su koristili kiseonične O II linije, koje su uvek prisutne u toku PEO procesa [40]. Ove linije su uglavnom slabijeg intenziteta, što može biti prednost posmatrano iz ugla samoapsorpcije. Dobijena T_e iz O II linija je oko 40000 K. Relativni intenzitet spektralnih linija je korišćen za merenje T_e i kod drugih metala i temperature oko 4000 K su dobijene iz Mg I linija [37], iz Zr I linija u opsegu $(7500 \pm 1000) \text{ K}$ [44], Ti I linija u opsegu $(3700 \pm 500) \text{ K}$ [48], Zn I linija u opsegu $(3600 \pm 300) \text{ K}$ [50].

Stojadinović i saradnici su procenu temperature mikropražnjenja u toku PEO procesa aluminijuma izvršili iz intenziteta vibracione trake $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ molekula AlO [41]. Mereni intenziteti u kombinaciji sa kvantno–hemijским proračunima omogućili su proračun relativne populacije vibracionih nivoa $B^2\Sigma^+$ elektronskog stanja, a odatle i procenu temperature mikropražnjenja. Procenjena temperatura mikropražnjenja je $(8000 \pm 2000) \text{ K}$. Slični rezultati su dobijeni iz intenziteta vibracione trake $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ molekula MgO u toku PEO procesa na magnezijumu, dok se analizom OH trake dolazi do znatno nižih vrednosti temperatura $(3500 \pm 500) \text{ K}$ [42].

2.1.4 Rast oksidnih slojeva tokom PEO procesa

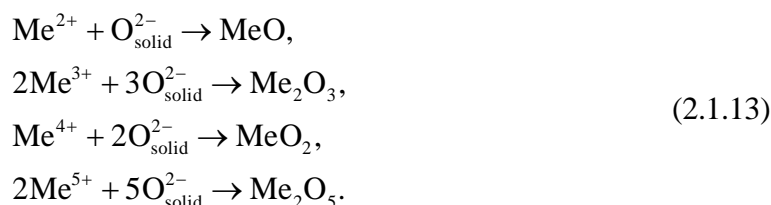
Kao što je rečeno, oksidni sloj raste na granicama metal–oksid i oksid–elektrolit. Pri tome rast slojeva je posledica niza fizičko–hemijskih, elektrohemijskih i termičkih procesa koji se odvijaju u toku PEO procesa. Generalno, mogu se razlikovati dva mehanizma rasta. U prvom mehanizmu slojevi rastu usled migracije jona prisutnih u elektrolitu i jona sa anode, dok se u drugom pored jona u sloj ugrađuju i elektroneutralne čestice dodate elektrolitu zbog razvoja visokih lokalnih temperatura i pritiska.

Jako električno polje ($\sim 10^7$ V/m) dovodi do razdvajanja jona nastalih sudarnom ili termalnom jonizacijom ili disocijacijom molekula elektrolita. Pozitivni joni odlaze u elektrolit, a negativni učestvuju u hemijskim reakcijama na površini anode zajedno sa jonima anode. Po završetku mikropražnjenja temperatura u kanalu mikropražnjenja naglo opada i na površini sloja ostaju zarobljene metastabilne faze kao i neutralne čestice koje su se našle u neposrednoj okolini.

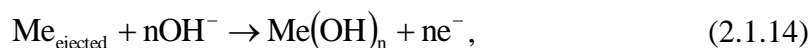
Glavne hemijske reakcije na granici metal–oksid su:



gde je $n = 2, 3, 4$ ili 5 ,

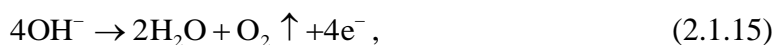


Takođe, direktno izbacivanje metala u elektrolit može se javiti kroz mikrokanale u toku dielektričnog proboja [52]:

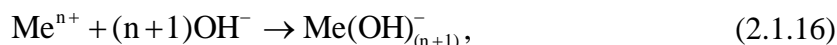


gde je $n = 2, 3, 4$ ili 5 .

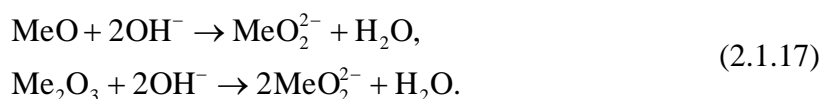
Glavne reakcije na granici oksid–elektrolit su izdvajanje kiseonika:



oksidacija izbačenog metala:



i hemijsko rastvaranje metalnih oksida izazvano nestabilnošću oksidnih slojeva:

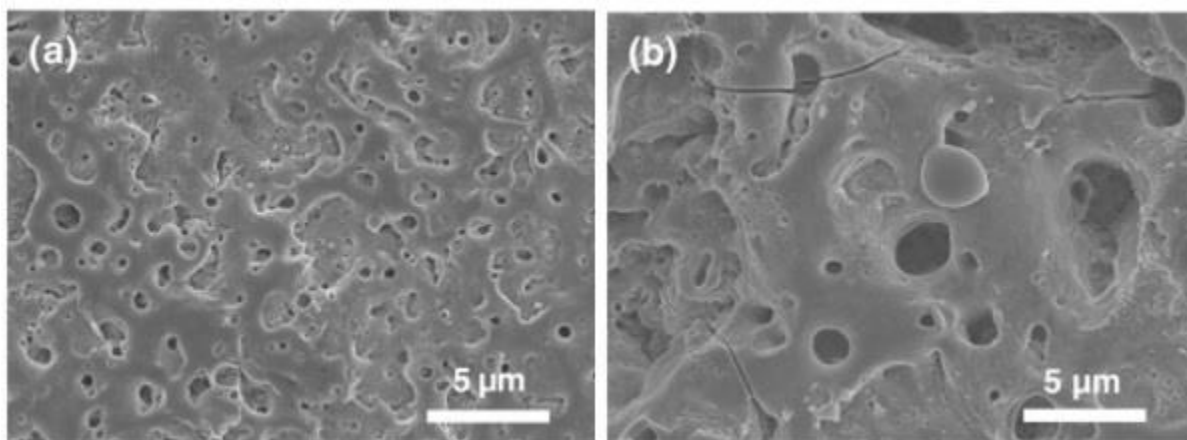


2.1.5 Osobine i primena oksidnih slojeva dobijenih PEO procesom

Plazma hemijske reakcije koje se odvijaju u toku PEO procesa mogu dovesti do formiranja raznih oksida na površini metala, usled kombinovanja anjonskih komponenata elektrolita sa jonima supstrata. U cilju povećanja čvrstoće, otpornosti na habanje i koroziju metalima koji se anodiziraju dodaju se različiti elementi iz elektrolita. Takođe, sintetišu se materijali specifičnih osobina pogodni za primenu u raznim granama industrije. Oksidni slojevi dobijeni PEO procesom metala se uveliko primenjuju u medicini, avio- i autoindustriji, vojnoj industriji, elektronicima itd. Dobijeni slojevi pokazuju i dobre fotokatalitičke osobine. Zato se u poslednje vreme intenzivno razvijaju i ispituju fotokatalizatori dobijeni PEO procesom.

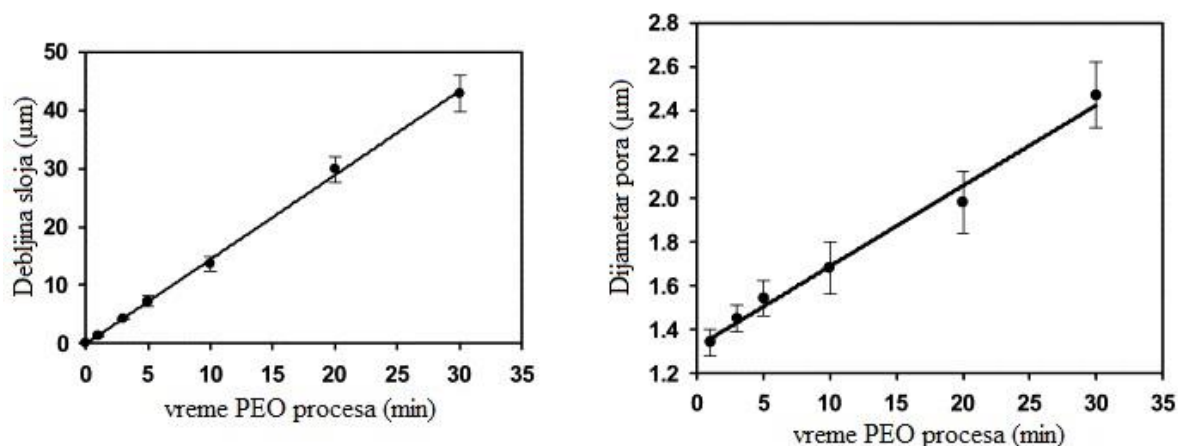
U toku PEO procesa formiraju se delimično kristalizovani slojevi pod dejstvom visokih temperatura koje se javljaju u toku anodizacije. Tako se slojevi dobijeni na aluminijumu uglavnom sastoje od α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃ kristalnih faza Al₂O₃ [17,18]. α -Al₂O₃ je termodinamički stabilna, dok je γ -Al₂O₃ metastabilna i na visokim temperaturama prelazi u α -Al₂O₃ [53]. Slojevi formirani na titanijumu se sastoje uglavnom od anatasa i rutila [48,54]. Površine su nakon PEO procesa prekrivene velikim brojem pora i pukotina koje su posledica mikropražnjenja (slika 2.1.8). Dimenzije pora su od nekoliko stotina nm do nekoliko μm i uglavnom su povezane sa vremenom trajanja procesa [55]. Na samom početku prečnik pora je mali i povećava se sa napretkom procesa. Istovremeno se broj pora odnosno njihova gustina smanjuje. Na ovakav razvoj pora utiče evolucija mikropražnjenja. Naime, mikropražnjenja se dešavaju na slabim mestima u oksidnom sloju, odnosno na mestima gde postoje strukturni defekti, jer je električni otpor tu najmanji. Kako sloj raste broj slabih mesta se smanjuje, a samim tim smanjuje se i broj mikropražnjenja i pora koje ostavljaju za sobom.

Gustina struje tokom procesa je konstantna pa se preostala mikropražnjenja povećavaju pri čemu raste prečnik pora, što se jasno vidi u morfologiji dobijenih slojeva.



Slika 2.1.8. Promena morfologije oksidnog sloja dobijenog PEO procesom Ti-6Al-4V legure u zavisnosti od vremena procesa: (a) 10 s, (b) 3 min [55].

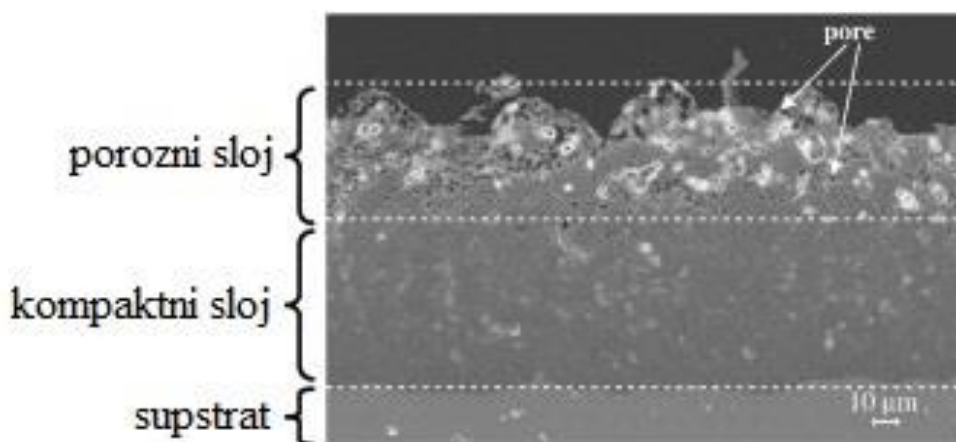
Prečnik pora i debljina oksidnog sloja rastu linearno sa vremenom anodizacije, slika 2.1.9 [56]. Brzina rasta izrazito zavisi od upotrebljenog metala i elektrolita. Kreće se od nekoliko desetina nm do nekoliko desetina μm po minutu. Debljina slojeva može dostići i nekoliko stotina μm .



Slika 2.1.9. Uticaj vremena anodizacije na: (a) debljinu oksidnog sloja, (b) prečnik mikropora [56].

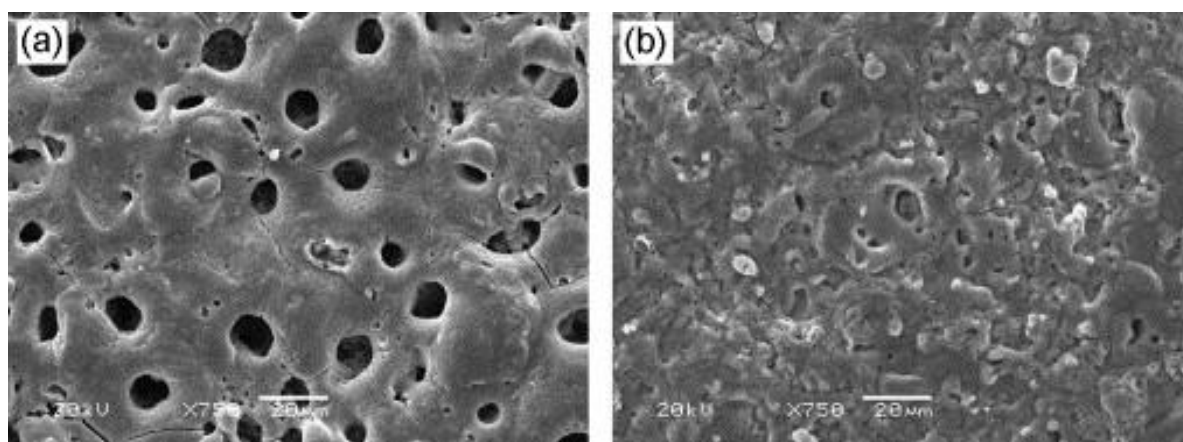
Uopšteno, svi oksidni slojevi dobijeni PEO procesom metala se sastoje iz dva dela [57], što se jasno vidi snimanjem poprečnih preseka, slika 2.1.10. Spoljašnji deo je porozni sloj, dok je unutrašnji deo sloja kompaktan i izuzetno je tvrd. Ova dva dela se mogu uočiti

kod svih slojeva dobijenih PEO procesom bez obzira na vrstu metala i elektrolit koji se koristi.



Slika 2.1.10. Poprečni presek oksidnog sloja dobijenog PEO procesom aluminijuma [57].

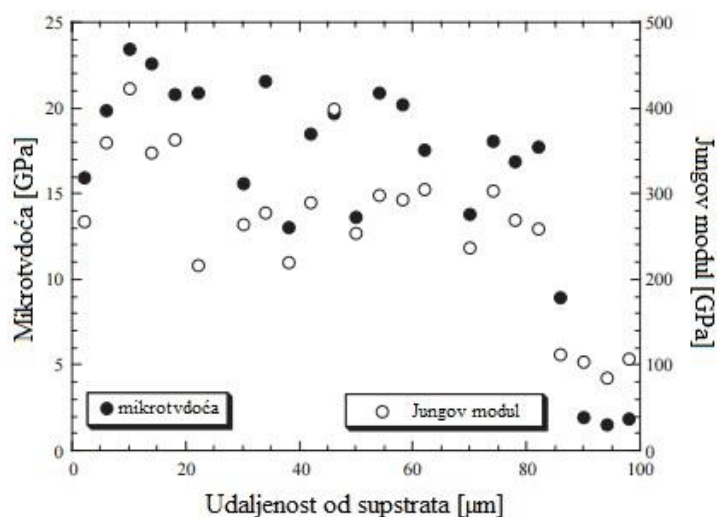
Poroznost oksidnih slojeva utiče na tvrdoću, otpornost na habanje i koroziju [58–61]. Slojevi sa manjom poroznošću generalno pokazuju bolje mehaničke karakteristike. Izvršeni su brojni pokušaji optimizacije električnih uslova u cilju dobijanja manje poroznosti oksidnih slojeva [62–64]. Primenjeni električni uslovi imaju uticaja na mikrostrukturu oksidnih slojeva. Međutim, teško je izbeći visoku poroznost oksidnih slojeva samom optimizacijom električnih parametara. Mnogo bolje rezultate daje promena sastava i koncentracije elektrolita [65,66]. Novija istraživanja su fokusirana na dodavanje čestica u elektrolite, pri čemu se može smanjiti poroznost oksidnih slojeva, kao i dobiti unapređena funkcionalnost slojeva [67].



Slika 2.1.11. Morfologija oksidnog sloja dobijenog PEO procesom magnezijuma u alkalnom elektrolitu: (a) bez, (b) sa dodatkom TiO_2 čestica [68].

Dodavanje čestica utiče na PEO proces promenom pH vrednosti, provodljivosti ili viskoziteta elektrolita. Inkorporacija čestica može biti reaktivna ili inertna. Kod inertne ugradnje veličina i oblik čestica se ne menjaju i one se mogu lako identifikovati u sloju. Druga mogućnost je reaktivna ili delimično reaktivna inkorporacija, pri čemu čestice trpe određene promene pod dejstvom visoke energije pražnjenja i reaguju sa elementima elektrolita i supstrata. Ovaj proces je složen i zavisi od brojnih faktora, kao što su: sastav supstrata i osnovnog elektrolita, veličina, koncentracija i zeta potencijal čestica.

Tvrdoća slojeva pre svega zavisi od njihovog faznog sastava i poroznosti. Pri tome poroznost slojeva kao što je već rečeno raste iduću ka površini, slika 2.1.10. Tipična vrednost mikrotvrdoće za oksidne slojeve dobijene PEO procesom aluminijuma je ~ 20 GPa, i naglo opada pri samoj površini u poroznom delu, slika 2.1.12 [69].



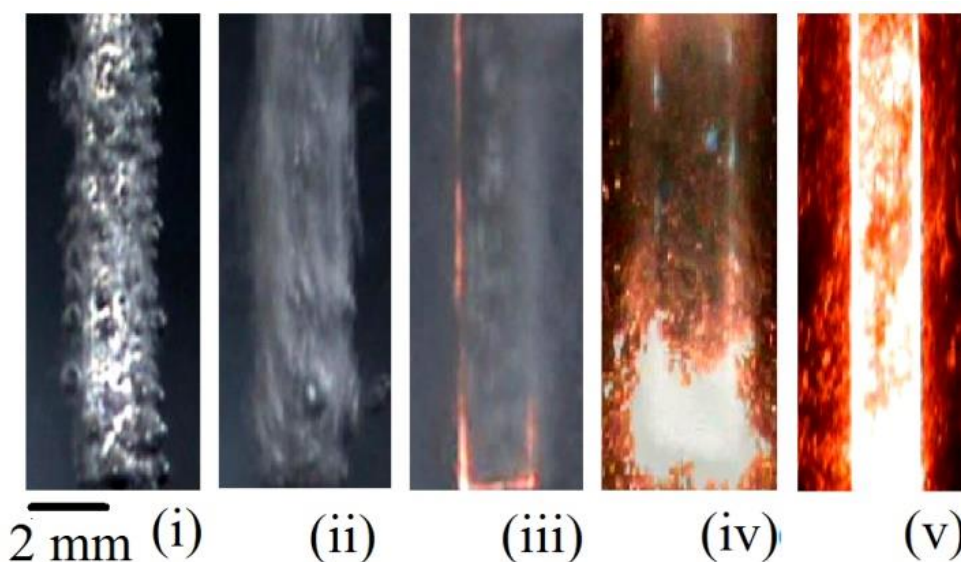
Slika 2.1.12. Zavisnost mikročvrstoće i Jungovog modula elastičnosti od debljine oksidnog sloja [69].

2.2 Katodna plazmena elektrolitička oksidacija metala – CPEO

CPEO je relativno nova tehnologija koja se koristi za povećanje tvrdoće i čišćenje površine metala i njihovih legura. Proces karakteriše neprekidno izdvajanje gasa koji formira gasni balon oko katode. Usled visokog napona između elektroda pozitivni joni iz elektrolita se koncentrišu u blizini katode, uglavnom na površini gasnog balona. Tako dolazi do nagomilovanja pozitivnog naelektrisanja u neposrednoj blizini katode, što rezultira razvojem lokalno izuzetno jakog električnog polja ($\sim 10^5$ V/m ili više). Gas koji se nalazi u balonu uz katodu se pod dejstvom ovog polja jonizuje i dolazi do razvoja mikropražnjenja neposredno uz katodu, slika 2.2.1. Mikropražnjenja se generišu na velikom broju mesta tako

da u naprednim fazama procesa prekrivaju celokupnu površinu supstrata. Tipično, njihov prečnik je 0,2 – 0,3 mm, a vreme trajanja ~ 30 ms. Ova mikropražnjenja poboljšavaju difuziju aktivnih vrsta iz elektrolita u supstrat. Slično kao i PEO, CPEO se može predstaviti četvorofaznim sistemom koga čine: metal, gas, elektrolit i plazma.

Dva fenomena se javljaju usled implozije gasnog balona. Prvo, pozitivni joni koncentrisani na površini balona su ubrzani direktno ka površini katode i formiraju jonsku lavinu. Kada balon implodira oslobađa se visoka energija zarobljena u gasu dovodeći do depozicije ovih ubrzanih jona na površinu supstrata. Kao što je već rečeno, proces se ponavlja na velikom broju mesta i dovodi do formiranja sloja koji se sastoji od elemenata supstrata i jona elektrolita. Drugo, visoke temperature u plazmi mogu dovesti do lokalizovanog topljenja površinskog sloja na katodi. Nakon implozije balona ovaj istopljeni materijal ostaje u elektrolitu, što dovodi do jedinstvene mikrostrukture na površini supstrata. Organske nečistoće (maziva, masti itd.) prisutne na površini metala se jako brzo tope pod dejstvom visokih temperatura. Takođe oksidni sloj sa površine katode se uklanja, delom pod dejstvom mehaničke energije nakon implozije gasnog balona, a delom hemijskom redukcijom kiseonika sa vodonikom koji je prisutan u plazmi u gasnom balonu.



Slika 2.2.1. Snimak površine katode molibdena u toku CPEO procesa za različite primenjene napone:

(i) 5 V, (ii) 30 V, (iii) 100 V, (iv) 115 V, (v) 160 V [70].

CPEO se obično koristi za ugradnju bora, ugljenika i azota ili bora i ugljenika u čelik u cilju povećanja njegove tvrdoće i otpornosti na habanje [71–73]. Osim toga CPEO je

pogodna tehnika za čišćenje metalnih površina [74–76]. Za realizaciju procesa koriste se bezopasni vodeni rastvori, pa je čišćenje ekološki bezbedno.

U literaturi se može naći jako malo podataka koji opisuju CPEO proces. Stojadinović i saradnici su okarakterisali CPEO proces na molibdenu, volframu i nekim refraktorskim metalima optičkom emisionom spektroskopijom [70,77,78]. Elektronske temperature mikropražnjenja T_e u toku CPEO procesa su procenjene na oko 15000 K za molibden, odnosno 10000 K za volfram. Za procenu elektronske gustine N_e korišćena je vodonikova H_β linija. U slučaju molibdena H_β linija je fitovana sa jednim Lorencovim profilom i izračunata je N_e je oko $1,4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$. U slučaju volframa H_β linija je fitovana sa dva Lorencova profila i izračunate su N_e oko $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ i $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ove dve vrednosti N_e potiču od različitih zona mikropražnjenja. Viša vrednost N_e potiče od mikropražnjenja sa same katode, dok niža vrednost N_e potiče od mikropražnjenja koja su udaljena od katode. Za procenu N_e refraktorskih metala korišćene su natrijumove linije Na I na 568,64 nm i 615,86 nm [77]. Procenjene elektronske gustine su $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, $(0,5 - 1) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $(1,5 - 2,8) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Različite N_e odgovaraju različitim zonama mikropražnjenja. Idući od katode kroz gasni balon mikropražnjenja se šire i na granici sa elektrolitom se gase.

3. FOTOKATALIZA

Za potrebe prečišćavanja zagađenih voda razvijeni su brojni fizičko–hemijski i biološki procesi kojima se vrši dekompozicija organskih zagađujućih supstanci. Najviše korišćeni procesi su apsorpcija na aktivnom uglju i ultrafiltracija. Međutim, usled složenosti polutanata, ovi tretmani često ne daju zadovoljavajuće rezultate u prečišćavanju otpadnih voda. Takođe, pri nekim biološkim i hemijskim tretmanima mogu nastati produkti koji su i sami zagađivači. Osim toga, ove metode ne razgrađuju već samo koncentrišu polutante u nekom drugom medijumu, pa je neophodna njihova dalja obrada. Najbolje rezultate u uklanjanju organskih polutanata daju oksidacioni i redukcionni procesi koji se intenzivno unapređuju u poslednje vreme. Ovi procesi su zasnovani na stvaranju aktivnih oksidacionih i redukcionnih vrsta koje dovode do degradacije organskih molekula. Krajnji produkti oksido–redukcije organskih jedinjenja su: voda, CO₂ i mineralne kiseline. Ovi produkti nisu štetni pa je tretman zagađene vode oksido–redukcionim vrstama ekološki prihvatljiv.

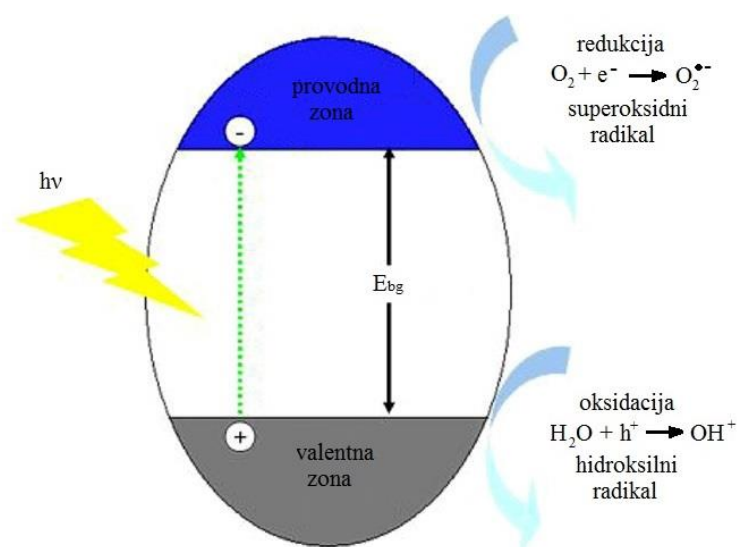
Sa stanovišta komercijalne primene od svih oksido–redukcionih procesa najpovoljnija je fotokataliza. Fotokataliza je promena u brzini hemijske reakcije ili njeno iniciranje pod dejstvom svetlosti. Pored svetlosti za fotokatalitički proces neohodan je fotokatalizator, odnosno supstanca koja može da se aktivira apsorbujući svetlost odgovarajuće talasne dužine i učestvuje u oksido–redukcionim procesima [79]. Pri tome svetlost predstavlja neophodan izvor energije. Prednost fotokatalize u odnosu na druge procese se ogleda u mogućnosti korišćenja sunčevog zračenja kao izvora energije neophodne za iniciranje oksidacije i redukcije molekula polutanata.

3.1 Mehanizam fotokatalitičkog procesa

Fotokatalitički proces se inicira ozračivanjem fotokatalizatora koji je najčešće neki poluprovodnik. Apsorpcijom fotona odgovarajuće energije, elektron iz valentne prelazi u provodnu traku poluprovodnika ostavljajući za sobom upražnjeno mesto, odnosno pozitivnu šupljinu [80]. Na taj način nastaju elektron–donorska odnosno redukciona mesta i elektron–akceptorska odnosno oksidaciona mesta. Da bi se stvorili uslovi za ekscitaciju poluprovodnika energija zračenja mora biti veća od energije zabranjene zone poluprovodnika (E_{bg}), odnosno, razlike energije dna provodne i vrha valentne trake. Stvaranje parova elektron–šupljina je opisano sledećom relacijom:



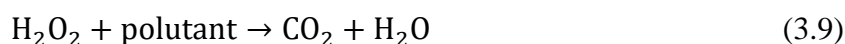
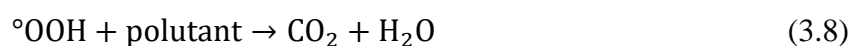
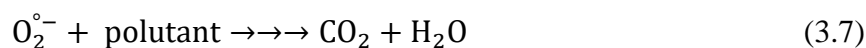
Na površini poluprovodnika ovi parovi naelektrisanja učestvuju u oksido–redukciji površinski adsorbovanih reaktanata. Usled oksido–redukcije na površini poluprovodnika postoji gradijent koncentracije reaktanata, što povećava njihovu difuziju iz ostatka rastvora ka aktivnoj površini. Ukoliko je na aktivnom centru adsorbovan reaktant on reaguje sa elektronom ili šupljinom, odnosno vrši se njegova oksidacija ili redukcija. Ako se na površini elektroni doniraju akceptorima elektrona dolazi do redukcije akceptora. U slučaju da se elektron donora preda šupljini dolazi do oksidacije donora. Da bi se fotokatalitički proces mogao nesmetano dalje odvijati neophodno je da se desorpcijom produkata reakcija oslobode aktivni centri za ponovnu adsorpciju novih reaktanata. Slično kao adsorpcija i desorpcija produkata reakcija sa površine je stimulirana gradijentom koncentracije.



Slika 3.1. Šematski prikaz fotokatalitičkog procesa na poluprovodničkoj čestici [81].

Reaktanti su obično površinski adsorbovani molekuli vode i kiseonika. U reakciji molekula vode sa površinskim šupljinama nastaju hidroksilni radikali ($^{\circ}\text{OH}$). Ovi radikali su veoma jaki oksidanti (oksidacionog potencijala 2,80 V) i lako mineralizuju većinu organskih polutanata [82]. Površinski adsorbovan kiseonik predstavlja akceptore elektrona i u njihovoj reakciji kreira se superoksidni anjon radikal ($\text{O}_2^{\circ-}$). U daljim reakcijama superoksidni anjon može da formira: hidroperoksidni radikal ($^{\circ}\text{OOH}$), vodonik peroksid (H_2O_2) ili hidroksilne radikale. Vodonik peroksid kao akceptor elektrona može da doprinese degradaciji polutanata

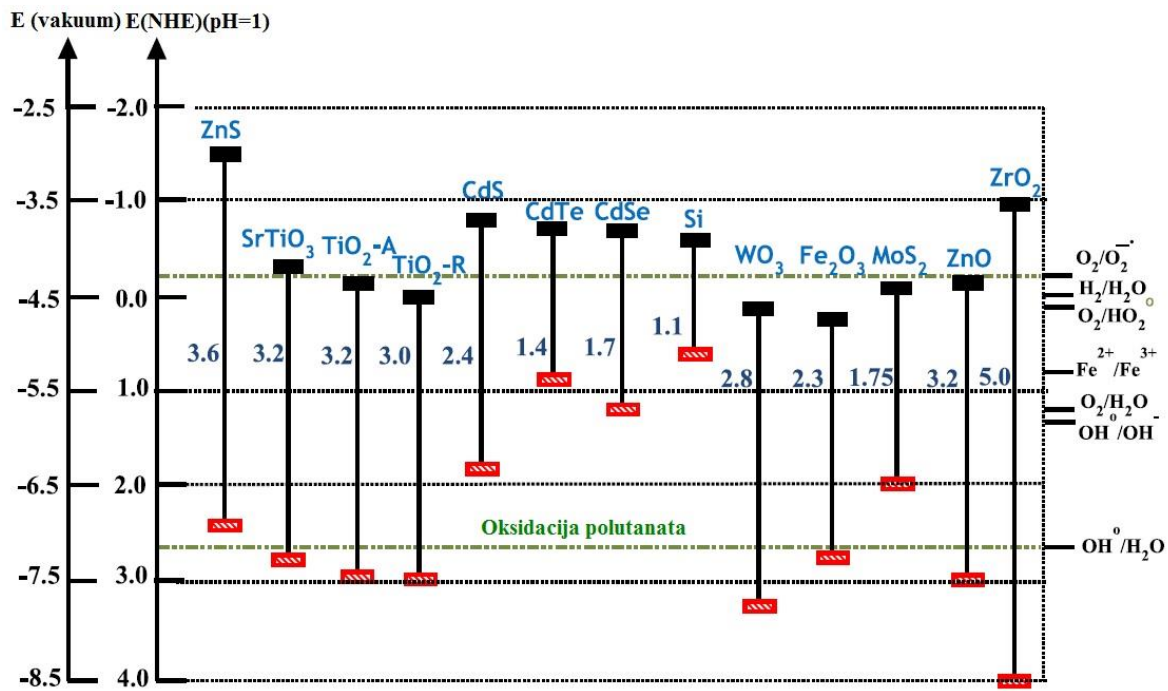
ili da bude direktan izvor hidroksilnih radikala [83]. Nastanak ovih radikala i mineralizacija polutanta se može opisati sledećim relacijama [81,84]:



3.2 Poluprovodnici kao fotokatalizatori

Fotokatalitičke performanse poluprovodnika definiše vrednost redoks potencijala njegove valentne i provodne trake. Da bi neki poluprovodnik bio dobar fotokatalizator neophodno je da su njegova provodna i valentna traka energijski pozicionirane tako da je gornja ivica valentine zone pozitivnija od oksidacionog potencijala hidroksilnog radikala ($E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet) = 2,8 \text{ V}$ u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu (NHE)), dok donja ivica provodne zone mora biti negativnija od redukcionog potencijala superoksidnog anjon radikala ($E^0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,28 \text{ V}$ u odnosu na NHE). Drugim rečima, neophodno je da su oksidacioni potencijal hidroksilnog radikala i redukcionni potencijal superoksidnog anjon radikala unutar energije zabranjene zone poluprovodnika [80]. Dobre fotokatalitičke osobine pokazuju TiO_2 , ZnO , MoO_3 , ZrO_2 , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SnO_2 , SrTiO_3 , ZnS , CdS , CdSe , WS_2 , MoS_2 [85–90].

Za fotokatalitičku aktivnost od izuzetne važnosti je broj fotostvorenih elektrona i šupljina. Pri tome stvorena naelektrisanja mogu biti beskorisno izgubljena u procesu rekombinacije ili zarobljena u kvazi–stacionarnim stanjima na strukturnim defektima na površini ili u zapremini poluprovodnika. Osim toga oni mogu difundovati na površinu poluprovodnika gde učestvuju u oksido–redukcionim procesima.



Slika 3.2. Energija zabranjene zone i pozicije vrha valentne i dna provodne zone različitih poluprovodnika [80].

3.2.1 Difuzija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja u poluprovodnicima

Kao što je već rečeno, fotokatalitička aktivnost zavisi od difuzije fotostvorenih naelektrisanja jer ona određuje njihov broj na površini poluprovodnika. Usled neravnomerne apsorpcije svetlosti javlja se gradijent koncentracije naelektrisanja unutar poluprovodnika. Ovaj gradijent inicira unutrašnje električno polje koje dovodi do difuzije nosilaca naelektrisanja. Pored unutrašnjeg električnog polja, na difuziju utiče i spoljašnje električno polje, ukoliko ono postoji. Gustina struje nosilaca naelektrisanja j nastala pod dejstvom električnog polja jačine E je data relacijom:

$$j = \sigma E \quad (3.10)$$

gde je σ provodljivost povezana sa pokretljivošću nosilaca naelektrisanja μ sa:

$$\sigma = e\mu n \quad (3.11)$$

gde su e elementarno naelektrisanje elektrona, a n koncentracija nosilaca naelektrisanja. Pokretljivost μ zavisi od efektivne mase elektrona m^* i srednjeg vremena τ između dva sudara:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (3.12)$$

Veza između koeficijenta difuzije D i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja je data Ajnštajnovom relacijom:

$$\mu = \frac{e}{kT} D \quad (3.13)$$

gde je k Bolcmanova konstanta, a T apsolutna temperatura.

Pokretljivost nosilaca naelektrisanja je važna karakteristika poluprovodnika. Efektivna masa elektrona m^* zavisi od elektronske strukture poluprovodnika i pokretljivost nosilaca naelektrisanja je različita za različite poluprovodnike. Pokretljivost nosilaca naelektrisanja se smanjuje povećanjem energije zabranjene zone poluprovodnika. Osim toga, pokretljivost je funkcija temperature (relacija 3.13). Povećanjem temperature smanjuje se pokretljivost usled izraženijeg fononskog rasejanja.

Rast pokretljivosti nosilaca elektrona povećava difuziju fotostvorenih nosilaca naelektrisanja na površinu poluprovodnika. Samim tim povećan je broj aktivnih oksido–redukcionih centara na površini odnosno povećava se fotokatalitička aktivnost.

3.2.2 Rekombinacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja u poluprovodnicima

Rekombinacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja je nepovoljan proces i predstavlja glavno ograničenje rasta fotokatalitičke aktivnosti poluprovodnika [91]. Ona može biti radijativna praćena emisijom fotona ili neradijativna uz oslobađanje toplote [82]:

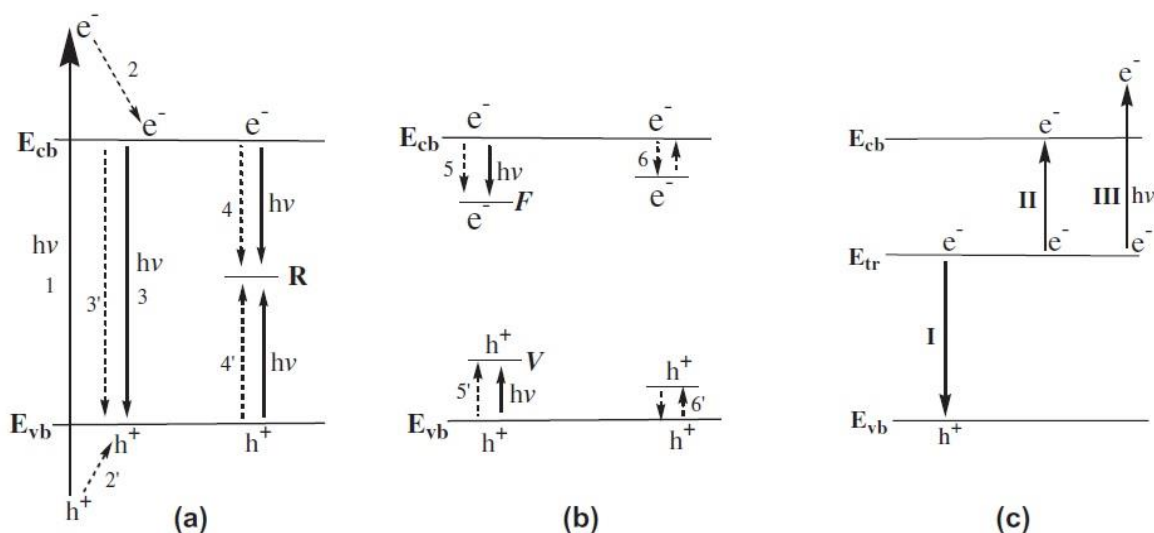


gde N predstavlja neutral, a E izgubljenu energiju emisijom fotona ili oslobađanjem toplote. Do rekombinacije može doći direktnim procesom prelaska elektrona iz provodne u valentnu

traku ili indirektno na strukturnim defektima u kristalnoj rešetki. Strukturni defekti su F i V centri i oni predstavljaju rekombinacione centre. F centri su kiseonične vakansije (F^{2+} centar je kiseonična vakansija, F^+ centar je kiseonična vakansija sa jednim elektronom, F centar je kiseonična vakansija sa dva elektrona). V centri predstavljaju katjonske vakansije (V^- centar je katjonska vakansija sa jednom šupljinom, V^0 centar je katjonska vakansija sa dve šupljine). Broj kvazi-stacionarnih naelektrisanja zavisi od koncentracije i raspodele rekombinacionih centara. Ukoliko površinski defekti sadrže naelektrisanja (bilo elektrone bilo šupljine) oni se ponašaju kao fotokatalitički aktivni centri [79].

Na slici 3.3 dat je šematski prikaz stvaranja i rekombinacije naelektrisanja i uticaj svih procesa na njihovu stacionarnu koncentraciju [79]. Na slici 3.3(a) proces 1 označava razdvajanje naelektrisanja apsorpcijom fotona. Usled uspostavljanja termalne ravnoteže u veoma brzom procesu ($\sim 10^{-10}$ s) elektron zauzima dno provodne, a šupljina vrh valentne zone (proces 2 i 2'). Proces 3 i 3' predstavljaju radijativnu i neradijativnu direktnu rekombinaciju. Za idealne poluprovodnike bez strukturnih defekata mogući su samo procesi stvaranja i direktne rekombinacije. Rekombinacija se uglavnom dešava na rekombinacionim centrima (proces 4 i 4'), jer je verovatnoća direktne rekombinacije mala. Stoga postojanje strukturnih defekata višestruko povećava stopu rekombinacije. Na slici 3.3(b) prikazani su rekombinacioni centri. Pored F i V centara postoje takozvani plitki ili termalni rekombinacioni centri. Plitki centri predstavljaju centre blizu energijskih nivoa vrha valentne i dna provodne trake. Proces 5 i 5' predstavljaju lokalizaciju nosilaca naelektrisanja na F i V centrima, respektivno. Proces 6 i 6' predstavljaju lokalizaciju nosilaca naelektrisanja na plitkim centrima. Sa stanovišta fotokatalitičke aktivnosti bitna je razlika između plitkih i dubokih centara. Tipično duboki centri predstavljaju rekombinacione centre, dok plitki mogu biti povoljni ukoliko je energijska udaljenost od ivica valentne i provodne zone uporediva sa kT . Termalnom emisijom naelektrisanja se mogu osloboditi sa ovih centara. Generalno, za naelektrisanja lokalizovana na rekombinacionim centrima moguće su tri putanje, slika 3.3(c). Prvo naelektrisanja se mogu rekombinovati, proces I na slici 3.3(c). Proces 2 i 3 predstavljaju termalno i fotoapsorpciono oslobađanje naelektrisanja sa rekombinacionih centara.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je uticaj strukturnih defekata na fotokatalitičku aktivnost složen. Neosporno je da njihovo postojanje favorizuje rekombinaciju svetlošću stvorenih parova naelektrisanja. Sa druge strane, plitki centri olakšavaju fononsku i fotonsku jonizaciju poluprovodnika.



Slika 3.3. Šematski prikaz stvaranja i rekombinacije fotostvorenih parova naelektrisanja: (a) Stvaranje nosilaca naelektrisanja i njihova direktna i indirektna rekombinacija, (b) Lokalizacija naelektrisanja na rekombinacionim centrima, (c) Rekombinacija naelektrisanja lokalizovanih na rekombinacionim centrima (I), termalna jonizacija (II) i fotojonizacija (III) [79].

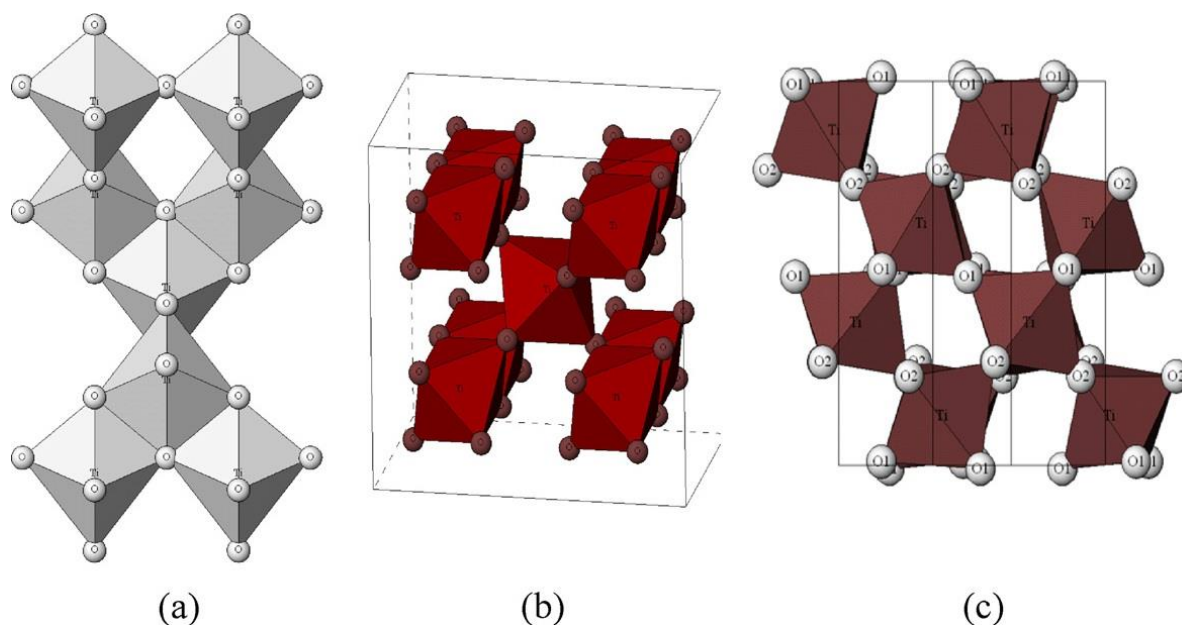
3.2.3 TiO_2 i ZnO kao fotokatalizatori

Poluprovodnici su dobri fotokatalizatori zbog svoje elektronske strukture koju odlikuje popunjena valentna i prazna provodna traka, što omogućava lako indukovanje fotohemijskih reakcija. Preduslov za efikasnu fotokatalizu je da redoks potencijal formiranja visoko reaktivnih vrsta ($^{\circ}OH$, $O_2^{\circ-}$, H_2O_2) leži unutar energije zabranjene zone poluprovodnika. TiO_2 i ZnO ispunjavaju ovaj uslov, pri čemu su kod njih položaji vrha valentne i dna provodne trake takvi da fotonastali elektroni i šupljine mogu oksidovati H_2O i redukovati O_2 .

TiO_2 je poluprovodnik n tipa. Razvoj fotokatalizatora na bazi TiO_2 počeo je nakon otkrića fotokatalitičkog razlaganja vode na TiO_2 elektrodi pod dejstvom apsorpcije svetlosti (1972. godine) [92]. Od tada se intenzivno unapređuju TiO_2 fotokatalizatori za prečišćavanje otpadnih voda. Budući da se fotokatalitički proces obično odvija u agresivnim sredinama od presudnog značaja za izbor fotokatalizatora je njegova stabilnost i otpornost. TiO_2 je netoksičan, otporan na fotokoroziju, hemijski inertan i jeftin što ga preporučuje za različite primene. Pored fotokatalize intenzivno se koristi kao pigment u kozmetici i industriji boja i keramika, zatim u elektronskoj industriji za kondezatore i otpornike, pri izradi temperaturnih i gasnih senzora i optičkih prevlaka, u medicini kao biološka kost, u farmaciji kao film za tablete i u mnogim drugim aplikacijama.

TiO₂ se javlja u tri kristalne faze: anatas, rutil i brukit. U prirodi je najzastupljenija rutil faza i ona je termodinamički najstabilnija. Anatas i brukit su metastabilne faze i na visokim temperaturama (~600 °C) prelaze u rutil [93]. Međutim, smanjenjem dimenzija anatas postaje termodinamički najstabilniji i na nanometarskim dimenzijama (veličina zrna do 14 nm) je najstabilnija faza [94]. Sve tri kristalne forme se mogu sintetisati u laboratorijskim uslovima, pri čemu se rutil dobija odgrevanjem bilo anatasu bilo brukita. U sve tri fazne forme Ti⁴⁺ atomi su okruženi sa šest O²⁻ atoma, formirajući TiO₆ oktaedar. Anatas i rutil kristališu u tetragonalnu fazu, a brukit u rombičnu fazu, slika 3.4 [81].

Fotokatalitička aktivnost TiO₂ zavisi od njegove kristalografske strukture, gde anatas predstavlja najaktivniju fazu. I pored velikog broja istraživanja vezanih za TiO₂ razlog za različitu fotokatalitičku aktivnost faznih formi nije definitivno razjašnjen. Prvo, anatas ima veću energiju zabranjene zone i ona iznosi približno 3,2 eV u odnosu na rutil kod koga je ona nešto manja i iznosi oko 3,0 eV. To znači da je potrebna veća energija za aktivaciju anatas faze u odnosu na rutil, odnosno da je smanjen opseg apsorpcije svetlosti, što je nepovoljno sa stanovišta broja razdvojenih naelektrisanja. Međutim, veća energija zabranjene zone anatasu u stvari podiže vrh valentne zone ka višim energijskim nivoima u odnosu na redoks potencijal adsorbovanih molekula, povećavajući oksidacionu moć elektrona i olakšavajući njihov transfer sa TiO₂ na adsorbovani molekul [95]. Drugi uticaj fazne forme na fotokatalitičku aktivnost predstavlja odnos direktnog i indirektnog energijskog procepa. Naime, anatas ima veći indirektan energijski procep u odnosu na direktan, dok su kod rutila oni slični. Zbog šireg indirektnog energijskog procepa vreme života fotostvorenih nosilaca naelektrisanja duže je kod anatasu nego kod rutila. Duže vreme života povećava broj naelektrisanja na površini, odnosno oksido–redukciju adsorbovanih molekula. Da razdvojena naelektrisanja imaju duže vreme života kod anatasu u odnosu na rutil potvrđuje i veća fotoprovodnost anatasu [96]. Sledeći uticaj fazne forme na fotokatalitičku aktivnost se može pripisati transferu fotostvorenih naelektrisanja koji je različit kod različitih faza. Pored vremena života za broj naelektrisanja na površini je bitna i njihova difuzija. Pokretljivost naelektrisanja zavisi od njihove efektivne mase (relacija 3.12), tako da efektivna masa određuje njihovu difuziju. Naelektrisanja sa manjom efektivnom masom su pokretljivija [97]. Efektivna masa elektrona kod rutila je približno 20 puta veća od mase elektrona u stanju mirovanja (m_0), dok je efektivna masa elektrona kod anatasu približna m_0 [98]. To znači da su naelektrisanja kod anatasu pokretljivija i bolje difunduju ka površini povećavajući kvantnu efikasnost fotokatalitičkog procesa anatasu u odnosu na rutil.



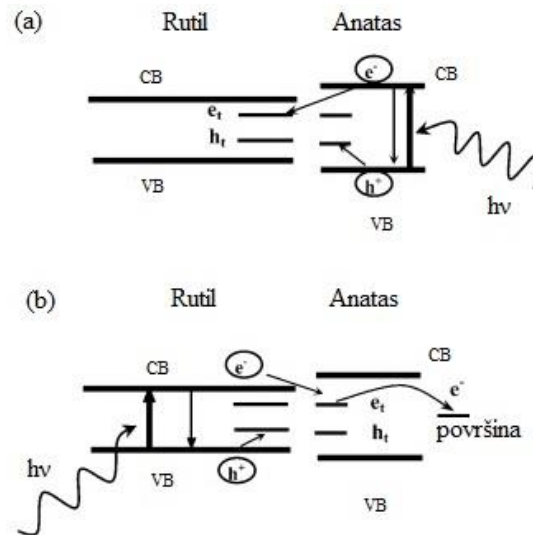
Slika 3.4. Kristalne strukture TiO_2 : (a) Anatas, (b) Rutil, (c) Brukit [81].

Na fotokatalitičku aktivnost utiču i površinska svojstva fotokatalizatora. Iako površinska struktura ne zavisi samo od fazne forme moguće je da isti materijal u različitim faznim oblicima ima potpuno različita površinska svojstva i samim tim različitu fotokatalitičku aktivnost. Površinska svojstva utiču na adsorpciju molekula polutanata [99], kao i na elektronsku strukturu površine [100]. Površinski strukturni defekti, ukoliko postoje, mogu značajno da utiču na raspodelu površinskog naelektrisanja i da promene aktivnost fotokatalizatora.

Iako je pojedinačno anatas fotokatalitički najaktivnija faza u optimalnoj kombinaciji sa rutilom njegova aktivnost raste. Položaji valentne i provodne zone su takvi da je poboljšano razdvajanje naelektrisanja, odnosno smanjena rekombinacija kada su ove faze u bliskom kontaktu. Provodna zona rutila je pozitivnija od provodne zone anatasa. To znači da je moguć prelazak elektrona iz provodne zone anatasa u provodnu zonu rutila čime je smanjena rekombinacija [81]. Takođe, elektroni iz provodne zone rutila mogu preći na neka od trapovanih stanja anatasa, a zatim doći do površine, slika 3.5 [101]. Ovaj proces je energijski favorizovan jer je donja ivica provodne zone negativnija od trapovanih stanja anatasa.

Visoka katalitička aktivnost TiO_2 je potvrđena u degradaciji mnogih polutanata. Izuzetno štetni polutanti se transformišu do manje štetnih ili potpuno bezopasnih. U prisustvu TiO_2 kao katalizatora se mogu redukovati azotovi oksidi (NO_x) do čistog azota (N_2), sumpor dioksid (SO_2) do sumpora (S), vodonik sulfid (H_2S) oksidovati do sumpora, ugljen monoksid

(CO) oksidovati posredstvom kiseonika (O_2) [86]. Osim toga, kao krajnji produkti pri fotokatalitičkoj razgradnji organskih molekula često nastaju samo ugljen dioksid (CO_2) i voda.



Slika 3.5. Mogući elektronski prelazi kod anatas–rutil fotokatalizatora: (a) Prelazak elektrona iz provodne zone anatasu u provodnu zonu rutila, (b) Prelazak elektrona iz provodne zone rutila na neko od trapovanih stanja anatasu [101].

Poslednjih godina se pored TiO_2 za sintezu fotokatalizatora koristi ZnO jer ga odlikuju visoka fotoosetljivost, netoksičnost, visoka hemijska stabilnost i niska cena. Termički je izuzetno stabilan, ima visoku temperaturu topljenja ($1975\text{ }^\circ\text{C}$), veliki piezoelektrični koeficijent i širok opseg apsorpcije zračenja [102]. ZnO je takođe poluprovodnik n tipa sa velikom energijom zabranjene zone ($\sim 3,37\text{ eV}$ na sobnoj temperaturi). Zbog niske cene i odličnih fiziko–hemijskih osobina intenzivno se koristi. Posebno je značajan materijal u proizvodnji LED dioda [103], piezoelektričnih pretvarača [104], solarnih ćelija [105] i fotokatalizatora [106].

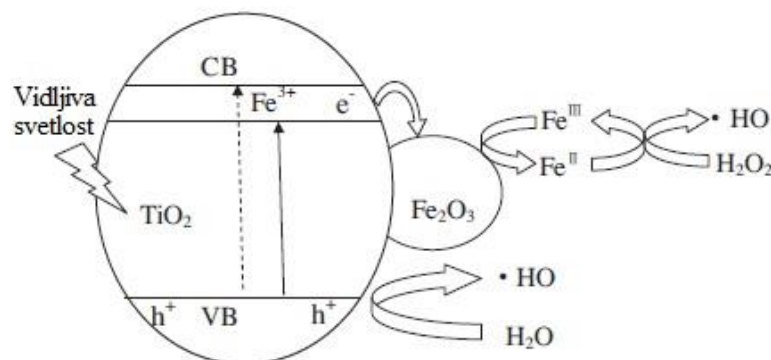
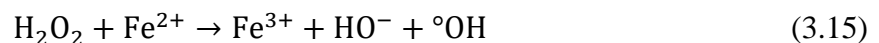
Mehanizam fotodegradacije na TiO_2 i ZnO katalizatorima je sličan. Pokretljivost naelektrisanja je veća kod ZnO ($\mu_{(TiO_2)} = (0,1 - 1,0) \frac{cm^2}{Vs}$, $\mu_{(ZnO)} = (100 - 205) \frac{cm^2}{Vs}$) i zato je bolja difuzija čestica što doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti [107]. Međutim, visoka stopa rekombinacije naelektrisanja kod ZnO ograničava fotokatalitičku aktivnost [108]. Drugi nedostatak ZnO je što u vodenim rastvorima dolazi do formiranja $Zn(OH)_2$ na površini, smanjujući vremenom aktivnost fotokatalizatora [80].

3.2.4 Dopiranje fotokatalitičkih poluprovodnika

U cilju dobijanja veće fotokatalitičke aktivnosti, fotokatalizatori na bazi TiO_2 i ZnO se dopiraju prelaznim metalima, plemenitim metalima ili drugim poluprovodnicima. Dopiranjem se može proširiti apsorpcioni spektar poluprovodnika i smanjiti rekombinacija fotostvorenih parova naelektrisanja. I jedan i drugi efekat značajno unapređuju kvalitet fotokatalizatora.

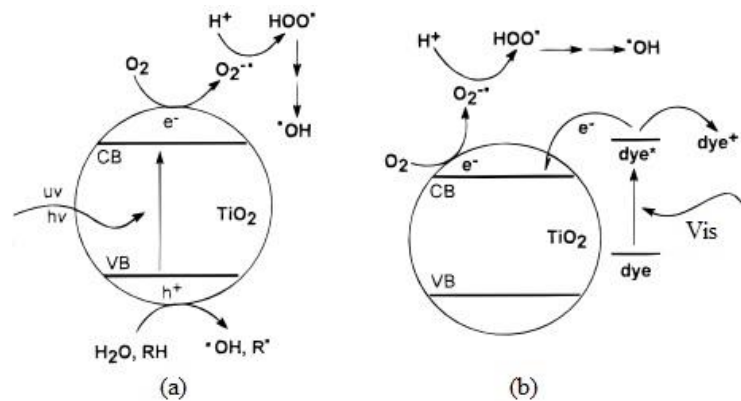
Proširenje apsorpcionog spektra ka vidljivom delu je značajno za komercijalnu upotrebu jer se može koristiti sunčevo zračenje kao izvor energije. Relativno velika energija zabranjene zone TiO_2 i ZnO ograničava apsorpciju svetlosti samo na UV oblast. Samo mali deo spektra zračenja sa Sunca je u UV oblasti (~ 5% UV oblast, ~ 43% vidljiva oblast, ~ 52% IC oblast) [109]. Pogodnim izborom dopanta dobija se kompozitni fotokatalizator koji se može ekscitovati svetlošću iz vidljivog dela spektra.

Na slici 3.6 dat je šematski prikaz energijskih nivoa TiO_2 dopiranog sa Fe_2O_3 [110]. Kod dopiranog $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ pojavljuje se novi energijski nivo ispod provodne zone TiO_2 usled ugradnje Fe^{3+} . Postojanje novog energijskog nivoa smanjuje energijski procep i dovodi do apsorpcije svetlosti iz vidljivog dela spektra. Apsorpcijom fotona iz vidljivog dela spektra elektroni iz valentne zone prelaze u provodnu zonu pri čemu dolazi do redukcije Fe^{3+} u Fe^{2+} i generisanja šupljina u valentnoj zoni $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Tako nastale šupljine imaju veliku oksidacionu moć i mogu da oksidišu adsorbovane polutante. Postojanje Fe^{3+} praktično omogućava ekscitaciju i efikasnu separaciju naelektrisanja pod dejstvom vidljive svetlosti. Dodatno fotokatalitičku aktivnost povećava reakcija Fe^{2+} sa H_2O_2 pri čemu nastaje visoko reaktivan hidroksilni radikal [111]:



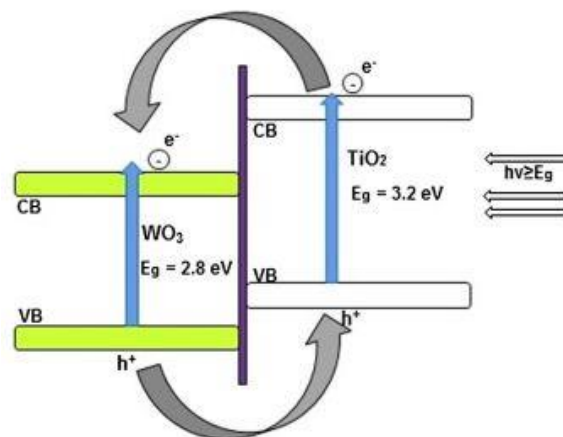
Slika 3.6. Ekscitacija $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ fotokatalizatora svetlošću iz vidljivog dela spektra [110].

Do sličnog efekta mogu dovesti molekuli iz rastvora površinski adsorbovani na fotokatalizatoru ukoliko je njihov energijski procep dovoljno mali da mogu apsorbovati zračenje iz vidljivog dela spektra. Takvi molekuli ekscitacijom postaju izvor elektrona i pune provodnu zonu fotokatalizatora, slika 3.7 [112]. Dalje formiranje visoko reaktivnih vrsta se odvija na već opisan način.



Slika 3.7. Uporedni fotokatalitički mehanizmi: (a) UV aktivacija TiO₂ fotokatalizatora, (b) Aktivacija svetlošću iz vidljivog dela spektra posredstvom molekula boje [112].

Dopiranjem TiO₂ i ZnO fotokatalizatora može se poboljšati separacija naelektrisanja, odnosno smanjiti njihova rekombinacija. Na slici 3.8 dat je šematski prikaz razdvajanja fotostvorenih naelektrisanja kod TiO₂ fotokatalizatora dopiranog sa WO₃ [113]. Provodna i valentna zona su pozitivnije kod WO₃ nego kod TiO₂. Elektroni iz provodne zone TiO₂ prelaze u provodnu zonu WO₃, dok šupljine migriraju u suprotnom smeru iz valentne zone WO₃ u valentnu zonu TiO₂. Usled razdvajanja veći broj naelektrisanja dospeva na površinu i učestvuje u generisanju oksido–redukcionih vrsta.



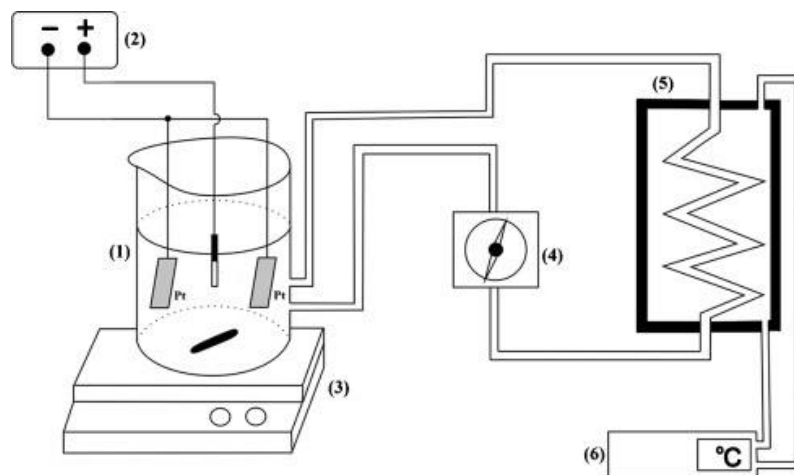
Slika 3.8. Šematski prikaz razdvajanja fotostvorenih naelektrisanja kod TiO₂/WO₃ fotokatalizatora [113].

Pogodnim izborom dopanta i njegove optimalne koncentracije može se istovremeno proširiti apsorpcioni spektar prema vidljivom delu i smanjiti rekombinacija fotostvorenih naelektrisanja. U slučaju TiO_2 i ZnO fotokatalizatora kao dopanti intenzivno se koriste metalni oksidi: WO_3 [23,108,114], V_2O_5 [115,116], SnO_2 [117,118] i Fe_2O_3 [119,120].

4. OPIS EKSPERIMENTA

4.1 Aparatura za sintezu uzoraka

Fotokatalizatori na bazi TiO_2 i ZnO su sintetisani u laboratorijama Katedre za primenjenu fiziku i metrologiju Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Na slici 4.1 prikazana je aparatura korišćena za sintezu uzoraka [54]. Aparatura se sastoji od: ćelije za anodizaciju (1), izvora jednosmernog napona i struje (2), magnetne mešalice (3) i sistema za kontrolu temperature i cirkulaciju elektrolita (4,5,6). Sistem za kontrolu temperature i cirkulaciju služi za održavanje konstantne temperature elektrolita tokom procesa anodizacije. Sastoji se od peristaltičke pumpe (4), izmenjivača toplote (5) i temperaturno kontrolisanog vodenog kupatila (6). Magnetna mešalica sprečava taloženje čestica elektrolita čime je obezbeđena njihova homogena distribucija u elektrolitu. Temperaturno kontrolisano kupatilo održava zadatu vrednost temperature koja se preko izmenjivača toplote prenosi na elektrolit.



Slika 4.1. Aparatura za sintezu fotokatalizatora.

4.2 Metode za karakterizaciju uzoraka

Morfologija i hemijski sastav dobijenih fotokatalizatora određeni su skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom posebno pripremljenih poprečnih preseka dobijenih uzoraka određena je debljina oksidnih slojeva. Rentgenskom difrakcijom određen je fazni sastav dobijenih oksidnih slojeva. Stopa rekombinacije fotostvorenih parova naelektrisanja ispitana je fotoluminescentnim merenjima. Veća tačnost pri određivanju hemijskog sastava za male koncentracije dopanata dobijena je

Ramanovom spektroskopijom. Hemijski sastav površina određen je fotoelektronskom spektroskopijom X–zraka, dok su apsorpcioni spektri fotokatalizatora snimljeni UV–Vis difuzno refleksionom spektroskopijom.

4.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy – SEM) analizom interakcije fokusiranog snopa elektrona sa površinom uzorka omogućava dobijanje uvećane slike površine uzorka i njegovog hemijskog sastava. Pri interakciji snopa elektrona sa atomima uzorka dolazi do emisije sekundarnih elektrona, rasejanja elektrona iz snopa i emisije karakterističnog rentgenskog zračenja. Analizom sekundarnih i rasejanih elektrona dobija se informacija o morfologiji uzorka, dok emitovano rentgensko zračenje daje informaciju o hemijskom sastavu.

Sekundarni elektroni predstavljaju elektrone koji su izbačeni iz atomskih orbitala atoma uzorka pri neelastičnom sudaru sa elektronima iz fokusiranog snopa. Broj sekundarnih elektrona koji dođu do detektora zavisi od ugla između upadnog snopa i posmatrane površine uzorka, tako da se analizom sekundarnih elektrona može dobiti informacija o morfologiji površine. Sekundarni elektroni imaju malu energiju (0 – 30 eV) i kratak domet kroz uzorak. Zbog toga elektroni oslobođeni u dubljim slojevima uzorka bivaju ponovo apsorbovani i samo oni koji potiču iz tankog sloja uz površinu (~ 5 nm) napuštaju uzorak. Stoga slika formirana pomoću sekundarnih elektrona predstavlja realnu sliku površine.

Informacija o morfologiji uzorka može se dobiti i analizom povratno rasejanih elektrona iz fokusiranog elektronskog snopa na atomima uzorka (Backscattered electrons – BSE). Energija BSE je najbliža energiji upadnog elektrona. Zbog velike energije, za razliku od sekundarnih elektrona, BSE mogu poticati iz dubljih slojeva uzorka (1 – 2 μm). Stoga slika formirana pomoću BSE osim informacije o samoj površini uzorka nosi i informaciju o dubljim slojevima. Atomi različitih hemijskih elemenata, odnosno različite atomske mase, različito rasejavaju elektrone dovodeći do kontrastne slike na kojoj se mogu razlikovati regioni sačinjenih od različitih atoma.

Sudarom sa elektronima iz upadnog snopa prilikom izbacivanja elektrona iz unutrašnje orbite atoma uzorka može doći do ekscitacije atoma uzorka. Prelaskom elektrona sa višeg na oslobođeno niže energijsko stanje dolazi do emisije X–zračenja. Ovo zračenje je karakteristično za svaki element i njegovom analizom može se odrediti hemijski sastav

uzorka. Intenzitet emitovanog X–zračenja je proporcionalan koncentraciji datog elementa u uzorku. Emitovano zračenje može poticati iz dubljih slojeva uzorka i ova metoda nije pogodna za određivanje hemijskog sastava površine uzorka. Metoda je poznata kao rentgenska energijski disperzivna spektroskopija (Energy–dispersive X–ray spectroscopy – EDS ili EDX).

Površina se skenira rasterski tačka po tačka i rezolucija SEM mikroskopa je određena fokusiranjem upadnog snopa. Da bi se sprečilo rasejanje elektrona na eventualnim molekulima gasa skeniranje se radi u vakuumu. Stoga uzorci moraju biti dovoljno stabilni da ne otparavaju u vakuumu. Osim toga, zbog akumulacije elektrostatičkog naelektrisanja na površini uzorci moraju biti provodni. Neprovodni uzorci se naparavaju tankim slojem metala i u tom smislu metoda je destruktivna.

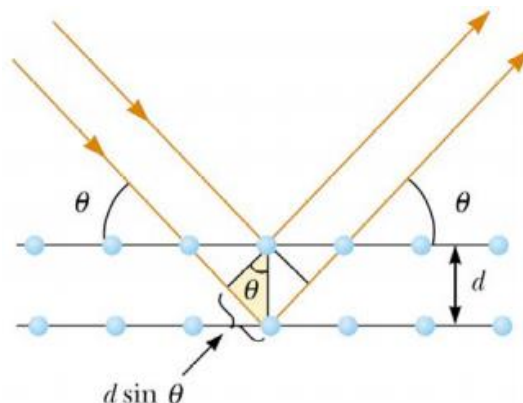
4.2.2 Rentgenska strukturna analiza

Na aktivnost fotokatalizatora utiče njegov fazni sastav (poglavlje 3.2.3). Zbog toga su svi sintetisani fotokatalizatori ispitani rentgenskom strukturnom analizom, odnosno rentgenskom difrakcijom (X–ray diffraction – XRD). Sama metoda je nedestruktivna i široko se koristi u analizi i karakterizaciji polikristalnih materijala. Kao rezultat ove analize mogu se dobiti podaci o kvalitativnom i kvantitativnom faznom sastavu materijala i mikrostrukturni podaci, odnosno veličina i oblik kristalita i mikronaprezanja. Analizom tankih filmova moguće je odrediti njihovu debljinu, gustinu, površinsku kao i međupovršinsku hrapavost.

Kristalnim supstancama se nazivaju uglavnom polikristalni materijali sastavljeni od velikog broja različito orijentisanih kristala jedne ili više kristalnih formi. Kristal predstavlja niz ekvidistancijalnih paralelnih ravni atoma. Ove ravni se nalaze na međusobnom rastojanju d , koje je karakteristično za svaki kristal. Talasna dužina X–zračenja uporediva je sa ovim rastojanjem i zato je ono najpogodnije za analizu kristala. Ukoliko se takvo monohromatsko zračenje usmeri na kristal dolazi do njegove difrakcije na atomima koji leže u ekvidistancijalnim ravnima. Do konstruktivne interferencije difraktovanih zraka doći će ukoliko je dodatno pređeni put zraka, koji potiču od difrakcije sa različitih ravni, jednak celobrojnom umnošku talasne dužine upadnog zračenja, slika 4.2. Ovo je osnovni princip difrakcije rentgenskog zračenja na kristalu i predstavlja Bragov zakon:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

gde su: λ talasna dužina upadnog zračenja, n ceo broj i θ upadni ugao. Određivanjem položaja difrakcionih linija u spektru mogu se odrediti karakteristična rastojanja d , odnosno izvršiti identifikacija faza prisutnih u uzorku.



Slika 4.2. Bragov zakon difrakcije rentgenskog zračenja na kristalu.

Intenzitet i spektralni oblik difrakcionih linija nose informaciju o kvantitativnom faznom sastavu i mikrostrukturi uzorka. Na oblik, odnosno širenje, difrakcionih linija utiče niz faktora i profil linije je posledica svih tih uticaja. Doprinos koji ne zavisi od uzorka je instrumentalno širenje usled nesavršenosti instrumenta. Instrumentalno širenje imaju sve linije. Širenje koje potiče od uzorka je posledica njegove mikrostrukture i iz poluširina linija mogu se dobiti određeni strukturni podaci. Veličina kristalita je obrnuto proporcionalna širenju difrakcione linije i može se direktno izračunati pomoću Šererove relacije, ukoliko su drugi doprinosi širenju zanemarljivi. Mikronaprezanje može dovesti do malih promena u karakterističnom međuravanskom rastojanju d , što kao posledicu ima širenje linija. Vilijamson i Hol su razvili grafičku metodu za izračunavanje veličine kristalita i mikronaprezanja. Metoda je primenjiva ukoliko se difrakcione refleksije mogu aproksimirati Lorencovim ili Gausovim spektralnim profilom. Kada su profili difrakcionih refleksija složeniji mikronaprezanje i veličina kristalita se mogu izračunati Ritveldovim metodom.

U ovom radu rentgenska difrakcija je korišćena isključivo za kvalitativnu faznu analizu uzorka. Difrakcioni spektri su snimljeni u fokusirajućem (Bragg–Brentano) modu ili pri malom upadnom uglu. Pri malom upadnom uglu (Thin film geometry) produžava se put zračenja koje prolazi kroz sloj uzorka pri površini i ovaj mod pogodan za karakterizaciju tankih slojeva.

4.2.3 Ramanova spektroskopija

Ramanovom spektroskopijom određen je hemijski sastav fotokatalizatora dopiranih malim koncentracijama dopanata. Zbog izuzetno male granice detekcije ova metoda je pogodna za određivanje niskih koncentracija elemenata prisutnih u uzorcima.

Ramanovi spektri se dobijaju izlaganjem uzorka monohromatskom laserskom zračenju čija energija ne odgovara nijednom rezonantnom prelazu. U tom slučaju ne dolazi do apsorpcije fotona i najveći deo zračenja prolazi kroz uzorak u pravcu prostiranja ili je reflektovan od uzorka. Manji deo upadnog zračenja se rasejava na molekulima uzorka, pri čemu molekul prelazi u virtuelno energijsko stanje između osnovnog i pobuđenog elektronskog stanja. Rasejanje može biti elastično (Rejljevo rasejanje) ili neelastično (Ramanovo rasejanje). Do elastičnog rasejanja dolazi ukoliko se nakon interakcije sa fonomolekul vrati u prvobitno stanje. Tada se oslobađa energija jednaka energiji upadnog fotona. Međutim, molekul može da relaksira sa različitih vibracionih nivoa virtuelnog stanja do različitih vibracionih nivoa osnovnog stanja. Tada je oslobođena energija manja od energije upadnog fotona (Stoksove linije u Ramanovom spektru) ili veća od energije upadnog zračenja (anti-Stoksove linije u Ramanovom spektru). Stoksove linije su pomerene u odnosu na Rejljevu liniju, pri čemu ovaj pomeraj ne zavisi od talasne dužine upadnog zračenja i karakteristika je molekula na kome se dešava rasejanje. To znači da se Ramanovom spektroskopijom može izvršiti kvalitativna analiza uzorka. Osim toga, intenzitet ovih linija je direktno srazmeran koncentraciji datog molekula u uzorku i Ramanovom spektroskopijom se može uraditi i kvantitativna analiza uzorka.

4.2.4 Fotoelektronska spektroskopija X-zračenja

Na površini fotokatalizatora ili u njenoj neposrednoj blizini odvijaju se reakcije koje određuju njegovu fotokatalitičku aktivnost i neophodno je ispitati hemijski sastav i strukturu površine fotokatalizatora.

Fotoelektronska spektroskopija X-zračenja (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) predstavlja pogodnu metodu za ispitivanje površina materijala. Metoda analizira raspodelu energija sekundarnih elektrona nastalih ozračivanjem materijala niskoenergijskim X-zracima. Elektroni izbačeni iz atomskih orbitala imaju kvantovanu energiju karakterističnu za dati element i orbitalu sa koje potiču i njihovom analizom se može odrediti kvalitativni i kvantitativni sastav ispitivanog materijala.

Za razliku od skenirajuće elektronske mikroskopije, kod fotoelektronske spektroskopije sekundarni elektroni nastaju usled interakcije upadnog niskoenergijskog X-zračenja sa elektronima atoma uzorka. Iako ovo zračenje prodire duboko u uzorak, formirajući sekundarne elektrone duž čitave svoje putanje, zbog male energije samo oni elektroni koji su formirani u tankom sloju uz površinu napuštaju uzorak. Domet sekundarnih elektrona je određen njihovom energijom. Elektroni nastali u dubljim slojevima se neelastično rasejavaju gubeći deo po deo energije i samo mali broj njih sačuva dovoljno energije da napusti uzorak. Pritom, ovi elektroni se ne mogu koristiti za analizu jer su deo energije izgubili u sudarnim procesima. Samo elektroni nastali u površinskom tankom sloju (do 10 nm) mogu da napuste uzorak bez rasejanja i XPS spektroskopija predstavlja veoma osetljivu metodu za analizu površina materijala.

Energija sekundarnog elektrona izbijenog sa neke elektronske orbitale je kvantovana, određena je energijom veze u datoj orbitali, i iz položaja linija u XPS spektru može se odrediti hemijski sastav uzorka i njegovo elektronsko stanje. Broj oslobođenih elektrona je srazmeran količini elementa u uzorku i kvantitativna analiza hemijskog sastava površinskog sloja uzorka se može uraditi na osnovu intenziteta linija u spektru.

4.2.5 Fotoluminescencija

Luminescencija predstavlja emisiju elektromagnetnog zračenja usled radijativne rekombinacije nosilaca naelektrisanja. Ekscitovani elektroni sa viših elektronskih nivoa prelaze uz emisiju fotona na niži elektronski nivo. U zavisnosti od načina pobude, odnosno energije koja dovodi do ekscitacije elektrona razlikuje se više tipova luminescencije. Do ekscitacije može dovesti apsorpcija elektromagnetnog zračenja (fotoluminescencija), interakcija sa ubrzanim elektronima (katodoluminescencija) ili jonizujućim zračenjem (α , β , γ , X-zraci) (radioluminescencija), primena mehaničke sile (triboluminescencija), primena električnog polja (elektroluminescencija), hemijski i biološki procesi (hemiluminescencija, bioluminescencija) i dr.

Fotoluminescencija (Photoluminescence – PL) je široko korišćena tehnika karakterizacije optičkih prelaza materijala. Do rekombinacije naelektrisanja može doći direktnim procesom, pri čemu se emituje foton rezonantne energije, ili indirektno kroz više radijativnih i neradijativnih prelaza. Tipičan indirektni prelaz obuhvata fononsku interakciju, pri čemu elektron prelazi iz višeg u niže energijsko stanje pobuđenog nivoa, a zatim uz emisiju fotona u osnovno stanje.

Čvrsti materijali se sastoje od velikog broja atoma (jona), koji međusobno interaguju formirajući složen sistem. Energijski nivoi tako složenog sistema pored energijskih nivoa pojedinačnih atoma zavise i od njihovog prostornog rasporeda. U slučaju kristala, prostorna simetrija dovodi do formiranja energijskih traka. Defekti (strukturni defekti, nečistoće) ukoliko postoje narušavaju ovu simetriju, što se manifestuje pojavom diskretnih energijskih stanja unutar zabranjene zone, slika 3.3. Ovi diskretni energijski nivoi bitno utiču na rekombinaciju naelektrisanja. Defekti predstavljaju rekombinacione centre i u zavisnosti od konkretnog slučaja mogu biti donori ili akceptori elektrona. Kao što je opisano u poglavlju 3.2.2, mogu se razlikovati plitki i duboki rekombinacioni centri. Osim toga površinski adsorbovani molekuli, neophodni pri fotokatalitičkim reakcijama, mogu uticati na rekombinaciju stvaranjem novih diskretnih energijskih nivoa unutar zabranjene zone.

Energija emitovanog fotona zavisi od širine zabranjene zone i energijskih nivoa diskretnih stanja u njoj. Širina zabranjene zone poluprovodnika odgovara fotonima iz vidljive i bliske infracrvene oblasti elektromagnetnog spektra i luminescencija se javlja u tim oblastima.

Fotokatalitička aktivnost katalizatora delom je određena brojem naelektrisanja prisutnih na njegovoj površini. Stoga je rekombinacija izrazito nepoželjna sa stanovišta fotoaktivnosti. Stopa rekombinacije naelektrisanja se može odrediti fotoluminescentnim merenjima. Tipično materijali sa većom fotoluminescencijom imaju manju fotokatalitičku aktivnost i obrnuto.

Pri analizi se mogu koristiti i emisioni i ekscitacioni spektri. Emisioni fotoluminescentni spektri se dobijaju fiksiranjem talasne dužine upadnog zračenja, pri čemu se luminescencija snima u željenom opsegu. Ekscitacioni spektri se dobijaju snimanjem luminescentnog zračenja tačno određene talasne dužine za željeni opseg pobude.

Fotoluminescencija predstavlja jednu od osnovnih metoda za karakterizaciju fotokatalizatora. Metoda je nedestruktivna i ne zahteva nikakvu dodatnu pripremu uzorka.

5. DOBIJENI REZULTATI I DISKUSIJA

5.1 Fotokatalizatori na bazi TiO₂ praha dobijeni PEO procesom na aluminijumu

TiO₂ je komercijalno najprihvatljiviji fotokatalizator zbog svojih specifičnih optičkih i električnih osobina i visoke hemijske stabilnosti [81,121,122]. Međutim, relativno veliki energijski procep ograničava upotrebu sunčevog zračenja kao izvora energije u fotokatalitičkim reakcijama. Takođe brza rekombinacija fotostvorenih parova elektron–šupljina ograničava fotokatalitičku aktivnost TiO₂ [123]. Ovo su dva glavna nedostatka fotokatalizatora na bazi TiO₂.

Dopiranjem TiO₂ drugim poluprovodničkim materijalima može se dobiti kompozitni poluprovodnik sa proširenim apsorpcionim spektrom [124]. Veći broj istraživanja posvećen je sintezi TiO₂/WO₃ slojeva različitim tehnikama depozicije u cilju dobijanja veće fotokatalitičke aktivnosti [23,125,126]. WO₃ je pogodan dopant jer ima manji energijski procep od TiO₂ (2,4 – 2,8 eV). Takođe, donja ivica provodne i gornja ivica valentne zone kod WO₃ su niže u odnosu na odgovarajuće ivice zona TiO₂. Stoga su položaji valentne i provodne zone TiO₂ i WO₃ odgovarajući i TiO₂/WO₃ predstavlja kompozitni poluprovodnik sa povećanom fotokatalitičkom aktivnošću usled proširenog apsorpcionog spektra i smanjene brzine rekombinacije fotostvorenih parova naelektrisanja [127,128].

Nanočestični TiO₂ fotokatalizatori imaju veliku aktivnu površinu i daju dobre rezultate u degradaciji organskih polutanata. Glavni nedostatak ovih fotokatalizatora predstavlja neophodnost njihovog uklanjanja iz rastvora na kraju fotokatalitičkog tretmana, što dodatno poskupljuje i produžuje proces prečišćavanja. Zato su za komercijalnu upotrebu pogodniji fotokatalizatori u vidu TiO₂ suspenzije deponovane na nekom supstratu [129].

PEO procesom moguće je imobilisati neutralne čestice na različite supstrate, poglavlje 2.1.5. Dodavanjem čestica u noseći elektrolit dobijaju se manje porozni, gušći slojevi, otporniji na habanje i koroziju. Takođe ova metoda se pokazala pogodna za sintetisanje materijala specifičnih namena.

U ovom poglavlju biće predstavljeni rezultati sinteze i detaljne karakterizacije fotokatalizatora na bazi TiO₂. Komercijalno dostupan prah Degusa P25 (Degussa P25) je korišćen kao izvor TiO₂ nanočestica koje su deponovane na aluminijumski supstrat u toku PEO procesa. Aluminijum je izabran zbog niske cene što za eventualnu komercijalnu

upotrebu može biti presudan faktor. U cilju dobijanja veće fotokatalitičke aktivnosti u vidljivom delu spektra slojevi su dopirani volframom u malim koncentracijama.

5.1.1 Sinteza i karakterizacija volframom dopiranih TiO₂ fotokatalizatora

Pravougaoni uzorci aluminijuma dimenzija: 25 mm x 10 mm x 0,25 mm, 99,5% čistoće su korišćeni kao radna elektroda (anoda) tokom PEO procesa. Pre anodizacije, uzorci su odmašćeni u ultrazvučnoj kadi u acetonu, oprani destilovanom vodom i osušeni strujom toplog vazduha. Radna površina anode teflonom je ograničena na 3 cm². Dve platinske žice 5 cm dužine, 1 mm prečnika su korišćene kao katode. Kao izvor napajanja je korišćen Consort EV 261 DC izvor (0 – 600 V, 0 – 1 A). Tokom anodizacije, cirkulacijom kroz veliki termostabilni blok, temperatura elektrolita je održavana konstantnom (20 ± 2) °C, slika 4.1.

Vodeni rastvor 4 g/L natrijum silikata (Na₂SiO₃·5H₂O) je korišćen kao noseći elektrolit. Prah Degusa P25 TiO₂ (70% anatas, 30% rutil) i natrijum volframat (Na₂WO₄·2 H₂O) su dodati osnovnom elektrolitu u različitim koncentracijama. Homogena raspodela TiO₂ nanočestica u elektrolitu je dobijena konstantnim mešanjem magnetnom mešalicom. Svi elektroliti su pripremljeni korišćenjem destilovane i dejonizovane vode. Kompozicija, provodljivost i pH vrednost svih elektrolita koji su korišćeni pri sintezi su dati u tabeli 5.1.1. Anodizacija je vršena u režimu konstantne gustine struje od 150 mA/cm². Nakon anodizacije uzorci su oprani destilovanom vodom i osušeni strujom toplog vazduha da bi se sprečilo naknadno taloženje elektrolita.

Fazni sastav i kristalna struktura dobijenih oksidnih slojeva su analizirani Rigaku Ultima IV difraktometrom. Difraktogrami su dobijeni snimanjem pod malim upadnim uglom (0,5°) Ni-filtriranim CuKα (λ = 0,154178 nm) zračenjem. Merenje je vršeno u opsegu 2θ od 20° do 50° sa korakom od 0,020° i brzinom 2° min⁻¹. Dobijeni podaci su analizirani PDXL 2 softverom.

Morfologija i hemijski sastav dobijenih slojeva ispitivani su skenirajućim elektronskim mikroskopom, JOEL 840A, sa dodatkom EDS-a.

Fotokatalitička aktivnost oksidnih slojeva je određena fotodekompozicijom metil oranža (Methyl Orange – MO) na sobnoj temperaturi. MO je organska boja i predstavlja model polutanta. Sintetisani slojevi dimenzija 15 mm x 10 mm su postavljeni u fotokatalitičke reaktore sa 10 mL vodenog rastvora 8 mg/L MO. Pre ozračivanja svi uzorci su bili 1 sat u mraku potopljeni u rastvor uz konstantno mešanje da bi se postigla adsorpciono–

desorpciona ravnoteža. Kao izvor svetlosti korišćena je lampa snage 300 W (Solimed BH Quarzlampen) koja simulira sunčevo zračenje. Lampa je postavljena na rastojanju 25 cm od gornje površine rastvora. Intenzitet osvetljenosti (iluminacije) na vrhu fotokatalitičkog reaktora je bio 850 lx. Na svaka dva sata fiksna količina MO je vađena iz fotokatalitičkog reaktora i spektrofotometrom (Thermo Electron Nicolet Evolution 500) je izmerena njena apsorbanza. MO ima maksimalnu apsorbanzu na 464 nm i zato je apsorbanza merena na toj talasnoj dužini. Nakon svakog merenja apsorbanse rastvor je vraćan u fotokatalitički reaktor i nastavljeno je ozračivanje. Fotokatalitička aktivnost je predstavljena kao $(C_0 - C)/C_0$, gde je C_0 početna koncentracija MO, a C koncentracija MO nakon ozračivanja. Sva merenja su ponovljena pet puta i kao konačna vrednost data je srednja vrednost sa greškom koja predstavlja standardnu devijaciju.

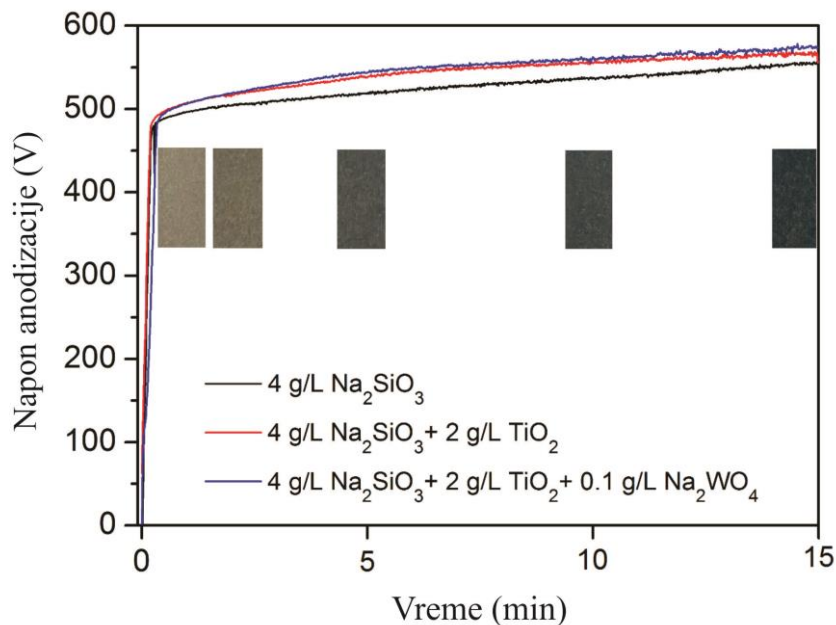
Tabela 5.1.1. Sastav, provodljivost i pH vrednost korišćenih elektrolita.

Elektrolit	Degusa P25 (g/L)	Na ₂ WO ₄ (g/L)	Provodljivost (mS/cm)	pH
4 g/L Na ₂ SiO ₃	0	0	5,54	12,5
	0,5	0	5,46	12,6
4 g/L Na ₂ SiO ₃ + Degusa P25	1	0	5,40	12,5
	2	0	5,35	12,5
	4	0	5,37	12,4
	2	0,02	5,33	12,4
	2	0,1	5,36	12,4
4 g/L Na ₂ SiO ₃ + Degusa P25 + Na ₂ WO ₄	2	0,2	5,40	12,4
	2	0,5	5,51	12,4
	2	2	6,34	12,3
	2	4	7,32	12,3

5.1.2 Zavisnost napona od vremena anodizacije aluminijuma

Na slici 5.1.1 data je promena napona sa vremenom u toku PEO procesa aluminijuma u različitim elektrolitima. Takođe, na istoj slici prikazana je vizuelna promena površine uzoraka u toku anodizacije. Boja uzoraka se menja od svetlo sive, preko tamno sive, do tamno plave. Na početku anodizacije napon linearno raste sa vremenom. U ovoj etapi procesa

dominantna je jonska komponenta gustine struje, što rezultira uniformnim rastom barijernog oksidnog sloja. Nakon proboja elektronska komponenta gustine struje postaje dominantna i napon i dalje stalno raste, ali je nagib naponske krive manji.



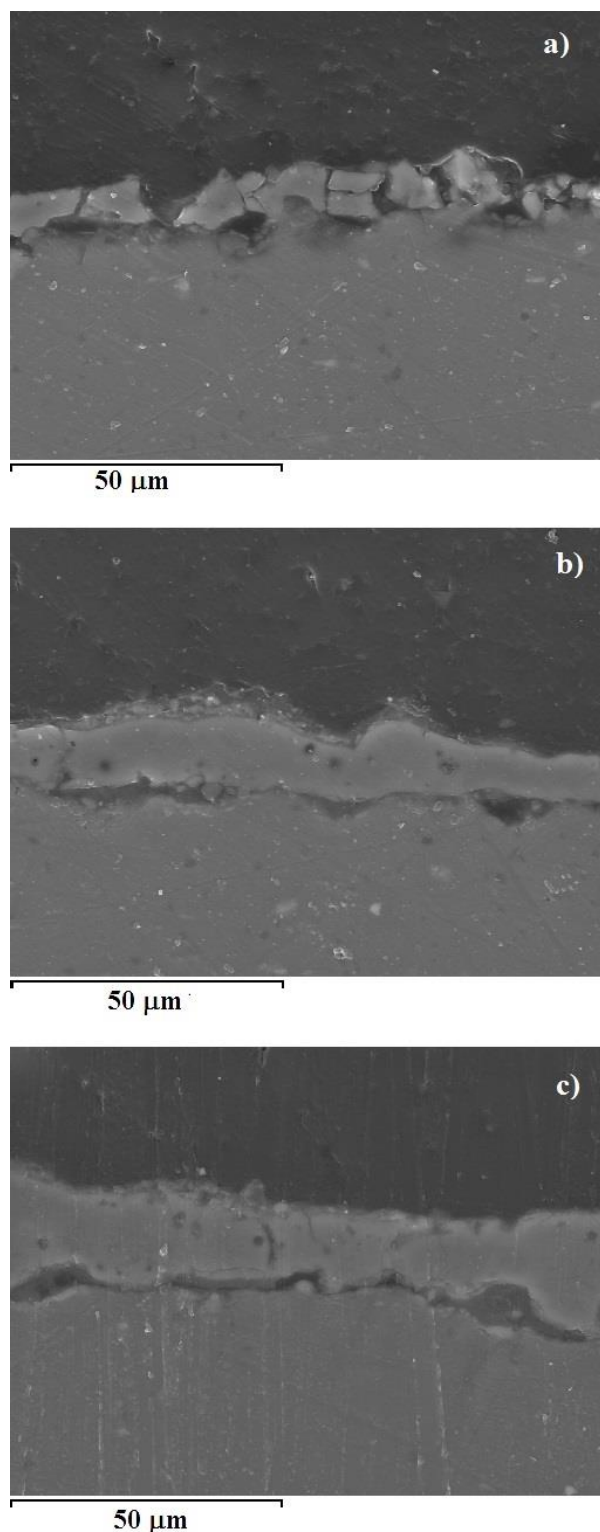
Slika 5.1.1. Promena napona u toku PEO procesa aluminijuma u različitim elektrolitima.

Dodavanje TiO_2 nanočestica u osnovni elektrolit smanjuje provodljivost elektrolita, tabela 5.1.1. Smanjena provodljivost dovodi do povećanja probojnog napona, slika 5.1.1. Natrijum volframat dodat u maloj koncentraciji (do 0,5 g/L) nema značajnog uticaja na provodljivost elektrolita i probojni napon se ne menja. Naponske krive osim povećanja probojnog napona zadržavaju prvobitni oblik i može se zaključiti da se mehanizam rasta oksidnih slojeva ne menja [130].

5.1.3 Morfologija, hemijski i fazni sastav volframom dopiranih TiO_2 fotokatalizatora

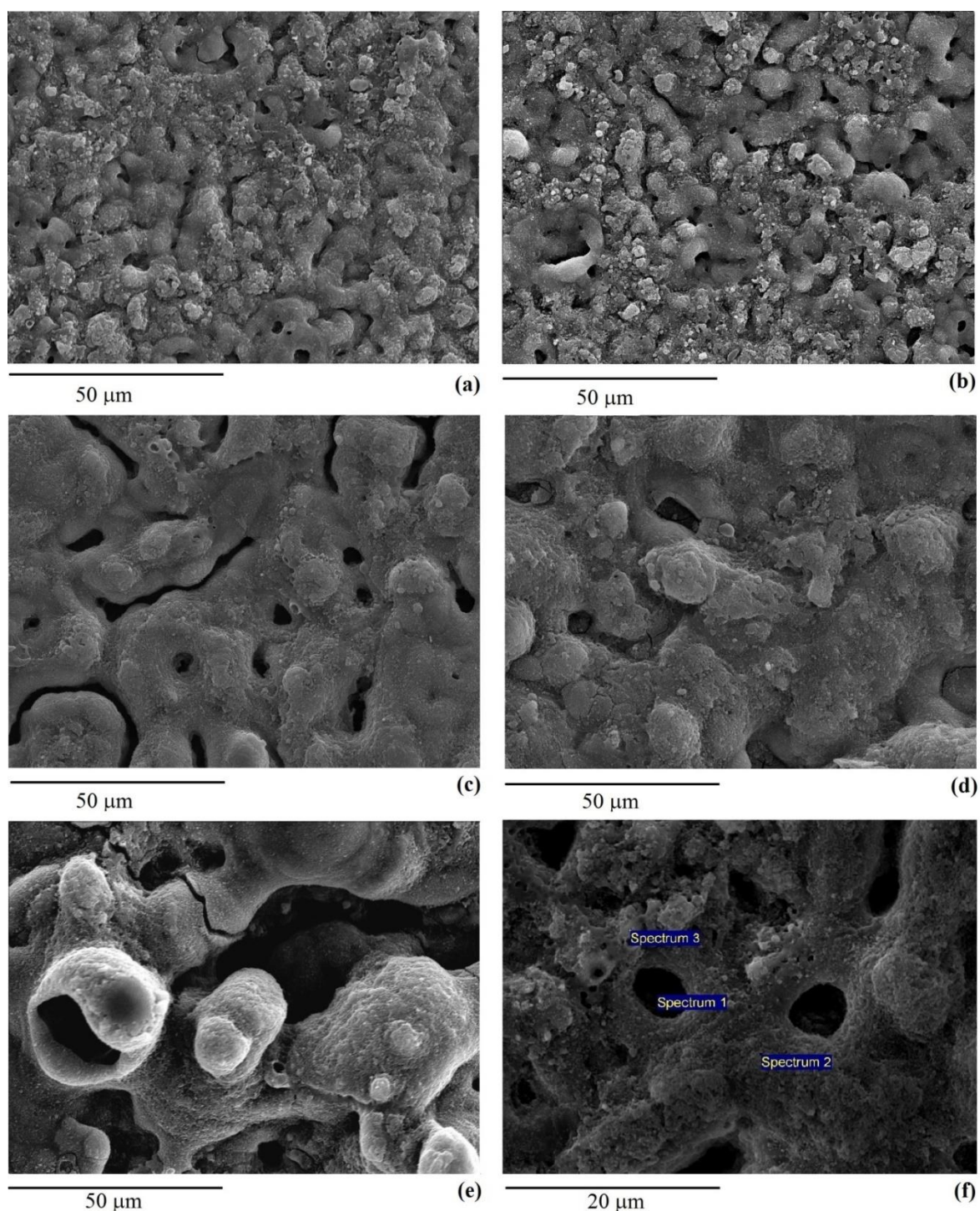
Generalno, dodavanje nanočestica u elektrolite povećava gustinu i smanjuje poroznost dobijenih slojeva. Na slici 5.1.2 date su SEM slike poprečnih preseka slojeva dobijenih anodizacijom aluminijuma u različitim elektrolitima. Iako su svi uzorci dobijeni nakon PEO procesa od petnaest minuta, njihovi poprečni preseki su očigledno različiti. Oksidni sloj dobijen anodizacijom u osnovnom elektrolitu (slika 5.1.2a) je znatno tanji i porozniji od oksidnih slojeva dobijenih u elektrolitu kome su dodate nanočestice, 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ +

2 g/L Degusa P25 (slika 5.1.2b) i 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (slika 5.1.2c).



Slika 5.1.2. SEM slike poprečnih preseka oksidnih slojeva dobijenih nakon 15 minuta PEO procesa aluminijuma u različitim elektrolitima: a) 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, b) 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25, c) 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Uzorci dobijeni u elektrolitu koji sadrži 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pokazuju najveću fotokatalitičku aktivnost (slika 5.1.8) i zato su njihova morfologija, hemijski i fazni sastav detaljno ispitani. Na slici 5.1.3 date su SEM slike oksidnih slojeva dobijenih u različitim fazama PEO procesa aluminijuma u ovom elektrolitu.



Slika 5.1.3. SEM slike oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa aluminijuma u vodenom rastvoru 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min, (f) 5 min sa visokim uvećanjem.

Kao što se može očekivati, dobijeni slojevi su porozni sa jasno izraženim kanalima za pražnjenje [131]. Takođe, mogu se razlikovati regioni nastali deponovanjem materijala koji je izbačen iz kanala za pražnjenje i na površini brzo ohlađen u kontaktu sa elektrolitom. Porastom vremena anodizacije oksidni slojevi rastu i broj kanala za pražnjenje se smanjuje, dok njihov prečnik raste. To dovodi do neuniformnosti površine oksidnog sloja i povećanja hrapavosti [18].

U tabeli 5.1.2 dat je hemijski sastav dobijenih slojeva. Podaci predstavljaju rezultat integralne EDS analize sa celokupne površine slojeva sa slike 5.1.3. Slojevi se sastoje od Al, Si, Ti, O i W. Sadržaj aluminijuma opada sa porastom vremena PEO procesa. Al_2O_3 se formira oksidacijom aluminijuma na granici metal–oksid. Rastom sloja količina dostupnog aluminijuma se smanjuje i njegov sadržaj na površini je manji. Prisustvo Si, Ti i W ukazuje da se u toku anodizacije i komponente elektrolita ugrađuju u oksidni sloj. Porastom vremena anodizacije njihov sadržaj se povećava.

Tabela 5.1.2. Hemijski sastav dobijenih oksidnih slojeva PEO procesom aluminijuma u vodenom rastvoru 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ određen EDS analizom.

Vreme anodizacije (min)	Atomski procenti (%)				
	Al	Ti	Si	O	W
1	47,36	3,71	5,91	42,74	0,28
2	37,30	5,63	5,81	50,96	0,30
5	26,53	10,46	7,42	55,01	0,58
10	18,97	12,75	8,68	59,02	0,58
15	16,52	14,50	9,68	58,75	0,55

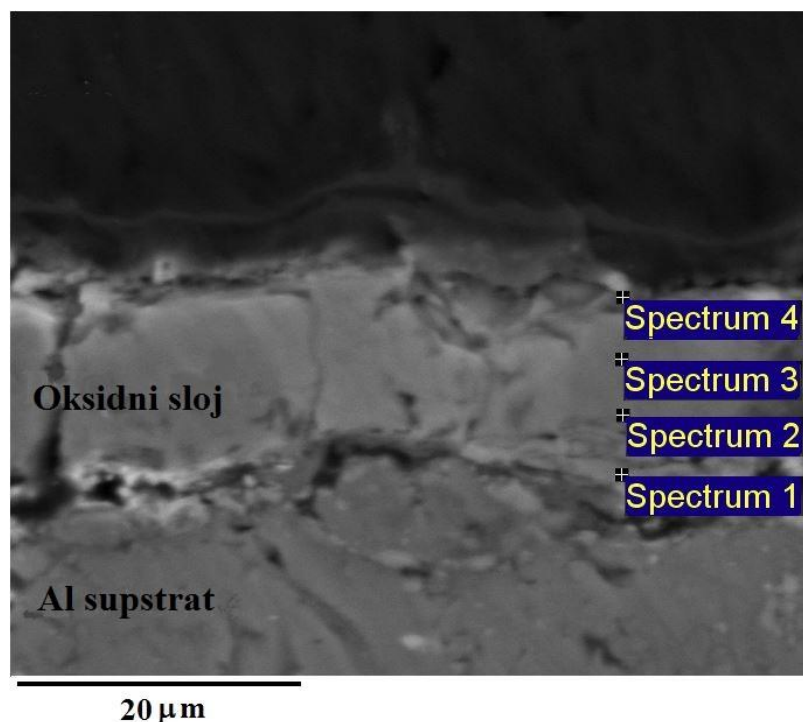
Usled mikropražnjenja u i oko kanala za pražnjenja razvijaju se lokalno visoke temperature i dolazi do dekompozicije molekula elektrolita. TiO_2 nanočestice imaju negativan elektrokinetički potencijal (zeta potencijal) u alkalnim sredinama [132] i privučene su od strane anode. Istovremeno anjonske komponente elektrolita (WO_4^{2-} i SiO_3^{2-}), pod dejstvom jakog električnog polja dospevaju u kanale za pražnjenje. Brzim hlađenjem u kontaktu sa elektrolitom anjonske komponente zajedno sa TiO_2 nanočesticama ostaju zarobljene u novonastalom oksidnom sloju.

Hemijski sastav oksidnog sloja u kanalu za mikropražnjenje i van njega nakon 5 minuta PEO procesa određen je EDS analizom u karakterističnim tačkama, slika 5.1.3 (f). Elementarni sastav unutar kanala za pražnjenje (Spectrum 1), u njegovoj neposrednoj blizini

(Spectrum 2) i u udaljenoj tački (Spectrum 3) dat je u tabeli 5.1.3. Nehomogenost u hemijskom sastavu različitih regiona nastaje usled različitih tipova mikropražnjenja, slika 2.1.3. Vidljivi kanali posledica su pražnjenja koja nastaju u dubljim delovima sloja bliže granici aluminijum–oksid, dok preostale dve tačke reprezentuju pražnjenja nastala u površinskim delovima.

Tabela 5.1.3. Hemijski sastav oksidnog sloja sa slike 5.1.3 (f) određen EDS analizom u karakterističnim tačkama.

Spectrum	Atomski procenti (%)				
	Al	Ti	Si	O	W
1	23,05	17,68	0,60	58,67	0,00
2	20,39	6,14	2,66	70,63	0,18
3	13,37	5,71	7,08	73,64	0,20



Slika 5.1.4. SEM slika poprečnog preseka oksidnog sloja dobijenog PEO procesom aluminijuma u vodenom rastvoru 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

SEM–EDS analizom određen je hemijski sastav oksidnog sloja na različitim dubinama. U tu svrhu pripremljen je odgovarajući poprečni presek sloja dobijenog nakon 15 minuta PEO procesa aluminijuma u elektrolitu koji sadrži 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L

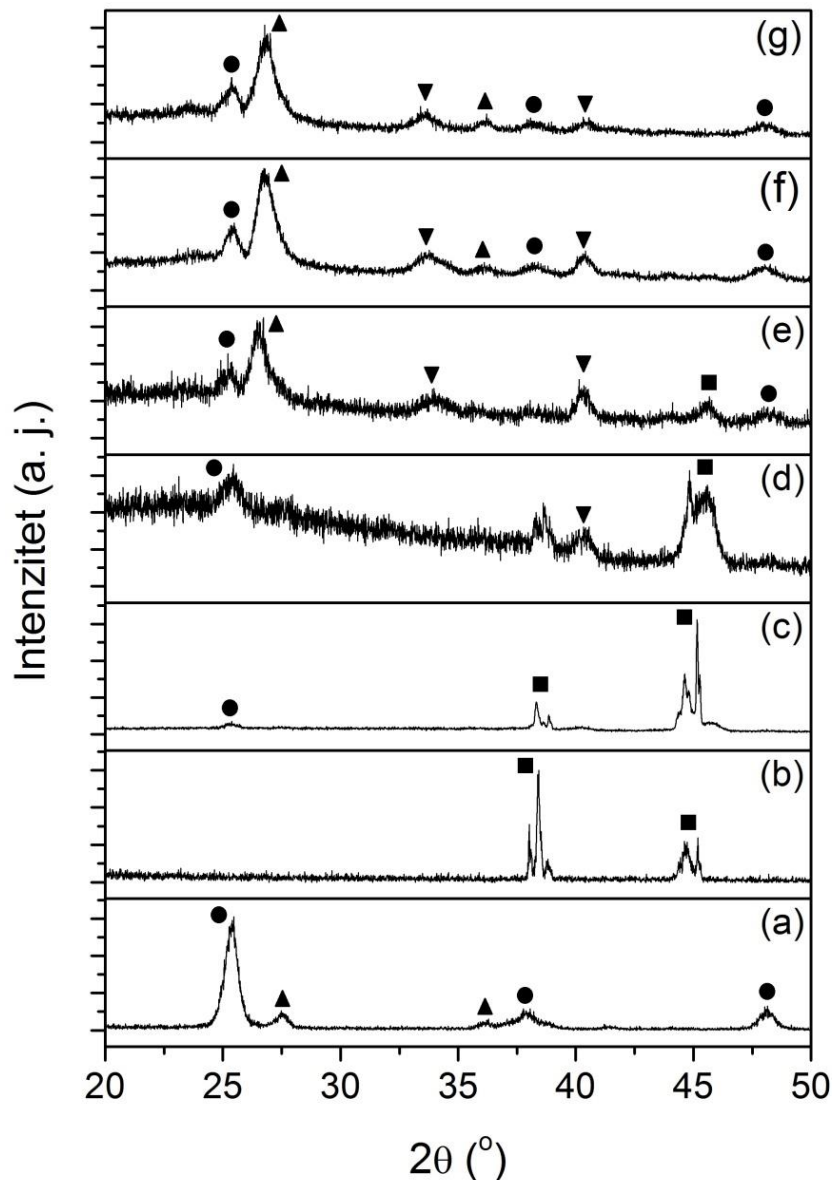
Degusa P25 + 0,1 g/L Na₂WO₄·2H₂O, slika 5.1.4. Rezultati analize su dati u tabeli 5.1.4. Idući prema površini sloja, sadržaj komponenti koje potiču iz elektrolita se povećava. Za razliku od njih sadržaj aluminijuma koji potiče iz podloge se smanjuje.

Tabela 5.1.4. EDS analiza poprečnog preseka sa slike 5.1.4.

Spectrum	Atomski procenti (%)				
	Al	Ti	Si	O	W
1	39,84	15,67	3,98	40,11	0,40
2	41,44	14,17	3,83	40,14	0,42
3	41,54	14,91	4,74	38,36	0,45
4	32,64	17,40	5,98	43,25	0,73

Na slici 5.1.5 dati su difraktogrami korišćenog praha Degusa P25 (5.1.5a), aluminijumskog supstrata (5.1.5b) i dobijenih volframom dopiranih TiO₂ slojeva (5.5c–g), snimljeni pod malim upadnim uglom X–zračenja. Iako se prah Degusa P25 sastoji od anatasa (70%) i rutila (30%) kod slojeva dobijenih nakon 1 i 2 minuta PEO procesa može se detektovati samo anatas (slika 5.1.5c–d). Sadržaj rutila je ispod granice detekcije. Porastom vremena anodizacije rutil postaje dominantna faza (slika 5.1.5e–g), što potvrđuje i tamno plava boja slojeva dobijenih u kasnijim etapama PEO procesa (slika 5.1.1) [133]. Osim TiO₂ kristalnih faza slojevi sadrže alumo–silikatnu fazu, silimanit (Sillimanite). Tokom PEO procesa razvijaju se lokalno visoke temperature (od ~ 2000 K do ~ 10000 K) pri čemu dolazi do transformacije anatas faze u rutil fazu [134,135] i formiranja silimanit faze [136]. Atomski odnos konstitutivnih elemenata kod silimanita je Al : Si = 2 : 1 (Al₂SiO₅), što odgovara podacima dobijenim EDS analizom slojeva dobijenih nakon 10 i 15 minuta anodizacije, tabela 5.1.2.

Iako se može očekivati prisustvo volframovih faza one nisu uočene. Jedan od razloga zašto nije moguće detektovati volframske faze je njegova mala koncentracija u elektrolitu (0,1 g/L Na₂WO₄·2H₂O). Osim toga, deponovani volfram je visoko dispergovan na površini oksidnog sloja. Grbić i saradnici su za istu vrstu oksidnih filmova dobijenih sprej pirolizom pokazali da se WO₃ faza može detektovati samo pri velikim koncentracijama (većim od 25%) [137]. Volframove faze nije moguće detektovati ni nakon značajnog povećanja njegovog sadržaja u elektrolitu (4 g/L Na₂WO₄·2H₂O).



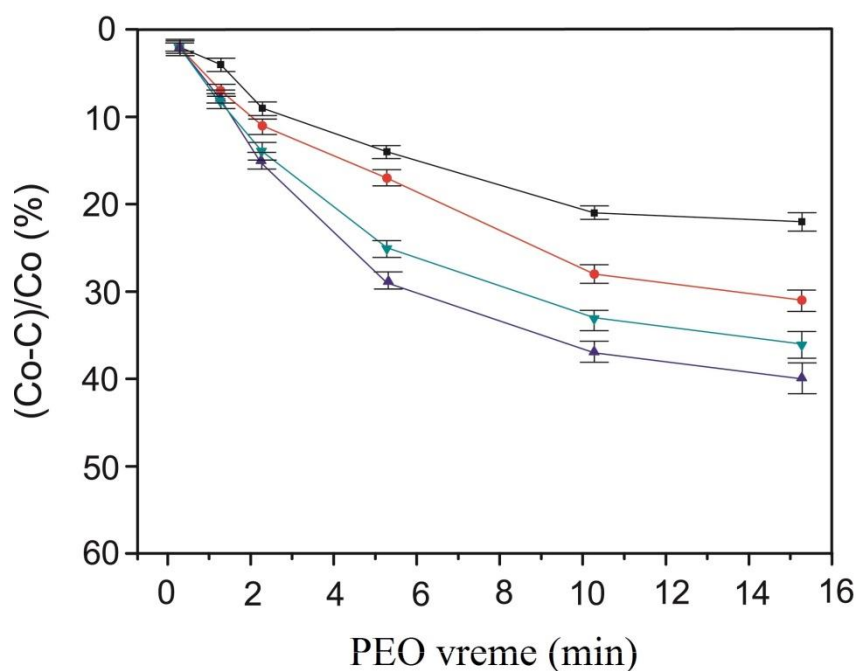
Slika 5.1.5. Difraktogrami korišćenog praha Degusa P25 (a), aluminijumskog supstrata (b) i oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama: 1 min (c), 2 min (d), 5 min (e), 10 min (f) i 15 min (g) PEO procesa aluminijuma u vodenom rastvoru 4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degusa P25 + 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (■ – aluminijum, ● – anatas, ▲ – rutil, ▼ – silimanit).

Kristalne faze Al_2O_3 nisu detektovane u difraktogramima i pored visokog sadržaja aluminijuma u slojevima. Zbog velike koncentracije silicijuma u elektrolitu (4 g/L $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) formira se silimanit umesto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ faza. Takođe, oblik difraktograma u opsegu od 20° do 35° ukazuje na inkorporaciju SiO_3^{2-} jona pri čemu se formira amorfna i/ili nanokristalna faza zajedno sa dobro definisanom alumo-silikatnom kristalnom fazom [138]. Zbog relativno visoke tačke topljenja TiO_2 nanočestica one se

nereaktivno ugrađuju u sloj i difraktogrami sadrže samo refleksije koji potiču od anatasa i rutila [138,139].

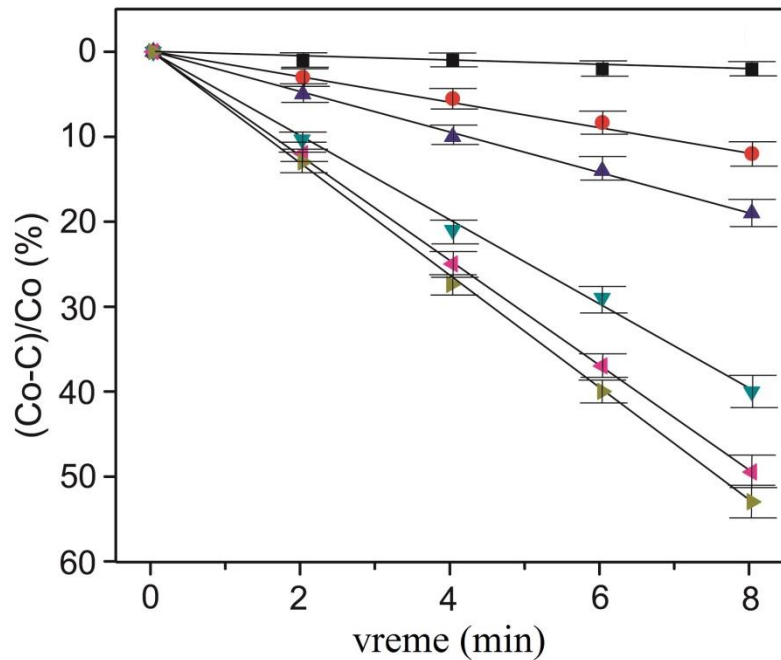
5.1.4 Fotokatalitička aktivnost volframom dopiranih TiO₂ fotokatalizatora

Fotokatalitička aktivnost slojeva formiranih PEO procesom u nosećem elektrolitu kome su dodate različite koncentracije TiO₂ nanočestica dobijena nakon 6 sati ozračivanja je prikazana na slici 5.1.6. Kao rezultat veće količine deponovanih TiO₂ nanočestica na površini fotokatalitička aktivnost slojeva se povećava njihovim dodavanjem u elektrolit sve do koncentracije od 2 g/L. Dalje povećanje koncentracije TiO₂ nanočestica smanjuje dostupnu fotokatalitički aktivnu površinu što rezultira smanjenom aktivnošću.



Slika 5.1.6. Fotokatalitička aktivnost slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu sa dodatkom različitih koncentracija TiO₂ nanočestica (■ – 0,5 g/L, ● – 1 g/L, ▲ – 2 g/L, ▼ – 4 g/L) nakon 6 sati ozračivanja.

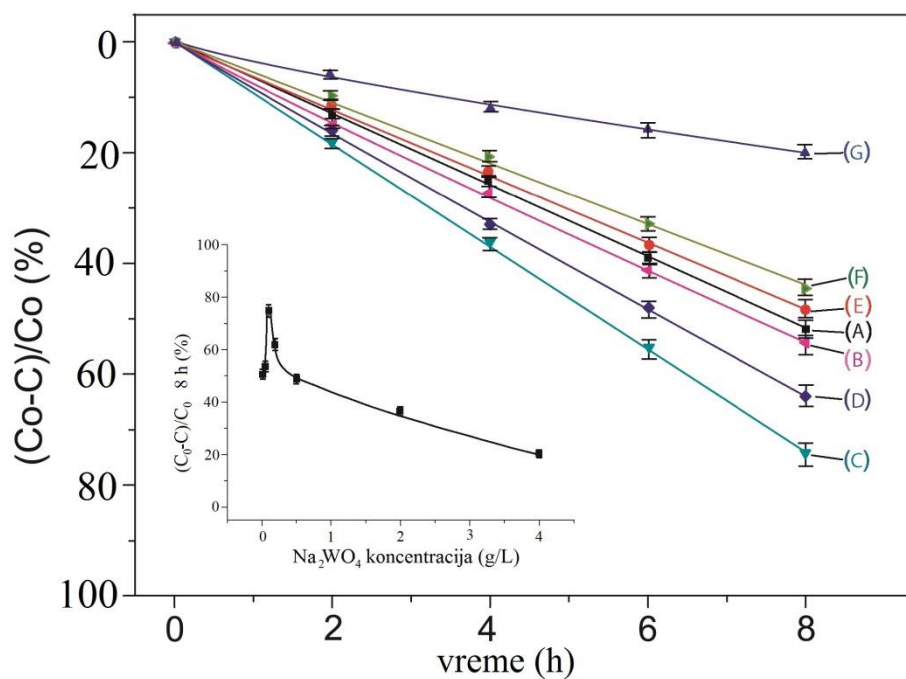
Pošto je koncentracija 2 g/L TiO₂ nanočestica optimalna detaljno je ispitana fotokatalitička aktivnost slojeva pri ovoj koncentraciji dobijenih u razlinitim etapama PEO procesa. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5.1.7. Produženim PEO procesom dobijaju se fotokatalitički aktivniji slojevi, pri čemu aktivnost značajno raste sa vremenom procesa do 5 minuta. Nakon toga, zbog promene morfologije površine aktivnost dobijenih fotokatalizatora umereno raste.



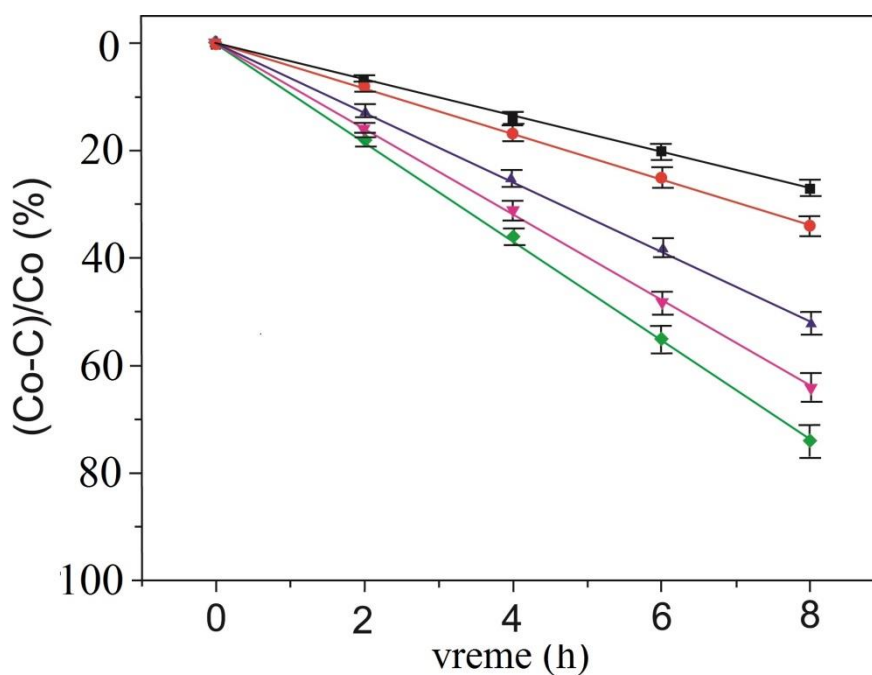
Slika 5.1.7. Fotokatalitička aktivnost slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 2 g/L TiO_2 nanočestica u različitim etapama PEO procesa (■ – 0 min, ● – 1 min, ▲ – 2 min, ▼ – 5 min, ◄ – 10 min, ► – 15 min)

Zavisnost fotokatalitičke aktivnosti volframom dopiranih TiO_2 slojeva od koncentracije natrijum volframata u elektrolitu prikazana je na slici 5.1.8. Najveću fotokatalitičku aktivnost, oko 75% nakon 8 sati ozračivanja, imaju slojevi dobijeni u elektrolitu sa 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Povećanjem sadržaja natrijum volframata aktivnost se smanjuje. Efikasnost fotokatalizatora zavisi od vremena života fotostvorenih parova elektron–šupljina. Pravilna interakcija TiO_2 sa volframom poboljšava razdvajanje naelektrisanja. Međutim, postoji optimalna koncentracija volframa jer njegov višak ubrzava rekombinaciju. Koncentracija manja od 0,2 g/L je povoljna. Slični rezultati za povoljan Ti : W odnos postoje u literaturi [140,141].

Uticaoje trajanja PEO procesa na aktivnost fotokatalizatora dobijenih u elektrolitu sa dodatkom 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ je dat na slici 5.1.9. Fotoaktivnost raste sa vremenom PEO procesa. Iako se sadržaj fotokatalitički aktivnog anatasa smanjuje (slika 5.1.5) i odnos Ti : W odstupa od optimalnog kako PEO proces napreduje što bi trebalo da rezultira smanjenom aktivnošću fotokatalizatora [142,143], ona usled povećanja dostupne površine za dekompoziciju MO raste.



Slika 5.1.8. Fotokatalitička aktivnost volframom dopiranih TiO_2 slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 2 g/L TiO_2 nanočestica i različitih koncentracija $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A – 0 g/L, B – 0,02 g/L, C – 0,1 g/L, D – 0,2 g/L, E – 0,5 g/L, F – 2 g/L i G – 4 g/L) i fotokatalitičko razlaganje MO nakon 8 sati ozračivanja na fotokatalizatorima sintetisanim u elektrolitima sa različitim sadržajem $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Slika 5.1.9. Fotokatalitička aktivnost volframom dopiranih TiO_2 slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 2 g/L TiO_2 nanočestica i 0,1 g/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u različitim etapama PEO procesa (■ – 1 min, ● – 2 min, ▲ – 5 min, ▼ – 10 min, ◆ – 15 min).

5.2 Fotokatalizatori na bazi ZnO praha dobijeni PEO procesom na aluminijumu

U ovom poglavlju biće predstavljene rezultati sinteze i karakterizacije fotokatalizatora na bazi ZnO praha na aluminijumskom supstratu. Detaljno su ispitana fotoluminescentna i katalitička svojstva dobijenih oksidnih slojeva. Ekstremni uslovi koji vladaju u toku PEO procesa omogućavaju da se elektroneutralne čestice ZnO iz elektrolita deponuju na različite supstrate. Zbog izuzetnih osobina ZnO oksidni slojevi dobijeni na ovaj način mogu biti zanimljivi za različite primene.

5.2.1 Sinteza i karakterizacija ZnO fotokatalizatora

Kao i pri sintezi TiO₂ fotokatalizatora, pravougaoni uzorci aluminijuma dimenzija: 25 mm x 10 mm x 0,25 mm, 99,5% čistoće su korišćeni kao radna elektroda (anoda) tokom PEO procesa. Vodeni rastvor 0,1 M borne kiseline (H₃BO₃) i 0,05 M boraksa (Na₂B₄O₇·10H₂O) je korišćen kao noseći elektrolit. Komercijalno dostupan ZnO prah je korišćen kao izvor nanočestica koje su dodate osnovnom elektrolitu u koncentraciji 2 g/L. Prosečna veličina ZnO nanočestica je oko 28 nm, izračunata Viliamson–Holovom analizom. Anodizacija je vršena u režimu konstantne gustine struje od 150 mA/cm². Neophodna aparatura i sama sinteza uzoraka je slična kao kod sinteze TiO₂ fotokatalizatora, opisana u poglavljima 4.1 i 5.1.1.

Fazni sastav dobijenih slojeva je određen XRD difrakcijom, Rigaku Ultima IV instrumentom, u Brag–Brentano geometriji Ni–filtriranim CuK α ($\lambda = 0,154178$ nm) zračenjem. Merenje je vršeno u opsegu 2θ od 20° do 80° sa korakom od 0,020° brzinom 2° min⁻¹.

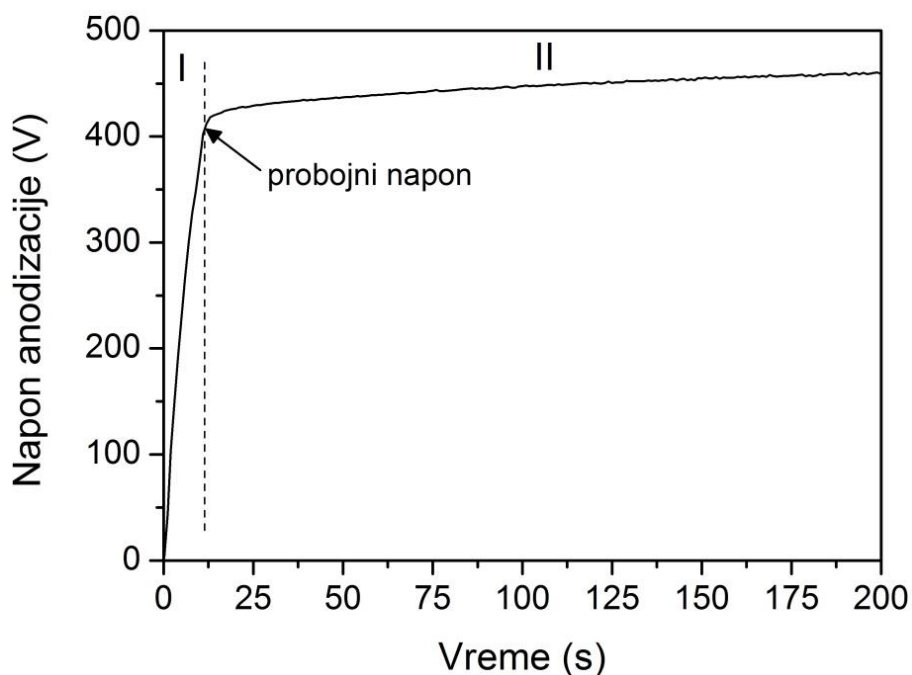
Ramanovi spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi korišćenjem TriVista 557 Ramanovog spektrofotometra koji sadrži azotom hlađeni CCD detektor. Kao izvor zračenja korišćeno je monohromatsko lasersko zračenje na 532 nm.

Fotoluminescentni spektri su dobijeni uz pomoć Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3–22 spektrofluorometra. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi korišćenjem Xe lampe kao izvora zračenja. Dobijeni spektri su korigovani na spektralnu osetljivost mernog sistema i spektralnu distribuciju Xe lampe.

Morfologija, hemijski sastav i fotokatalitička aktivnost je određena kao i kod TiO₂ fotokatalizatora, poglavlje 5.1.1.

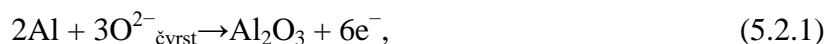
5.2.2 Morfologija, hemijski i fazni sastav ZnO fotokatalizatora

Na slici 5.2.1 data je promena napona sa vremenom u toku PEO procesa aluminijuma u vodenom rastvoru $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ g/L ZnO}$. Slično kao kod formiranja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatora, na početku anodizacije napon linearno raste sa vremenom do vrednosti od oko 400 V, brzinom 34 V/s (faza I na slici 5.2.1), što je praćeno rastom kompaktnog barijernog oksidnog sloja [144]. Za vreme anodizacije elektroni u provodnoj traci aluminijum oksida se pod dejstvom jakog električnog polja ubrzavaju [145], i kada lavina ovih ubrzanih elektrona dostigne kritičnu vrednost javlja se električni proboj praćen pojavom mikropražnjenja. Nakon proboja napon i dalje raste, ali je nagib naponske krive manji (faza II na slici 5.2.1).



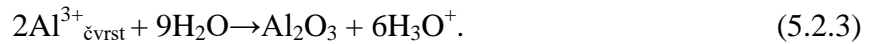
Slika 5.2.1. Promena napona u toku anodizacije aluminijuma u režimu konstantne gustine struje 150 mA/cm^2 u vodenom rastvoru $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ g/L ZnO}$.

Oksidni slojevi na aluminijumu rastu na granicama aluminijum–oksid i oksid–elektrolit. Pod dejstvom jakog električnog polja dolazi do migracije $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ i Al^{3+} jona i rasta slojeva. Na granici aluminijum–oksid rast se može opisati sledećim relacijama [52]:





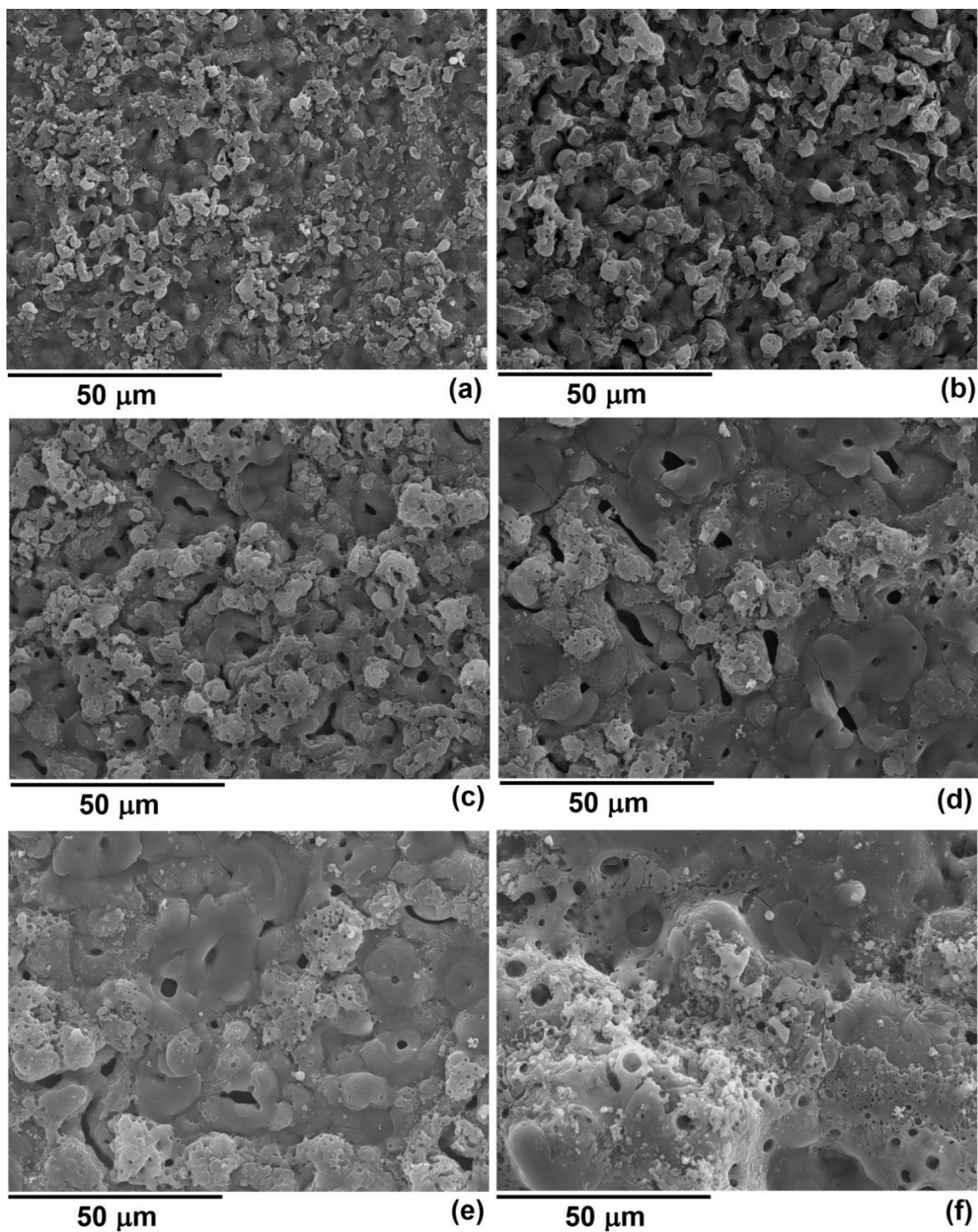
Istovremeno na granici oksid–elektrolit, Al^{3+} joni reaguju sa molekulima vode prema reakciji:



Katjoni se izbacuju iz kanala za pražnjenje u elektrolit, dok se anjonske komponente elektrolita pod dejstvom polja uvlače u kanale za pražnjenje i učestvuju u reakcijama. Oksidovani aluminijum koji je izbačen iz kanala za pražnjenje se u kontaktu sa elektrolitom brzo hladi uvećavajući debljinu oksidnog sloja. Kanali za pražnjenje se hlade i produkti reakcija se deponuju na zidove kanala. Ovaj proces se ponavlja na velikom broju mesta dovodeći do rasta oksidnog sloja preko cele površine anode. Usled elektroforetskog efekta ZnO nanočestice se kreću prema anodi. Pod dejstvom ekstremno visokih lokalnih pritisaka i temperatura ZnO nanočestice koje se nađu u okolini mikropražnjenja se deponuju u oksidni sloj.

SEM slike oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa su date na slici 5.2.2. Mogu se uočiti brojni mikrokanali različitih oblika i prečnika kao i regioni nastali deponovanjem otopljenog materijala koji je ohlađen u kontaktu sa elektrolitom. Rezultati EDS analize površina sa slike 5.2.2, su dati u tabeli 5.2.1. Slojevi se sastoje od Al, Zn i O. Koncentracija Zn se povećava sa vremenom trajanja PEO procesa. Iako se može očekivati prisustvo bora koji se u sloj ugrađuje iz elektrolita [146], zbog niske koncentracije (manje od granice detekcije EDS analize) on nije primećen.

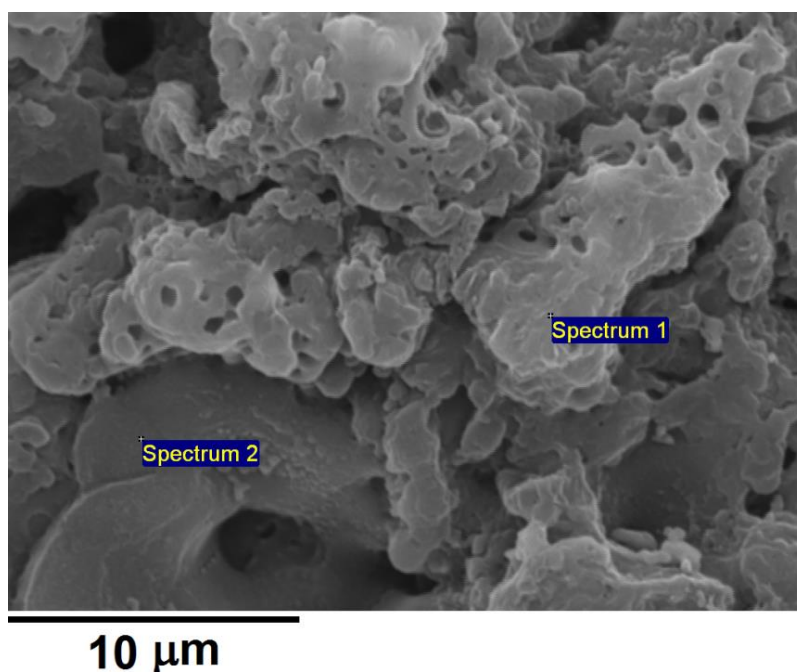
Na slici 5.2.3 data je SEM slika površine oksidnog sloja dobijenog nakon 5 minuta PEO procesa i EDS analiza dva različita regiona čiji su rezultati dati u tabeli 5.2.2. U kanalima u kojima se odigravaju mikropražnjenja su detektovane velike količine aluminijuma i kiseonika (Spectrum 2), dok zrna uočena na površini sadrže značajnu količinu cinka (Spectrum 1).



Slika 5.2.2. SEM slike oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa aluminijuma u vodenom rastvoru $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ g/L ZnO}$: (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min, (f) 30 min.

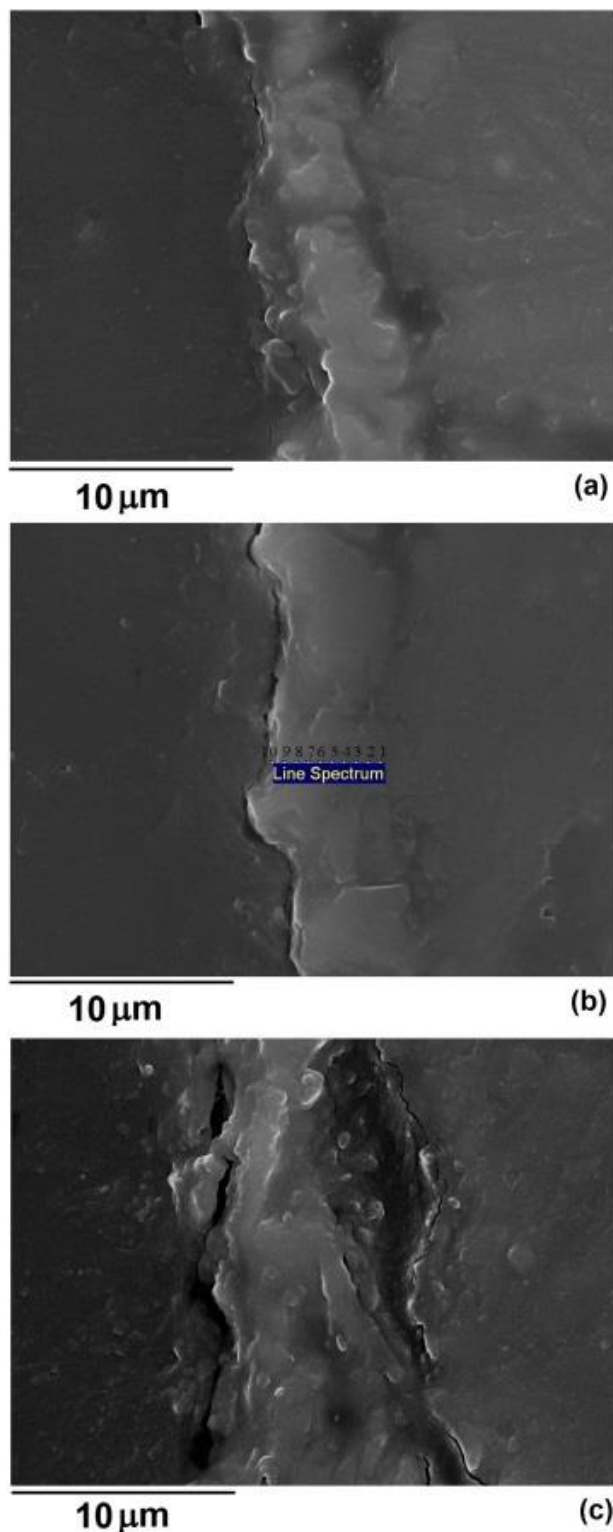
Tabela 5.2.1. EDS analiza slojeva sa slike 5.2.2.

Uzorak	Vreme anodizacije (s)	Atomski procenti (%)		
		Al	O	Zn
Slika 5.2.2a	1	54,49	45,17	0,34
Slika 5.2.2b	2	45,75	53,73	0,52
Slika 5.2.2c	5	43,46	55,12	1,42
Slika 5.2.2d	10	40,10	58,12	1,78
Slika 5.2.2e	15	38,85	59,12	2,03
Slika 5.2.2f	30	26,40	65,66	7,94

**Slika 5.2.3.** SEM slika oksidnog sloja dobijenog nakon 5 minuta PEO procesa sa označenim oblastima EDS analize čiji su rezultati dati u tabeli 5.2.2.**Tabela 5.2.2.** EDS analiza oksidnog sloja sa slike 5.2.3.

Spectrum	Atomski procenti (%)		
	Al	O	Zn
1	30,99	63,96	5,04
2	49,42	49,94	0,64

SEM slike poliranih poprečnih preseka dobijenih slojeva su date na slici 5.2.4. Slojevi debljine oko $4,9\ \mu\text{m}$, $6,6\ \mu\text{m}$ i $8,8\ \mu\text{m}$ se formiraju nakon 10, 15 i 30 minuta PEO procesa, respektivno.



Slika 5.2.4. SEM slike poliranih poprečnih preseka oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa: (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 30 min.

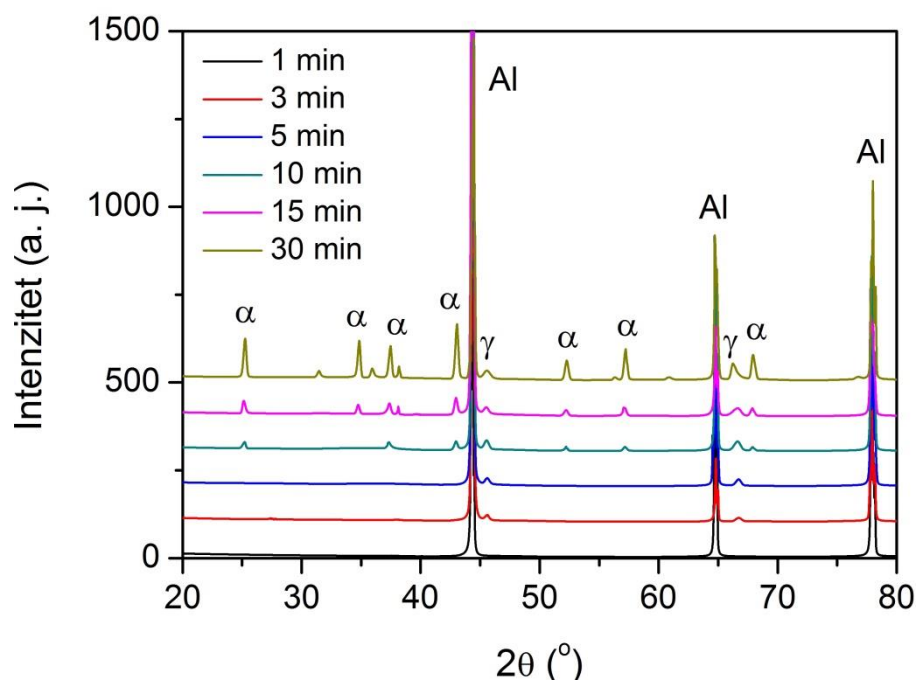
U cilju određivanja hemijskog sastava na različitim dubinama urađena je EDS linijska analiza pripremljenog poprečnog preseka dobijenog sloja (slika 5.2.4b) čiji su rezultati dati u tabeli 5.2.3. Elementarni Zn je detektovan kroz celu dubinu oksidnog sloja, ali raspodela nije ravnomerna i njegov sadržaj raste idući prema površini sloja.

Tabela 5.2.3. EDS linijska analiza oksidnog sloja sa slike 5.2.4b po dubini.

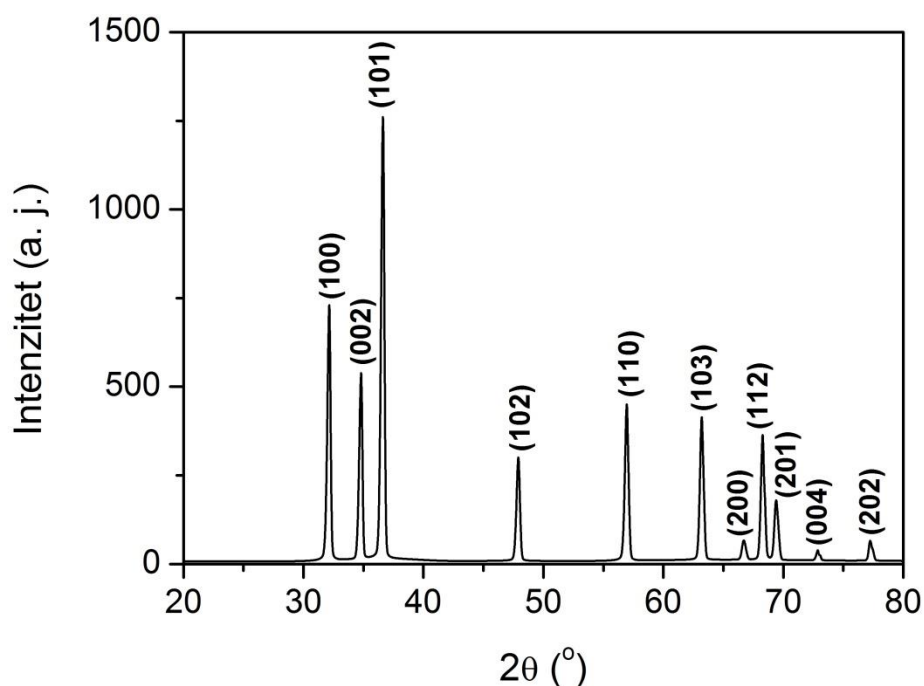
Tačka	Atomski procenti (%)		
	Al	O	Zn
1	63,56	36,29	0,15
2	57,68	42,08	0,23
3	58,69	41,05	0,26
4	55,92	43,80	0,28
5	55,16	44,61	0,23
6	51,53	48,19	0,28
7	48,29	51,45	0,26
8	49,18	50,36	0,46
9	48,43	50,83	0,74
10	47,58	51,09	1,28

Na slici 5.2.5 dati su difraktogrami oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa. Slojevi su delimično kristalizovani i uglavnom se sastoje od α -Al₂O₃ i γ -Al₂O₃. Nakon 3 minuta procesa slojevi postepeno kristalizuju prelaskom amorfne alumine u γ -Al₂O₃. Amorfna alumina prelazi u γ -Al₂O₃ fazu na temperaturama od 800 °C do 950 °C. Metastabilna γ -Al₂O₃ nakon 10 minuta PEO procesa prelazi u termodinamički stabilnu na svim temperaturama α -Al₂O₃. Daljim produžetkom PEO procesa α -Al₂O₃ postaje dominantna faza.

Difraktogram korišćenog ZnO praha je prikazan na slici 5.2.6. Maksimumi odgovaraju (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) i (1 1 2) ravnima heksagonalne vurticne (wurtzite) kristalne faze ZnO. Svi maksimumi se dobro slažu sa podacima iz literature i nisu uočeni nepoznati maksimumi što ukazuje na visoku čistoću korišćenog ZnO praha. Ipak u difraktogramima dobijenih slojeva se ne mogu identifikovati maksimumi koji potiču od ZnO (slika 5.2.5). Glavni razlog za to je niska koncentracija ravnomerno dispergovanih ZnO čestica na površini oksidnog sloja.



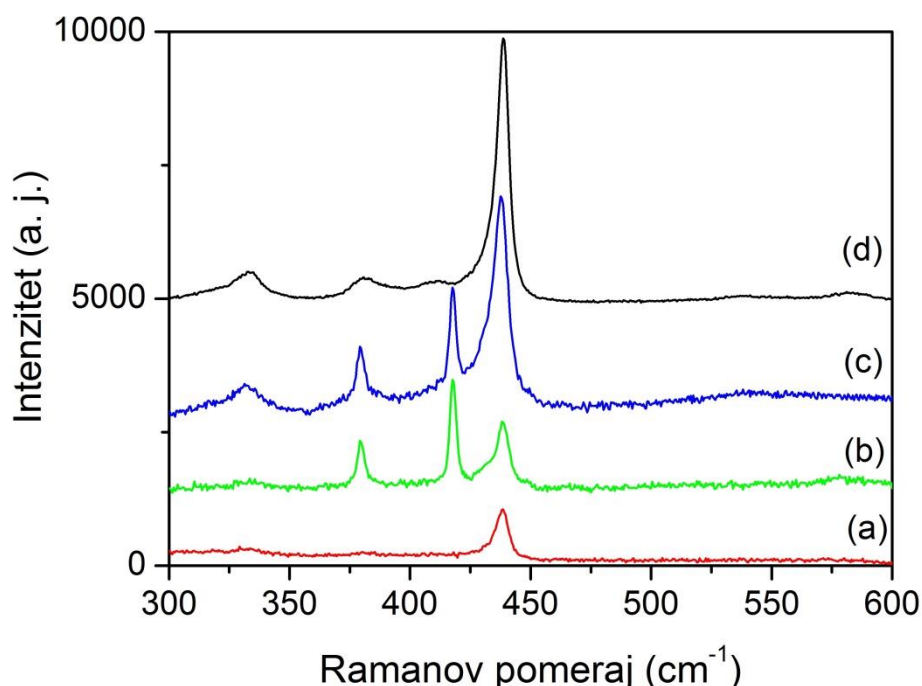
Slika 5.2.5. Difraktogrami oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa aluminijuma u vodenom rastvoru 0,1 M H_3BO_3 + 0,05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L ZnO.



Slika 5.2.6. Difraktogram korišćenog ZnO praha.

Pošto se XRD difrakcijom ne može utvrditi postojanje ZnO faza urađena je Ramanova spektroskopija dobijenih oksidnih slojeva. Dobijeni spektri su prikazani na slici 5.2.7. Ramanov spektar korišćenog praha (slika 5.2.7d) karakteriše intenzivna traka na oko 438 cm^{-1} , koja odgovara E_2 modu, što je najjači Ramanov mod vurcitrne kristalne strukture

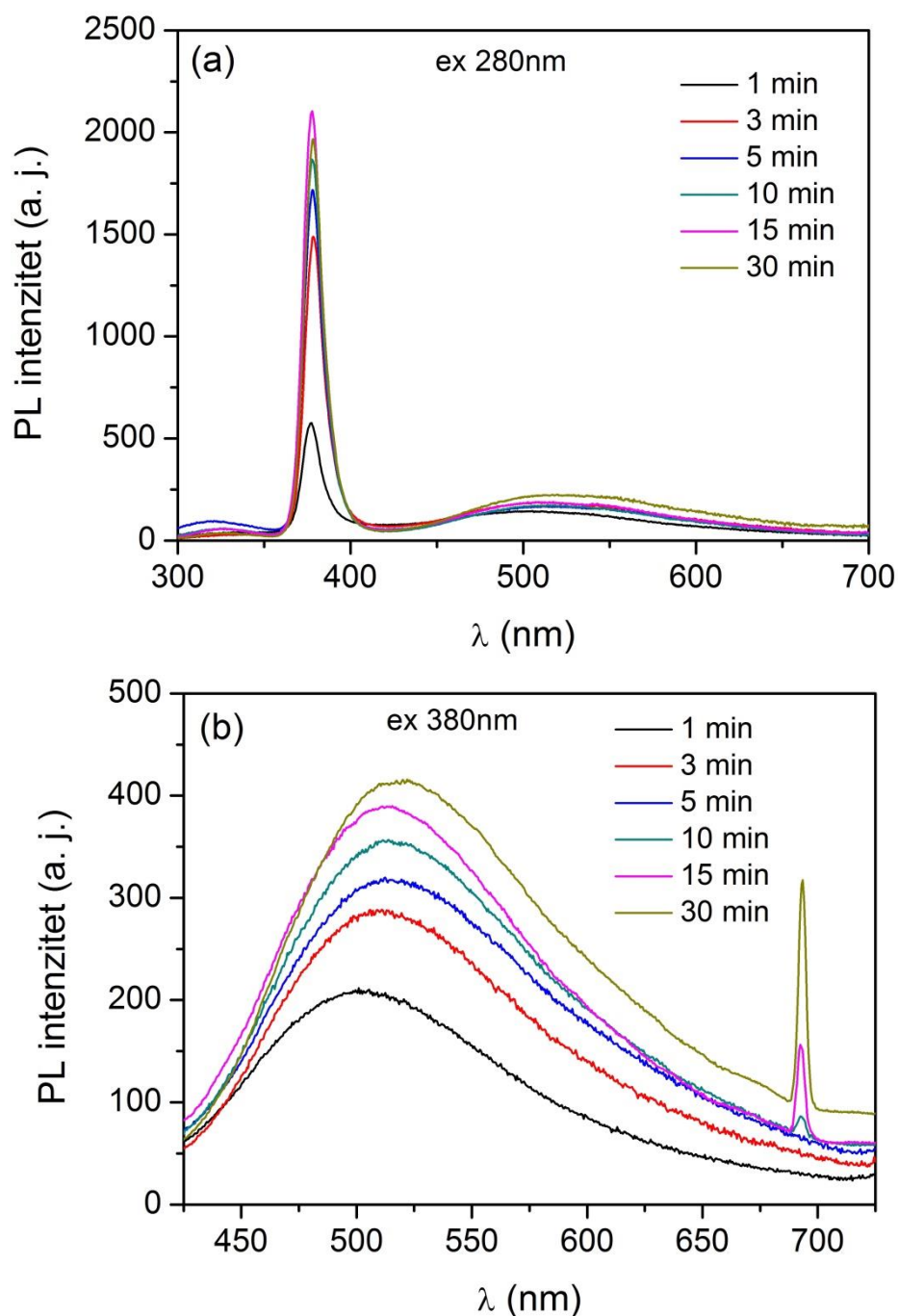
ZnO [147]. Traka na oko 329 cm^{-1} predstavlja akustični mod, dok trake na oko 381 cm^{-1} i 410 cm^{-1} potiču od A_1 i E_1 transverzalnih optičkih fonona [148]. Jaka traka na 438 cm^{-1} je identifikovana u svim Ramanovim spektrima dobijenih slojeva. Intenzivne trake na oko 418 cm^{-1} i 379 cm^{-1} u spektrima slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa odgovaraju A_{1g} i E_g Ramanovim aktivnim modovima $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [149]. Glavni E_2 mod ZnO se blago širi sa produžetkom vremena PEO procesa zbog poklapanja sa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aktivnim modom E_g na oko 438 cm^{-1} [149].



Slika 5.2.7. Ramanovi spektri oksidnih slojeva dobijenih nakon 3 minuta (a), 10 minuta (b), 15 minuta (c) PEO procesa i spektar korišćenog ZnO praha (d).

5.2.3 Fotoluminescentne i fotokatalitičke osobine $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva

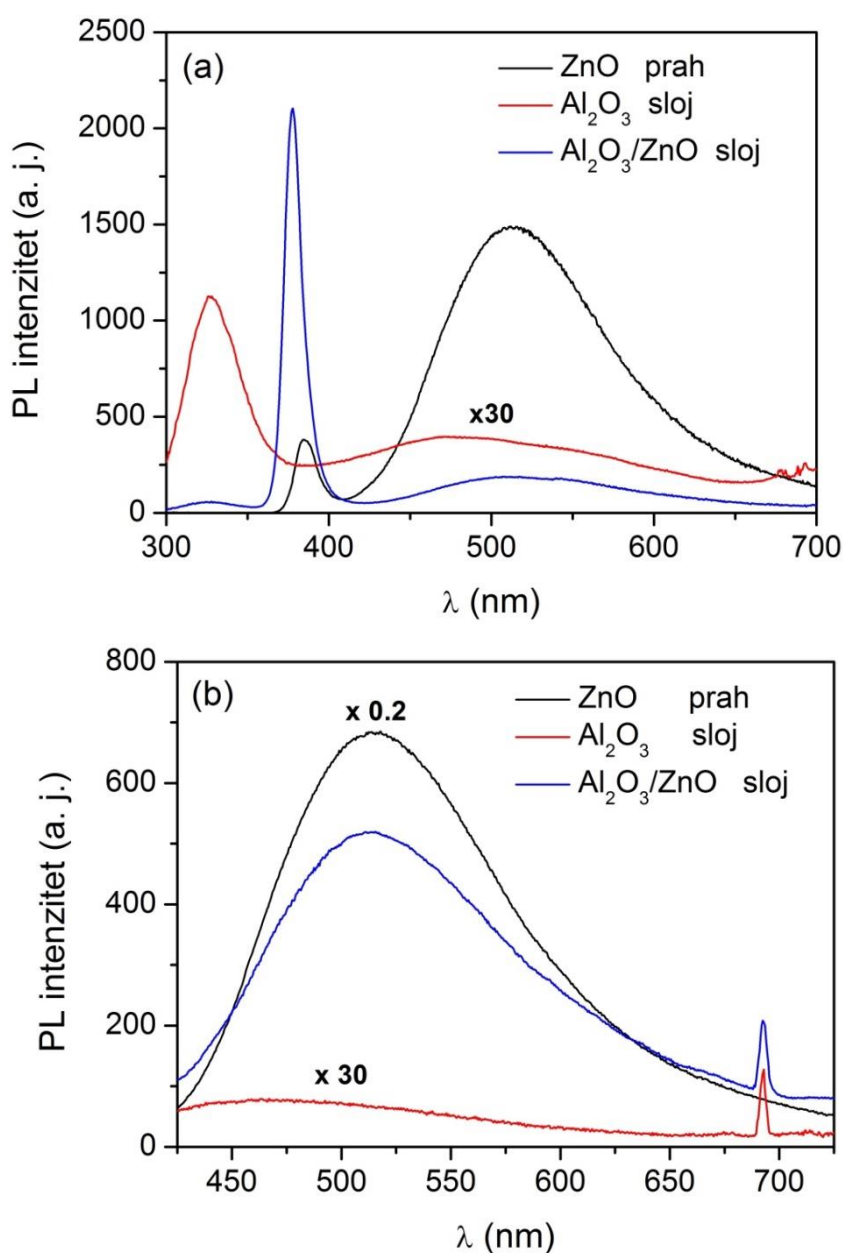
Emisioni fotoluminescentni spektri $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva formiranih PEO procesom su prikazani na slici 5.2.8. Fotoluminescentni spektri prikazani na slici 5.2.8a se sastoje od intenzivnog maksimuma na oko 385 nm i dve široke trake u vidljivoj oblasti sa maksimumom na oko 510 nm i u bliskoj UV oblasti sa maksimumom na oko 327 nm. Na slici 5.2.8b pored široke trake pojavljuje se oštar maksimum na oko 693 nm. Da bi se utvrdilo koji maksimumi potiču od Al_2O_3 , a koji od ZnO snimljeni su fotoluminescentni spektri sloja formiranog u vodenom rastvoru $0,1\text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i korišćenog ZnO praha. Dobijeni spektri su prikazani na slici 5.2.9.



Slika 5.2.8. Fotoluminescentni spektri oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa: (a) spektri dobijeni ekscitacionom talasnom dužinom od 280 nm, (b) spektri dobijeni ekscitacionom talasnom dužinom od 380 nm.

Fotoluminescentni spektri ZnO praša se sastoje od relativno slabe emisije trake u bliskoj UV oblasti sa maksimumom na oko 385 nm i široke emisije zelene trake sa maksimumom na oko 510 nm. Zelena emisija ZnO potiče od kiseoničnih i cinkovih vakansija [150], dok bliska UV emisija nastaje kao posledica rekombinacije slobodnih naelektrisanja [151]. Široke fotoluminescentne trake Al_2O_3 potiču od kiseoničnih vakansija (F i F^+ centara)

i javljaju se u opsegu od 300 nm do 600 nm [152]. Emisione trake sa maksimumima na oko 327 nm i 693 nm potiču od F^+ centara α - Al_2O_3 [152,153]. Intenzitet fotoluminescencije Al_2O_3 slojeva je mnogo manji nego kod $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva formiranih pod identičnim uslovima (ista gustina struje i trajanje anodizacije). Prema tome, glavni doprinos fotoluminescenciji $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva potiče od ZnO. Maksimum α - Al_2O_3 na 693 nm se može detektovati u spektrima slojeva formiranih nakon 10 minuta PEO procesa što je u skladu sa XRD i Ramanovim merenjima.



Slika 5.2.9. Fotoluminescentni spektri ZnO praha, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ oksidnih slojeva dobijenih nakon 15 minuta PEO procesa: (a) spektri dobijeni ekscitacionom talasnom dužinom od 280 nm, (b) spektri dobijeni ekscitacionom talasnom dužinom od 380 nm.

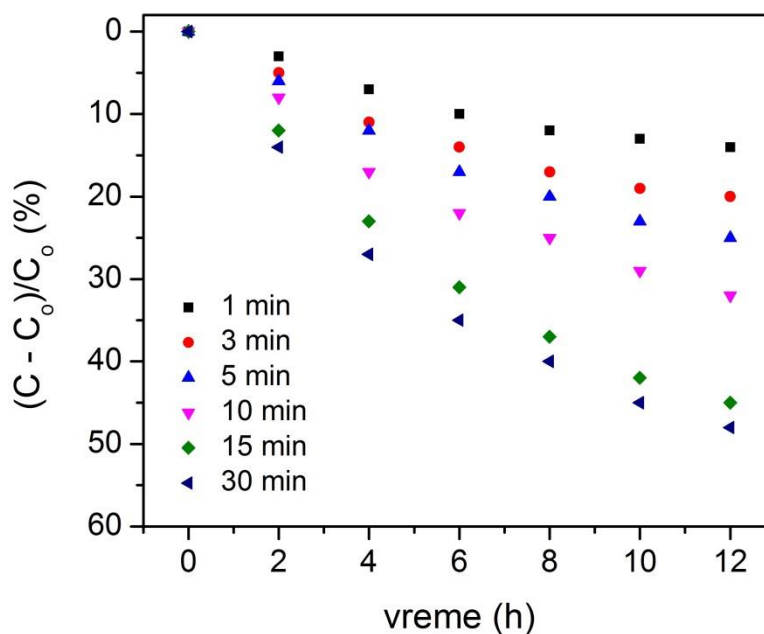
Intenzitet fotoluminescencije $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva se povećava produženim trajanjem PEO procesa (slika 5.2.8), ali za razliku od ZnO praha, fotoluminescencija u bliskoj UV oblasti je znatno intenzivnija od fotoluminescencije zelene oblasti, odnosno Al_2O_3 sloj dovodi do povećanja UV i smanjenja zelene fotoluminescencije ZnO [154]. Atomi kiseonika prelaze iz Al_2O_3 sloja u ZnO gde zauzimaju upražnjena mesta čime se smanjuje broj kiseoničnih vakansija, a samim tim i zelena fotoluminescencija ZnO. I drugi autori su potvrdili da povećanje kvaliteta kristalne strukture ZnO (smanjen broj strukturnih defekata, kiseoničnih vakansija i nečistoća) inicira intenzivnu blisku UV fotoluminescenciju koja može potisnuti zelenu [155–157].

Fotokatalitička aktivnost $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa je prikazana na slici 5.2.10. Aktivnost raste produženjem vremena PEO procesa. Poznato je da Al_2O_3 nije fotokatalitički aktivan i rast aktivnosti je posledica povećanja sadržaja visoko dispergovanih ZnO nanočestica. Distribucija ZnO nanočestica po dubini sloja je nehomogena (tabela 5.2.3). Pri dobijanju oksidnih slojeva korišćen je elektrolit čija pH vrednost (~ 8) je ispod izoelektrične tačke ZnO (~ 10) i zato je površina ZnO nanočestica pozitivno naelektrisan tokom eksperimenta [158]. Zbog toga postoje odbojne sile između pozitivno naelektrisanih ZnO nanočestica i anode, pa se u ranim fazama anodizacije mala količina nanočestica ugrađuje u sloj. Kako se debljina oksidnog sloja povećava jačina električnog polja opada pri čemu se intenzitet odbojnih sila smanjuje. Smanjen intenzitet odbojnih sila olakšava pristup ZnO nanočestica anodi i njihov sadržaj se progresivno povećava idući prema površini oksidnog sloja.

Rast fotokatalitičke aktivnosti prati rast intenziteta fotoluminescencije koji odražava stopu rekombinacije slobodnih naelektrisanja. Zato fotokatalizatori sa intenzivnijom fotoluminescencijom imaju manju fotokatalitičku aktivnost i obrnuto. Pošto rast fotoluminescencije prati rast aktivnosti može se zaključiti da se priroda fotoaktivnih centara $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva ne menja sa produženim vremenom PEO procesa, već da samo njihov broj raste.

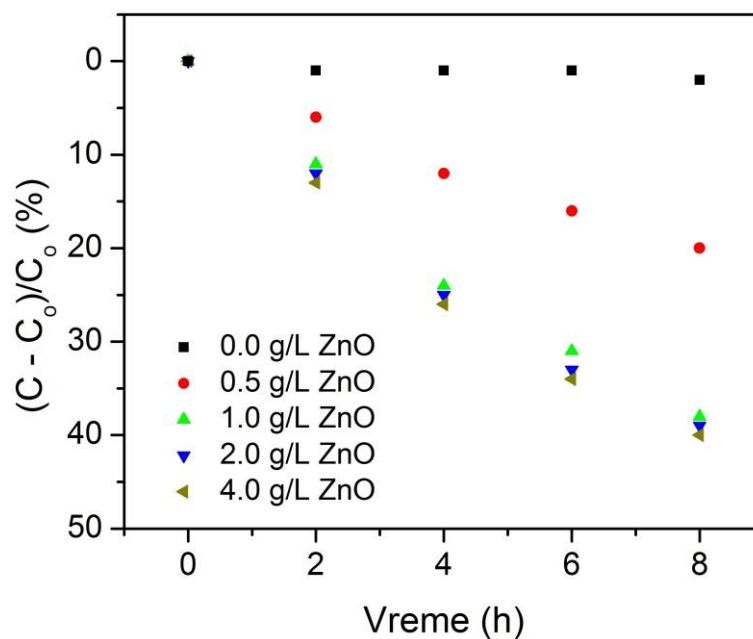
Postepenom kristalizacijom slojeva, odnosno produženim trajanjem PEO procesa, od amorfne alumine preko $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (slika 5.2.5), aktivna površina slojeva se značajno smanjuje. Specifična površina amorfne alumine je nekoliko stotina m^2g^{-1} , dok je specifična površina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nekoliko m^2g^{-1} [159]. Istovremeno, sadržaj ZnO u slojevima se povećava (tabela 5.2.1) i doprinos pojedinačnih faktora u ukupnoj fotokatalitičkoj aktivnosti postaje složen. Iako postoji značajno povećanje sadržaja ZnO, fotokatalitička aktivnost

slojeva dobijenih nakon 15 i 30 minuta PEO procesa je približno ista, usled ograničenog broja fotoaktivnih centara.



Slika 5.2.10. Fotokatalitička aktivnost $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa.

Uticaj koncentracije ZnO nanočestica u elektrolitu na fotokatalitičku aktivnost dobijenih slojeva je predstavljen na slici 5.2.11.



Slika 5.2.11. Fotokatalitička aktivnost oksidnih slojeva dobijenih nakon 15 minuta PEO procesa aluminijuma u vodenom rastvoru $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sa različitim dodatkom ZnO nanočestica.

Slojevi dobijeni PEO procesom u vodenom rastvoru 0,1 M H_3BO_3 + 0,05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bez i sa dodatkom ZnO nanočestica u različitim koncentracijama (0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L i 4 g/L) pokazuju različitu fotokatalitičku aktivnost. Rastom koncentracije do 1 g/L raste fotokatalitička aktivnost slojeva. Broj dostupnih fotokatalitički aktivnih mesta se značajno ne menja nakon povećanja koncentracije nanočestica u elektrolitu iznad 1 g/L, usled ograničenog sadržaja ZnO na površini oksidnih slojeva i fotokatalitička aktivnost se dalje ne povećava. Slojevi pripremljeni u elektrolitu bez ZnO nanočestica su fotokatalitički neaktivni.

5.3 Fotokatalizatori na bazi ZnO praha dopirani volframom

Fotokatalizatori na bazi ZnO se mogu pobuditi samo UV zračenjem zbog širokog energijskog procepa i zato se sunčevo zračenje ne može efikasno koristiti kao izvor energije. Osim toga, brza rekombinacija fotogenerisanih parova naelektrisanja značajno smanjuje njihovu fotokatalitičku aktivnost. Stoga se ovi fotokatalizatori dopiraju drugim elementima čime se može proširiti njihov apsorpcioni spektar prema vidljivoj oblasti ili smanjiti stopa rekombinacije naelektrisanja.

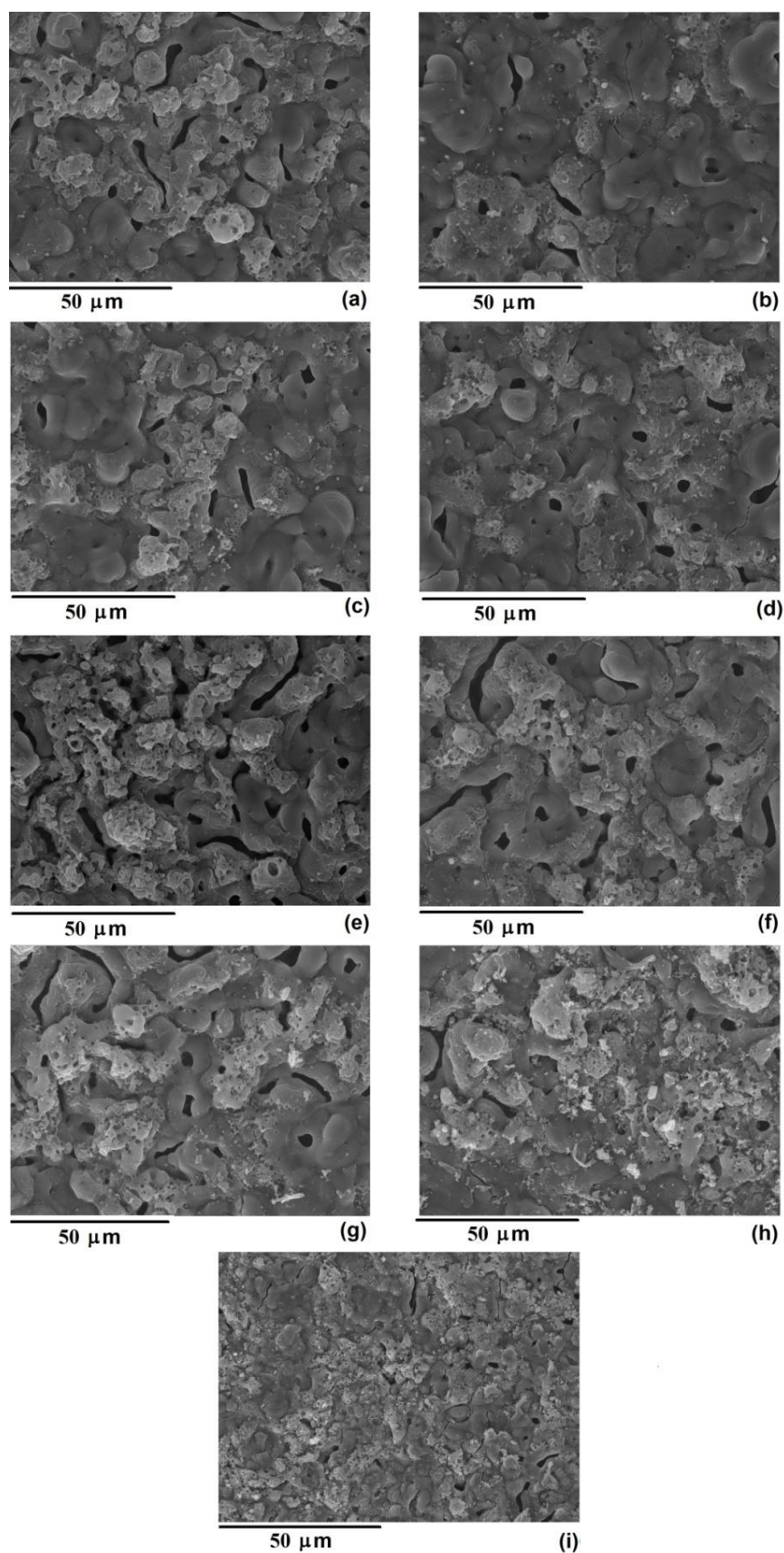
ZnO fotokatalizatori se često dopiraju volframom korišćenjem različitih metoda [160–162]. Energijski procep WO_3 je manji od energijskog procepa ZnO, te kompozitni ZnO/ WO_3 fotokatalizator apsorbuje svetlost iz vidljivog dela spektra. Kod ZnO/ WO_3 fotokatalizatora je poboljšano i razdvajanje slobodnih naelektrisanja čime se smanjuje rekombinacija parova naelektrisanja kod oba poluprovodnika, poglavlje 3.2.4.

U ovom poglavlju biće predstavljeni rezultati sinteze i karakterizacije volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ fotokatalizatora. Sam proces sinteze je optimizovan u cilju dobijanja maksimalne fotokatalitičke aktivnosti.

5.3.1 Sinteza, morfologija, hemijski i fazni sastav volframom dopiranih ZnO fotokatalizatora

Kao noseći elektrolit pri sintezi slojeva korišćen je vodeni rastvor 0,1 M H_3BO_3 + 0,05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L ZnO, kome je dodavan natrijum volframat u različitim koncentracijama. ZnO prah visoke čistoće je korišćen kao izvor nanočestica. Postupak sinteze i metode karakterizacije slojeva su slični kao kod TiO_2 i ZnO fotokatalizatora i opisani su u poglavljima 5.1.1 i 5.2.1.

SEM slike volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ fotokatalizatora dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu kome su dodate različite koncentracije natrijum volframata su date na slici 5.3.1. Površine slojeva su obogaćene mnoštvom kanala za pražnjenje različitih oblika i dimenzija. Rezultati integralne EDS analize slojeva sa slike 5.3.1 su dati u tabeli 5.3.1. Slojevi se sastoje od Al, O, Zn i W. Kao što se može očekivati, sadržaj W u slojevima raste sa porastom koncentracije natrijum volframata u elektrolitu.

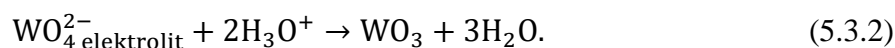
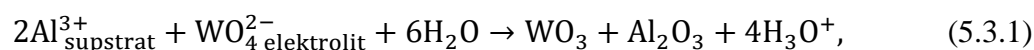


Slika 5.3.1. SEM slike oksidnih slojeva formiranih u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija natrijum volframata: (a) 0,0 g/L, (b) 0,05 g/L, (c) 0,1 g/L, (d) 0,2 g/L, (e) 0,3 g/L, (f) 0,4 g/L, (g) 0,5 g/L, (h) 1,0 g/L i (i) 2,0 g/L.

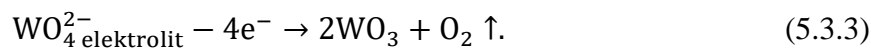
Tabela 5.3.1. EDS analiza slojeva sa slike 5.3.1.

Uzorak	Atomski procenti (%)			
	Al	O	Zn	W
Slika 5.3.1a	36,11	62,95	0,94	/
Slika 5.3.1b	36,87	62,32	0,81	0,04
Slika 5.3.1c	36,25	62,61	1,00	0,14
Slika 5.3.1d	35,98	62,78	1,02	0,22
Slika 5.3.1e	35,74	63,06	0,94	0,26
Slika 5.3.1f	36,14	62,54	0,98	0,34
Slika 5.3.1g	35,44	63,07	1,11	0,38
Slika 5.3.1h	35,18	62,95	1,28	0,59
Slika 5.3.1i	34,39	62,97	1,20	1,44

Istopljeni aluminijum izbačen iz kanala za pražnjenje se oksidiše i brzo hladi u kontaktu sa elektrolitom pri čemu se povećava debljina sloja oko kanala. Lokalno visoke temperature i pritisci nastali razvojem mikropražnjenja omogućavaju deponovanje čestica ZnO koje se nalaze u blizini. Inkorporacija volframa u slojeve se može opisati sledećim relacijama [17]:



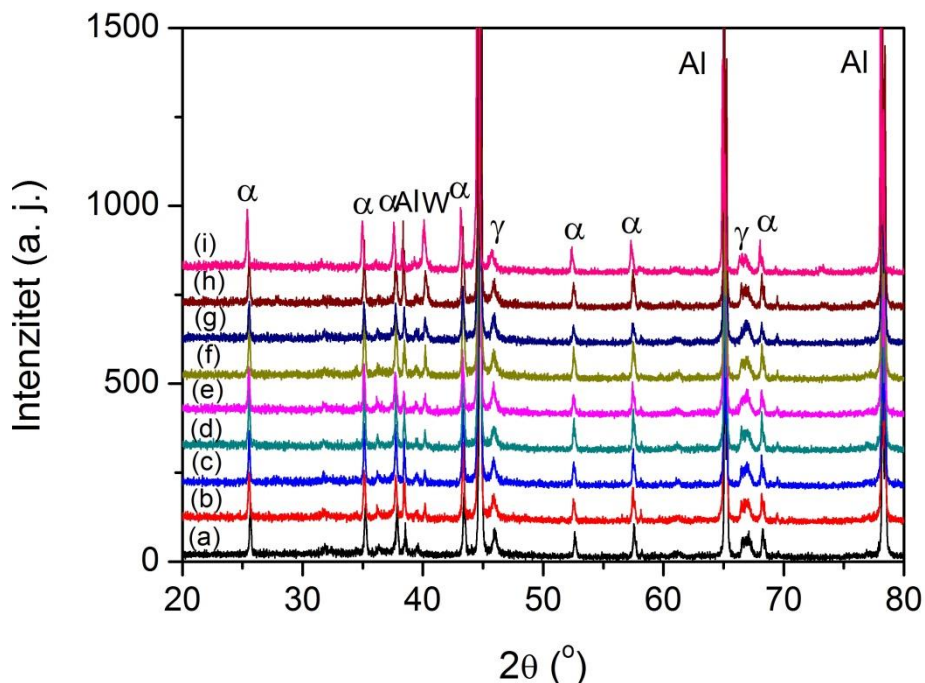
Tokom anodizacije WO_4^{2-} joni migriraju u kanale za pražnjenje gde pod dejstvom jakog električnog polja dolazi do njihove disocijacije [163]:



Molekuli WO_3 reaguju sa aluminijumom u mikrokanalima gradeći Al_2O_3 i elementarni W [163]:



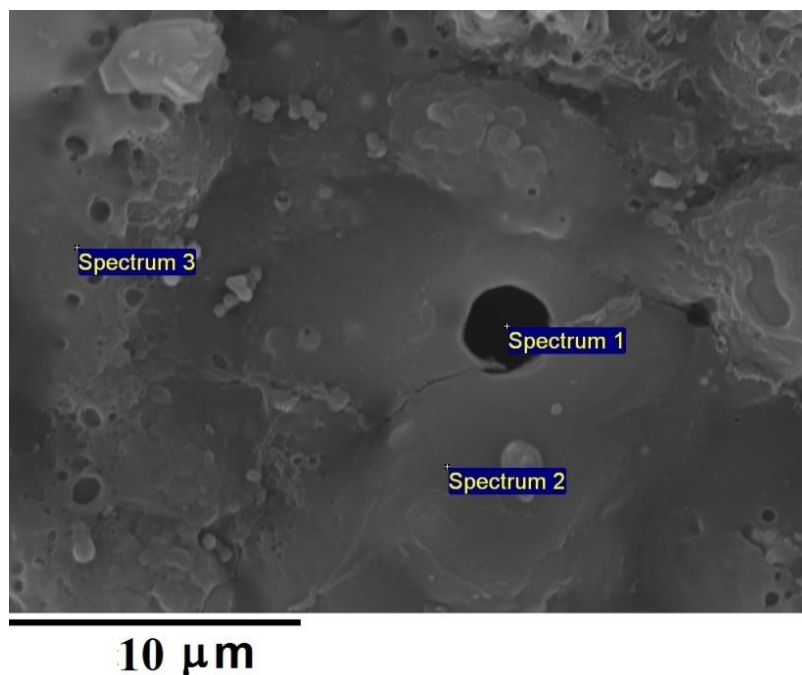
Difraktogrami slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu kome su dodate različite koncentracije natrijum volframata su dati na slici 5.3.2. Slojevi su delimično kristalizovani i uglavnom se sastoje od α - Al_2O_3 i γ - Al_2O_3 . Kristalne faze ZnO se ne mogu identifikovati u difraktogramima zbog male koncentracije čestica i njihove ravnomerne disperzije u oksidnom sloju. Iako je moguća ugradnja WO_3 u oksidne slojeve, usled niske koncentracije natrijum volframata u elektrolitu njegove kristalne faze nisu uočene u difraktogramima. Mikrokanali sadrže visoku količinu aluminijuma koji reaguje sa formiranim molekulima WO_3 (relacija 5.3.4), pri čemu nastaje elementarni W koji se ugrađuje u oksidni sloj. Sadržaj W raste sa povećanjem koncentracije natrijum volframata u elektrolitu (tabela 5.3.1), što se jasno vidi u dobijenim difraktogramima. Nije primećen pomeraj maksimuma koji potiču od Al_2O_3 kristalografskih ravni i može se zaključiti da deponovan W nije ugrađen u kristalnu rešetku Al_2O_3 .



Slika 5.3.2. Difraktogrami oksidnih slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija natrijum volframata: (a) 0,0 g/L, (b) 0,05 g/L, (c) 0,1 g/L, (d) 0,2 g/L, (e) 0,3 g/L, (f) 0,4 g/L, (g) 0,5 g/L, (h) 1,0 g/L i (i) 2,0 g/L.

SEM slika sa EDS analizom u tri karakteristične tačke sloja dobijenog u osnovnom elektrolitu kome je dodat natrijum volframat u koncentraciji 0,3 g/L je data na slici 5.3.3. Dobijeni rezultati su dati u tabeli 5.3.2. Sadržaj Al, Zn i W je znatno veći u kanalu za pražnjenje (Spectrum 1) nego van njega. Regioni u okolini kanala za pražnjenje se uglavnom

sastoje od Al_2O_3 (Spectrum 2), dok zrna uočena na površini (Spectrum 3) sadrže značajnu količinu ZnO čestica.



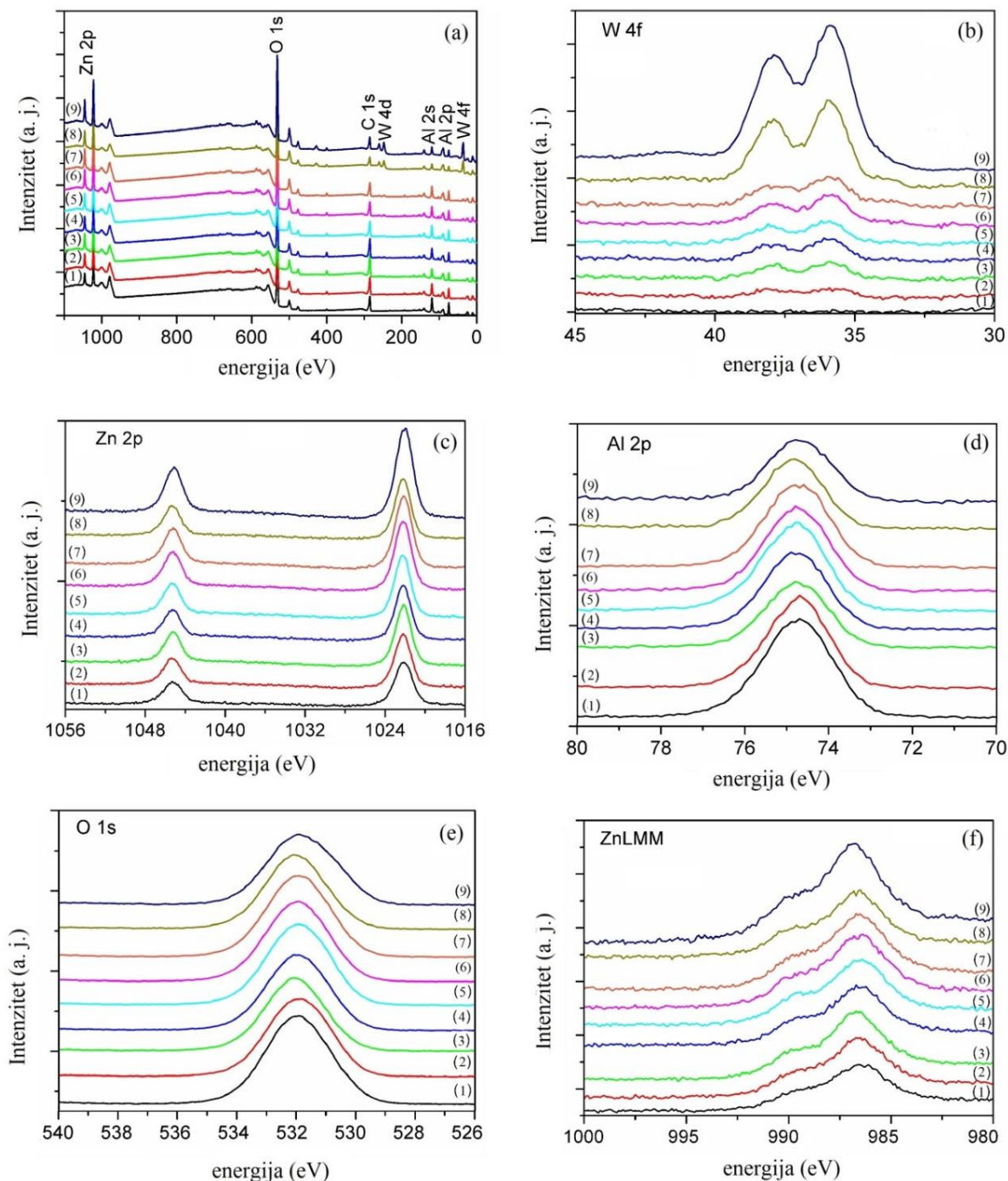
Slika 5.3.3. SEM slika oksidnog sloja dobijenog u osnovnom elektrolitu kome je dodat natrijum volframat u koncentraciji 0,3 g/L sa naznačenim oblastima EDS analize čiji su rezultati dati u tabeli 5.3.2.

Tabela 5.3.2. EDS analiza sloja sa slike 5.3.3.

Spectrum	Atomski procenti (%)			
	Al	O	Zn	W
1	75,87	20,98	1,81	1,33
2	45,44	54,05	0,29	0,22
3	36,86	62,01	0,86	0,27

XPS spektroskopijom ispitana su valentna stanja Al, Zn i W u dobijenim slojevima, slika 5.3.4. Spektri slojeva dobijenih u elektrolitu sa različitim koncentracijama natrijum volframata su prikazani na slici 5.3.4a. Spektri sadrže maksimume koji potiču od Al 2s, Al 2p, O 1s, Zn 2p, C 1s, W 4d i W 4f. Spektri W 4f, Zn 2p, Al 2p i O 1s visoke rezolucije su prikazani na slici 5.3.4b–e. Oblast W 4f je analizirana u energijskom opsegu od 28 eV do 46 eV, slika 5.3.4b. Izmerena vezivna energija W $4f_{7/2}$ i W $4f_{5/2}$ je oko 35,8 eV i 37,9 eV, respektivno, sa spin–orbitalnim cepanjem od 2,1 eV. Ove vrednosti su karakteristične za W^{6+} valentno stanje (WO_3) [164]. Maksimumi metalnog stanja W 4f su na oko 31,4 eV i 33,6 eV

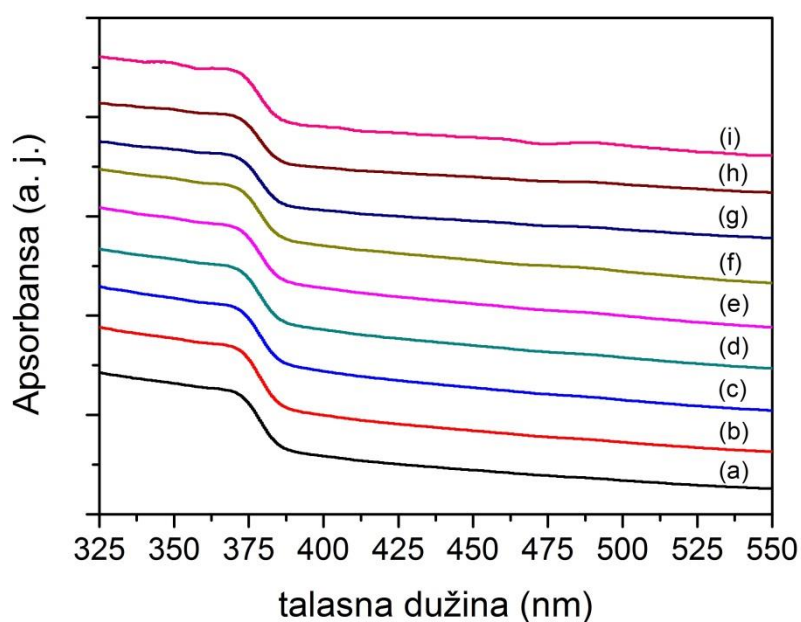
[165] i nisu detektovani u dobijenim XPS spektrima. Ovi rezultati ukazuju da je W prisutan u spoljašnjem delu oksidnog sloja bliže površini uglavnom u WO_3 obliku, dok je u dubljim slojevima u elementarnom metalnom obliku.



Slika 5.3.4. XPS spektri oksidnih slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija natrijum volframata: (1) 0,0 g/L, (2) 0,05 g/L, (3) 0,1 g/L, (4) 0,2 g/L, (5) 0,3 g/L, (6) 0,4 g/L, (7) 0,5 g/L, (8) 1,0 g/L i (9) 2,0 g/L. (a) spektri snimljeni u širokom opsegu, (b) W 4f, (c) Zn 2p, (d) Al 2p, (e) O 1s i (f) ZnLMM Ožcovi spektri.

Izmerena vezivna energija Zn $2p_{3/2}$ i Zn $2p_{1/2}$ je oko 1022,2 eV i 1045 eV, respektivno (slika 5.3.4c). Ove vrednosti energije odgovaraju Zn²⁺ valentnom stanju [166]. Iz spektra predstavljenog na slici 5.3.4d procenjena je vezivna energija Al 2p na oko 74,7 eV. Ova energija je svojstvena Al³⁺ valentnom stanju (Al₂O₃) [167]. ZnLMM Ožeovi spektri su prikazani na slici 5.3.4f. Izračunat modifikovan Ožeov parametar ($\alpha'Zn = BE\ Zn2p + KE\ ZnKLL$) je isti (oko 2008,8 eV) za sve dobijene slojeve, što ukazuje da je hemijska okolina Zn²⁺ jona ista kod svih slojeva. Dobijeni rezultati ukazuju da ugradnja W ne utiče na valentna stanja Al i Zn jona, odnosno da on nije ugrađen u Al₂O₃ i ZnO kristalne rešetke.

Na slici 5.3.5 dati su difuzni refleksioni spektri (DRS) dobijenih oksidnih slojeva. Dodavanje natrijum volframata ne dovodi do pomeranja spektara ka vidljivom delu. Svi spektri pokazuju nagli pad apsorbanse na 385 nm. Razlog za to može biti niska koncentracija W ugrađenog u sloj, kao i činjenica da je on delom u svom elementarnom obliku, a ne kao WO₃.

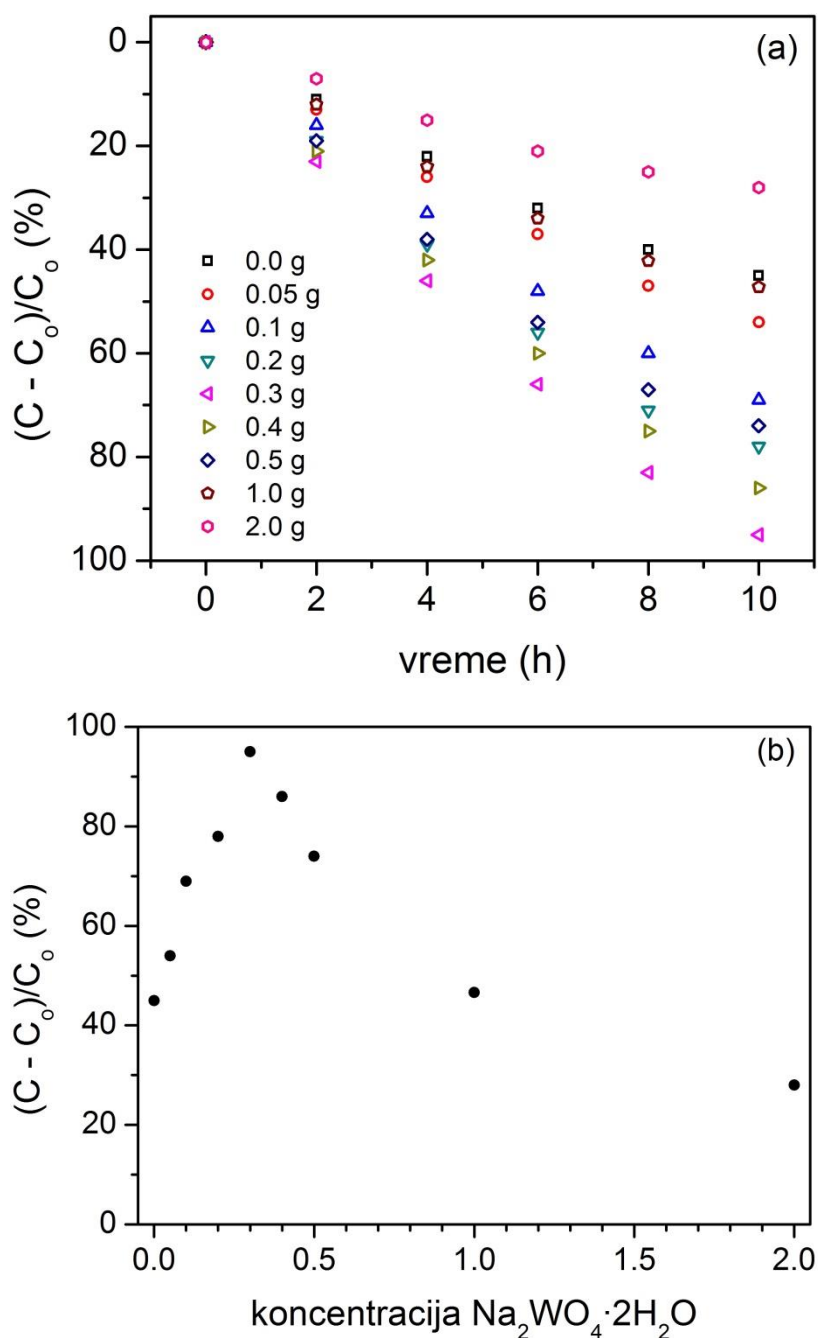


Slika 5.3.5. DRS spektri oksidnih slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija natrijum volframata: (a) 0,0 g/L, (b) 0,05 g/L, (c) 0,1 g/L, (d) 0,2 g/L, (e) 0,3 g/L, (f) 0,4 g/L, (g) 0,5 g/L, (h) 1,0 g/L i (i) 2,0 g/L.

5.3.2 Fotoluminescentne i fotokatalitičke osobine volframom dopiranih ZnO fotokatalizatora

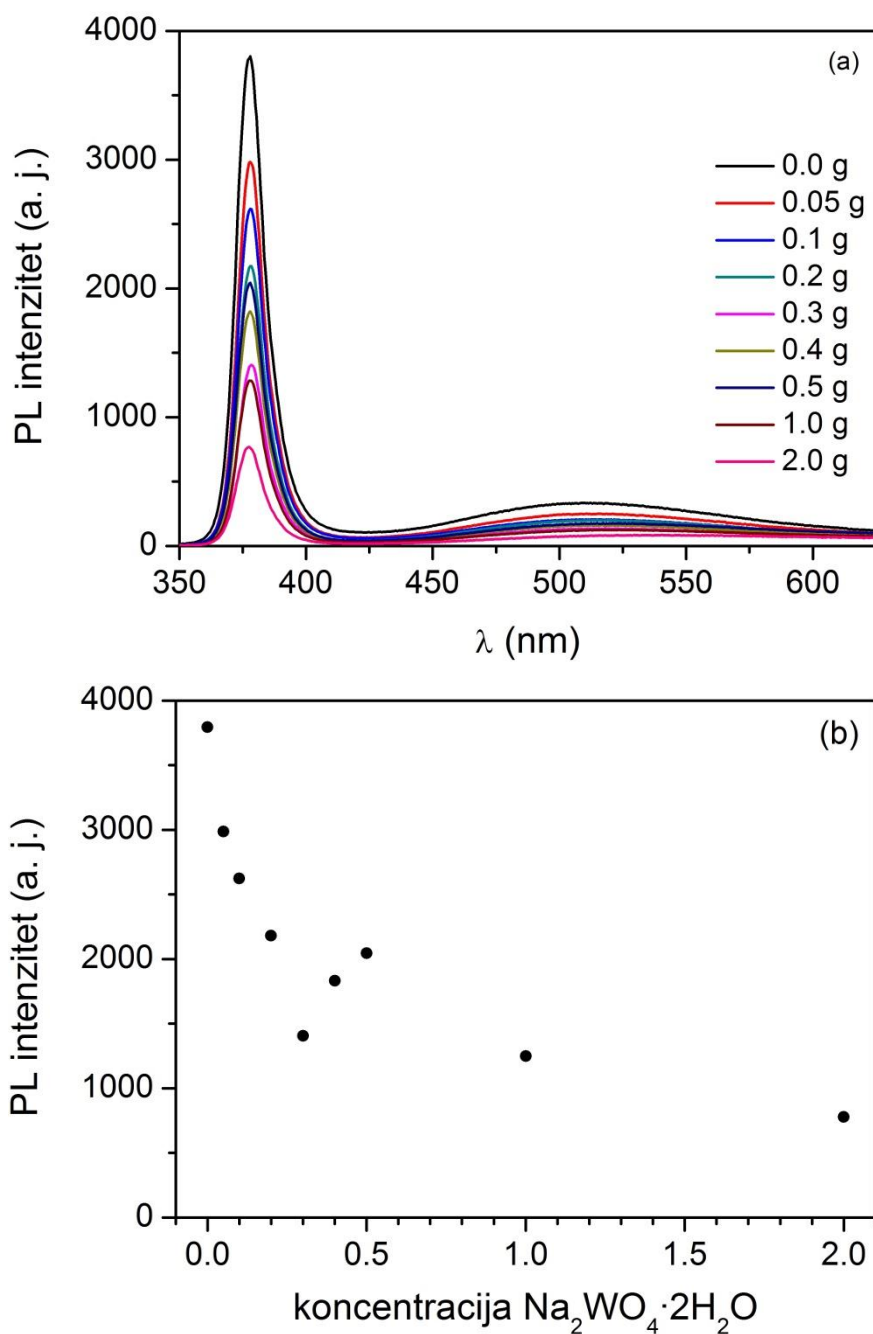
Fotokatalitička aktivnost slojeva dobijenih u elektrolitima sa različitim koncentracijama natrijum volframata je prikazana na slici 5.3.6. Dodavanje natrijum

volframata do koncentracije 1 g/L povećava fotokatalitičku aktivnost $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva, slika 5.3.6a. Fotokatalitički najaktivniji slojevi su dobijeni u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 0,3 g/L natrijum volframata, slika 5.3.6b. Ovo pokazuje da dodavanje volframa ima značajan uticaj na fotokatalitičku aktivnost i da postoji njegoa optimalna koncentracija u $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojevima. Volfram ugrađen u sloj utiče na stopu rekombinacije fotostvorenih parova naelektrisanja čime se njihov broj na površini, odnosno fotoaktivnost, menja.



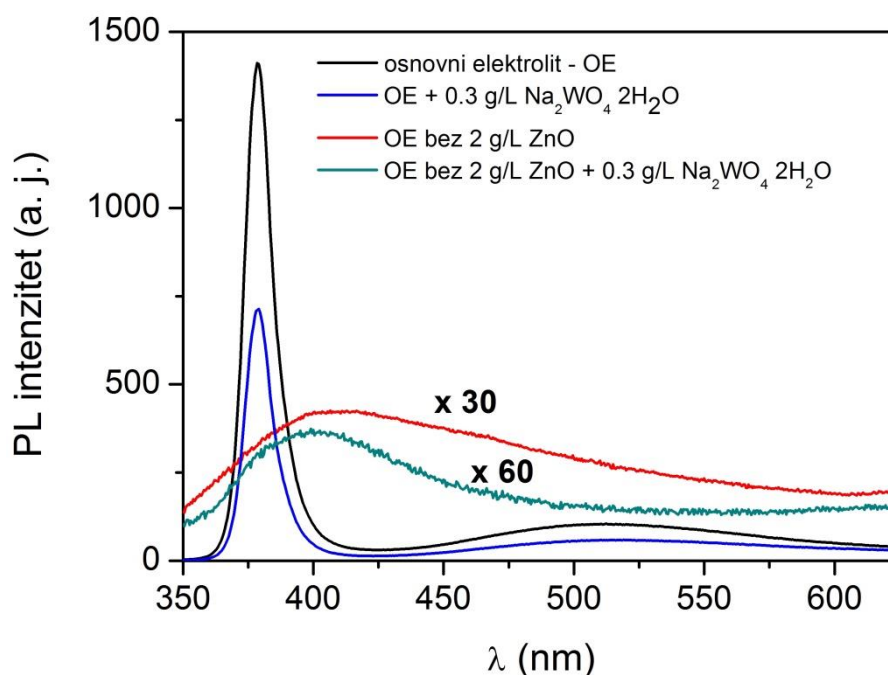
Slika 5.3.6. Fotokatalitička aktivnost oksidnih slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija natrijum volframata (a) i uticaj koncentracije natrijum volframata u elektrolitu na fotokatalitičko razlaganje MO nakon deset sati ozračivanja (b).

Fotoluminescentnim merenjima ispitana je stopa rekombinacije fotostvorenih parova naelektrisanja. Fotoluminescentni spektri $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva dobijenih u elektrolitu sa različitim dodatkom natrijum volframata su prikazani na slici 5.3.7a. Spektri sadrže izražen maksimum u bliskom UV delu spektra na oko 387 nm i jednu široku traku u vidljivoj oblasti sa maksimumom na 510 nm. Intenzitet fotoluminescencije $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ sloja formiranog u osnovnom elektrolitu je veći nego kod volframom dopiranih slojeva, slika 5.3.7b.



Slika 5.3.7. Fotoluminescentni spektri oksidnih slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija natrijum volframata dobijeni ekscitacionom talasnom dužinom od 280 nm (a); Uticaj koncentracije natrijum volframata u elektrolitu na intenzitet fotoluminescencije na 387 nm (b).

Sve komponente prisutne u dobijenim volframom dopiranim oksidnim slojevima (Al_2O_3 , ZnO , WO_3) daju doprinos ukupnom intenzitetu fotoluminescencije. Uticaj svake komponente može se odrediti sintezom oksidnih slojeva u različitim elektrolitima, slika 5.3.8. Oksidni slojevi formirani u osnovnom elektrolitu imaju znatno veći intenzitet fotoluminescencije u odnosu na oksidne slojeve dobijene u elektrolitu bez ZnO i može se zaključiti da intenzivna fotoluminescencija potiče od ZnO . Zelena fotoluminescencija ZnO potiče od kiseoničnih i cinkovih vakansija, dok emisija u bliskom UV delu spektra nastaje usled rekombinacije slobodnih elektrona i šupljina, poglavlje 5.2.3.



Slika 5.3.8. Fotoluminescentni emisijski spektri oksidnih slojeva sintetisanih u različitim elektrolitima dobijeni za ekscitacionu talasnu dužinu od 280 nm.

Intenzitet fotoluminescencije se smanjuje dodavanjem natrijum volframata u osnovni elektrolit do koncentracije 0,3 g/L, a zatim počinje da raste sve do koncentracije 0,5 g/L, slika 5.3.7b. Fotoluminescentna merenja pokazuju da postoji interakcija između W i Zn. Ova interakcija poboljšava razdvajanje naelektrisanja čime se smanjuje njihova rekombinacija. Manji fotoluminescentni intenzitet ukazuje na smanjenu brzinu rekombinacije elektron–šupljina parova, odnosno na povećanu fotokatalitičku aktivnost. Visok sadržaj W u slojevima povećava koncentraciju rekombinacionih centara i smanjuje njihovu fotokatalitičku aktivnost. Shodno tome, najveću fotokatalitičku aktivnost imaju slojevi sa nižim intenzitetom fotoluminescencije. Za koncentracije natrijum volframata u elektrolitu 1 g/L i veće,

istovremeno smanjenje fotokatalitičke aktivnosti i intenziteta fotoluminescencije nastaje usled visokog sadržaja W u spoljašnjem delu slojeva što unutrašnje delove čini nedostupnim svetlosti, slika 5.3.1.

5.4 Fotokatalizatori na bazi ZnO praha dobijeni PEO procesom na magnezijumovoj leguri AZ31

Magnezijum i njegove legure imaju malu gustinu, odnosno visoku čvrstoću, u odnosu na svoju težinu i budući da se lako izlivaju i obrađuju intenzivno se koriste u raznim industrijskim granama [168]. Međutim, zbog male otpornosti na koroziju i hemijske stabilnosti primena ovih materijala je ograničena. Poslednjih godina za poboljšanje osobina Mg i njegovih legura koristi se PEO proces [11,169,170]. Za dobijanje oksida željenih osobina presudan je izbor elektrolita jer se njegove komponente tokom PEO procesa ugrađuju u sloj. Slojevi sa većom otpornošću na habanje i koroziju, tvrdoćom, fotokatalitičkom aktivnošću i boljim morfološkim osobinama se dobijaju dodavanjem različitih čestica u elektrolit. Do sada su u ovu svhu korišćeni nanočestični prahovi ZrO_2 [171], CeO_2 [172], Al_2O_3 [173], SiC [174], SiO_2 [139], La_2O_3 [175], TiO_2 [133], Si_3N_4 [176] i WC [177].

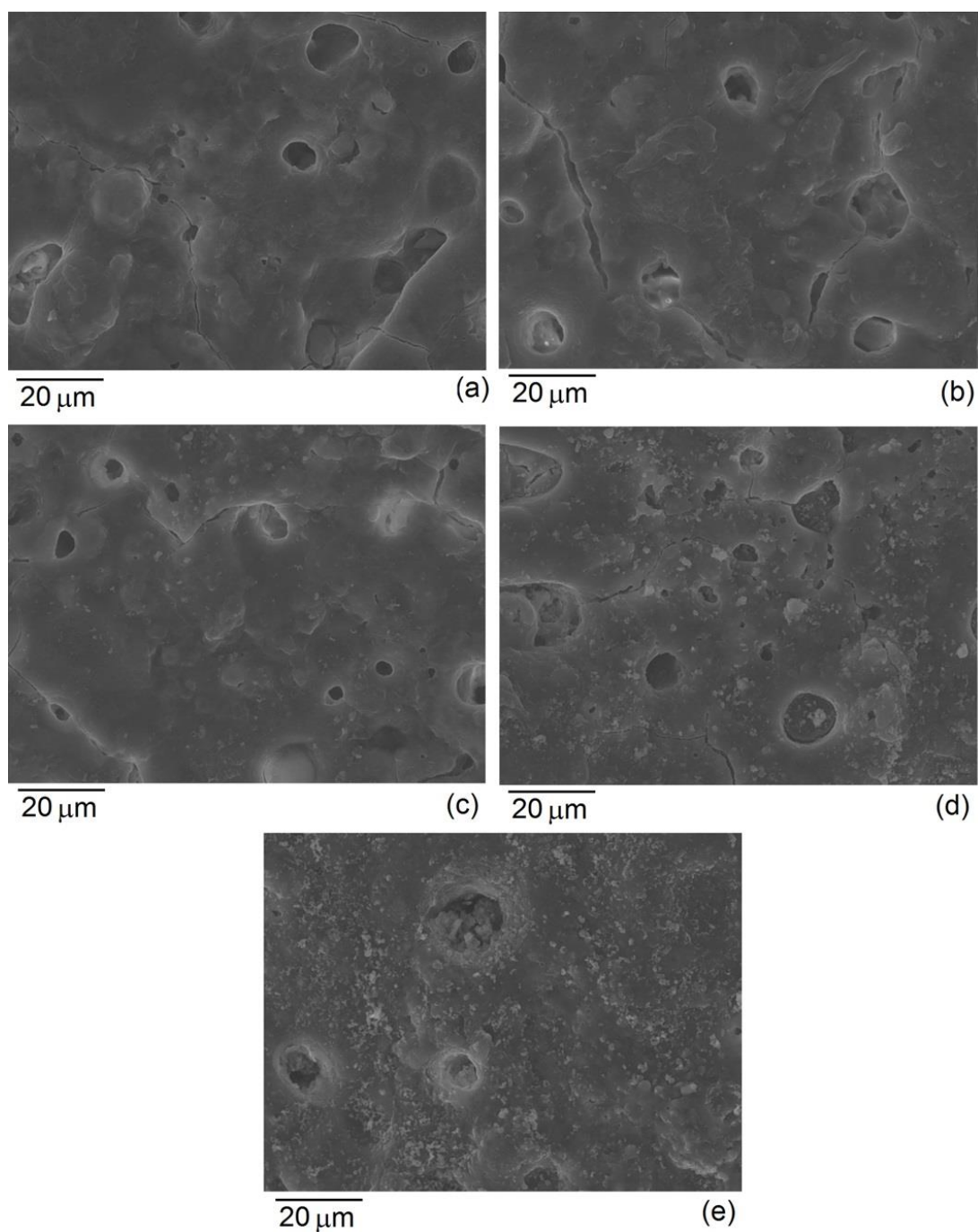
U ovom poglavlju biće predstavljeni rezultati sinteze ZnO fotokatalizatora koji su dobijeni PEO procesom na AZ31 leguri magnezijuma. Slojevi su ispitani skenirajućom elektronskom mikroskopijom, difrakcijom X zraka, Ramanovom, difuzno refleksionom i fotoluminescentnom spektroskopijom. Detaljno je ispitana fotokatalitička aktivnost dobijenih oksidnih slojeva u degradaciji MO.

5.4.1 Sinteza, morfologija, hemijski i fazni sastav ZnO fotokatalizatora deponovanih na magnezijumovu leguru AZ31

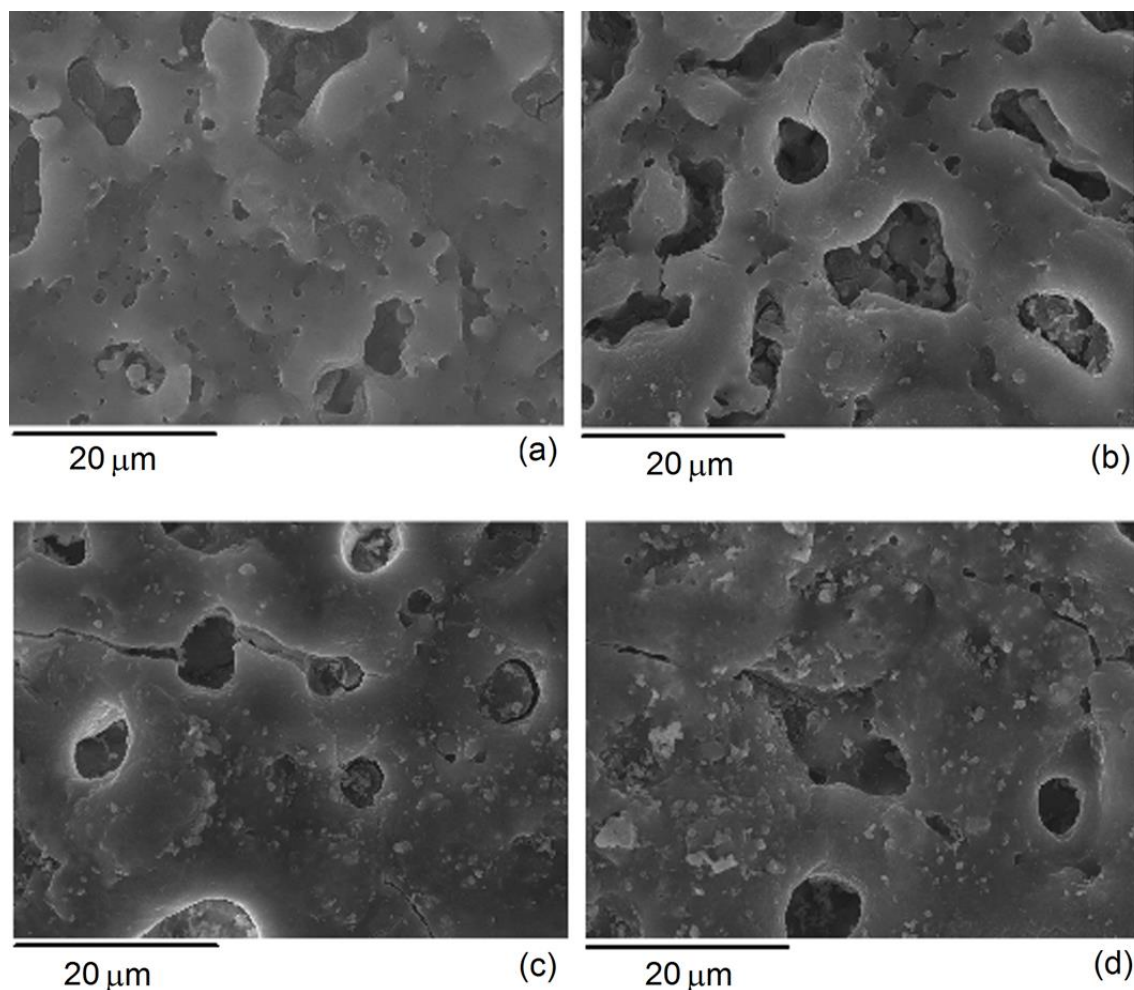
Uzorci magnezijumove legure AZ31 (96% Mg, 3% Al, 1% Zn) dimenzija 25 mm x 10 mm x 0.81 mm su korišćeni kao anoda tokom PEO procesa. Efektivna površina uzoraka je teflonskom trakom ograničena na 25 mm x 10 mm. Vodeni rastvor 10 g/L natrijum fosfata ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$) i 2 g/L kalijum hidroksida (KOH) je korišćen kao osnovni elektrolit. ZnO prah visoke čistoće je dodavan osnovnom elektrolitu u različitim koncentracijama do 8 g/L. Anodizacija je vršena u galvanostatskom režimu pri čemu je gustina struje bila 200 mA/cm^2 . Tokom anodizacije temperatura je održavana konstantnom (20 ± 1) °C. Sinteza i metode karakterizacije slojeva su slični kao kod TiO_2 i ZnO fotokatalizatora deponovanih na aluminijumski supstrat.

Uticaj koncentracije ZnO čestica na morfologiju slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa je prikazan na slici 5.4.1. Dodavanje ZnO čestica ne utiče na površinsku morfologiju dobijenih slojeva i brojni mikrokanali nastali kao posledica mikropražnjenja kao

i regioni nastali hlađenjem istopljenog materijala se mogu uočiti na svim slojevima. Međutim, trajanje PEO procesa ima značajan uticaj na morfologiju dobijenih slojeva. Na slici 5.4.2 date su SEM slike oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6g/L ZnO čestica. Promena morfologije pokazuje da se broj mikropražnjenja smanjuje, dok se njihova veličina povećava sa porastom vremena trajanja PEO procesa, odnosno rastom slojeva.



Slika 5.4.1. SEM slike oksidnih slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO čestica: (a) 0 g/L, (b) 2 g/L, (c) 4 g/L, (d) 6 g/L i (e) 8 g/L.



Slika 5.4.2. SEM slike oksidnih slojeva dobijenih u različitim etapama PEO procesa u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO čestica: (a) 60 s, (b) 150 s, (c) 300 s i (d) 600 s.

Rezultati integralne EDS analize slojeva sa slika 5.4.1 i 5.4.2 dati su u tabelama 5.4.1 i 5.4.2, respektivno. Slojevi se sastoje od Mg, O, P i Zn. Sadržaj Zn se povećava produženim trajanjem PEO procesa i dodavanjem veće količine ZnO čestica u elektrolit.

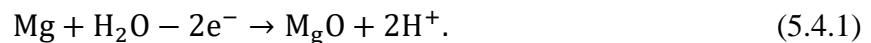
Tabela 5.4.1 EDS analiza slojeva sa slike 5.4.1.

Uzorak	ZnO (g/L)	Atomski procenti (%)			
		O	Mg	P	Zn
Slika 5.4.1a	0	56,93	36,75	6,32	/
Slika 5.4.1b	2	56,13	36,78	6,88	0,21
Slika 5.4.1c	4	56,73	36,00	6,69	0,58
Slika 5.4.1d	6	56,76	32,41	8,59	2,24
Slika 5.4.1e	8	57,36	29,36	8,65	4,63

Tabela 5.4.2 EDS analiza slojeva sa slike 5.4.2.

Uzorak	PEO vreme (s)	Atomski procenti (%)			
		O	Mg	P	Zn
Slika 5.4.2a	60	58,60	32,73	8,23	0,44
Slika 5.4.2b	150	57,28	33,43	8,52	0,77
Slika 5.4.2c	300	56,07	34,32	8,14	1,47
Slika 5.4.2d	600	57,37	30,61	8,73	3,29

PEO proces počinje klasičnom anodizacijom Mg i oksidni sloj raste na granicama metal–oksid i oksid–elektrolit usled migracije Mg^{2+} jona iz supstrata i O^{2-} i OH^- jona iz elektrolita pod dejstvom jakog električnog polja ($\sim 10^7$ V/m). Rast oksidnog sloja na početku PEO procesa se može opisati relacijom:



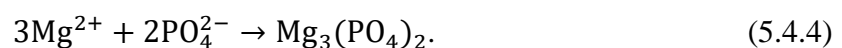
Istovremeno, mali broj anjonskih komponenti elektrolita (PO_4^{3-} joni) se ugrađuje u oksidni sloj. Nakon dostizanja probojnog napona, u uslovima mikropražnjenja jonizuju se magnezijum iz supstrata i kiseonik iz elektrolita pri čemu nastaju Mg^{2+} i O^{2-} joni [178]. MgO se formira migracijom ovih jona u kanale za mikropražnjenja kao posledica reakcije:



Pod dejstvom lokalno visokih temperatura i pritiska koji se razvijaju usled mikropražnjenja dolazi do dekompozicije natrijum fosfata:

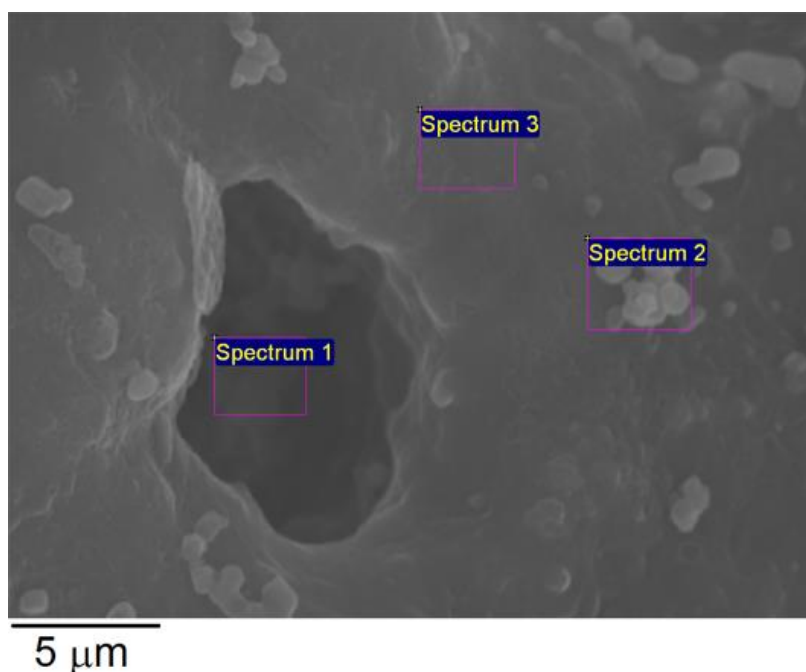


PO_4^{3-} anjoni pod dejstvom električnog polja migriraju ka anodi i reaguju sa Mg^{2+} jonima u blizini anode [174]:



Izoelektrična tačka ZnO čestica je niža od pH vrednosti korišćenog elektrolita (pH ~ 12.4) i njihova površina je negativno naelektrisana. Pod dejstvom jakog električnog polja ovako naelektrisane čestice se kreću prema AZ31 anodi. Tačka topljenja ZnO čestica (~ 1975 °C) je znatno niža od temperatura koje se razvijaju u toku PEO procesa AZ31 magnezijumove legure [37,42]. Rastopljene ZnO čestice u mikrokanalima reaguju sa ostalim komponentama elektrolita i supstrata formirajući mešovite MgO/ZnO slojeve.

Na slici 5.4.3 data je SEM slika visoke rezolucije površine oksidnog sloja dobijenog nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO čestica i EDS analiza tri različita regiona čiji su rezultati dati u tabeli 5.4.3. Koncentracija cinka dostiže maksimalne vrednosti u oblastima kanala za mikropražnjenje jer lokalno visoke temperature i pritisci povećavaju deponovanje ZnO čestica u ovoj oblasti.

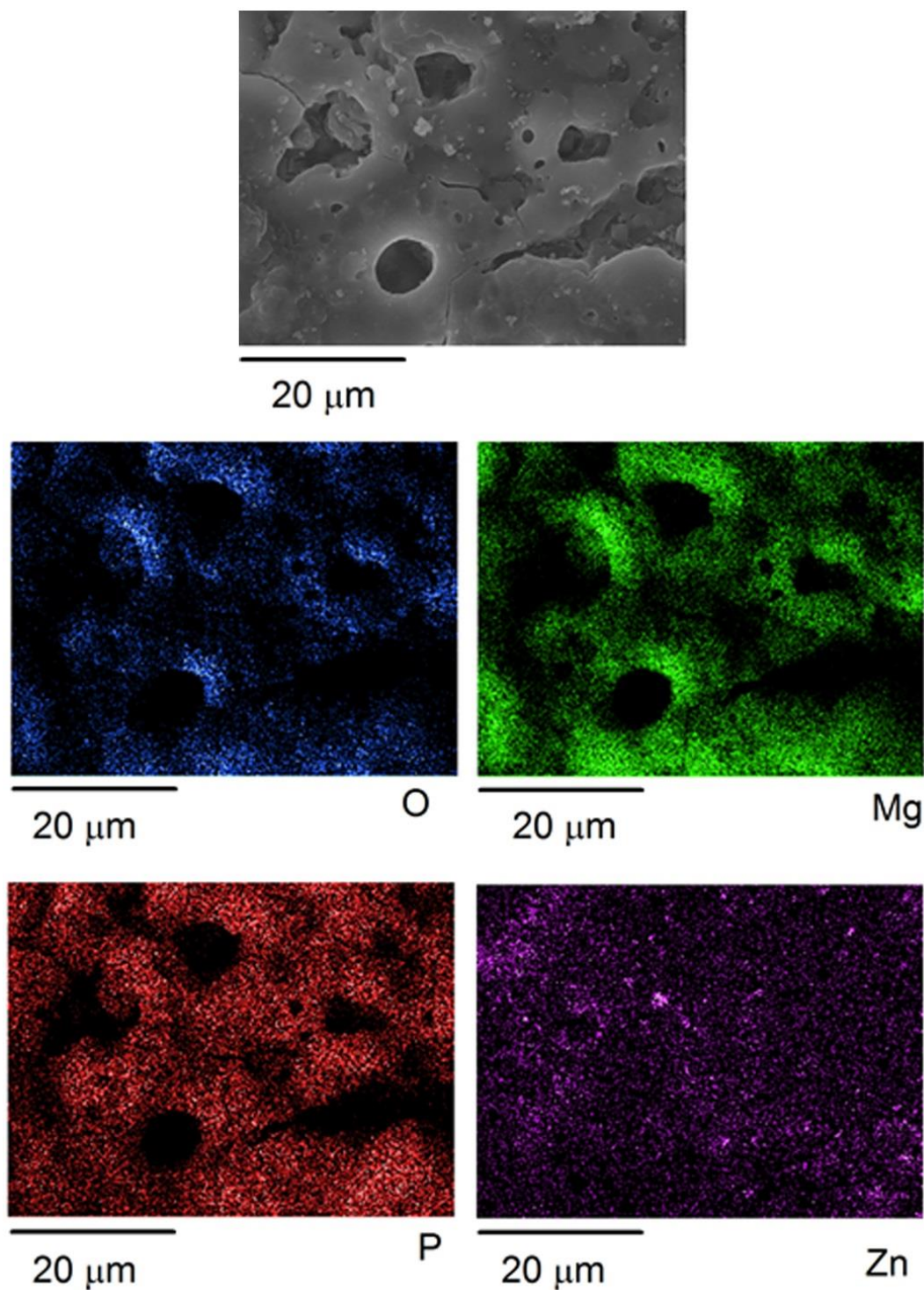


Slika 5.4.3. SEM slika oksidnog sloja dobijenog nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO čestica i EDS analiza tri različita regiona čiji su rezultati dati u tabeli 5.4.3.

Tabela 5.4.3. EDS analiza sloja sa slike 5.4.3.

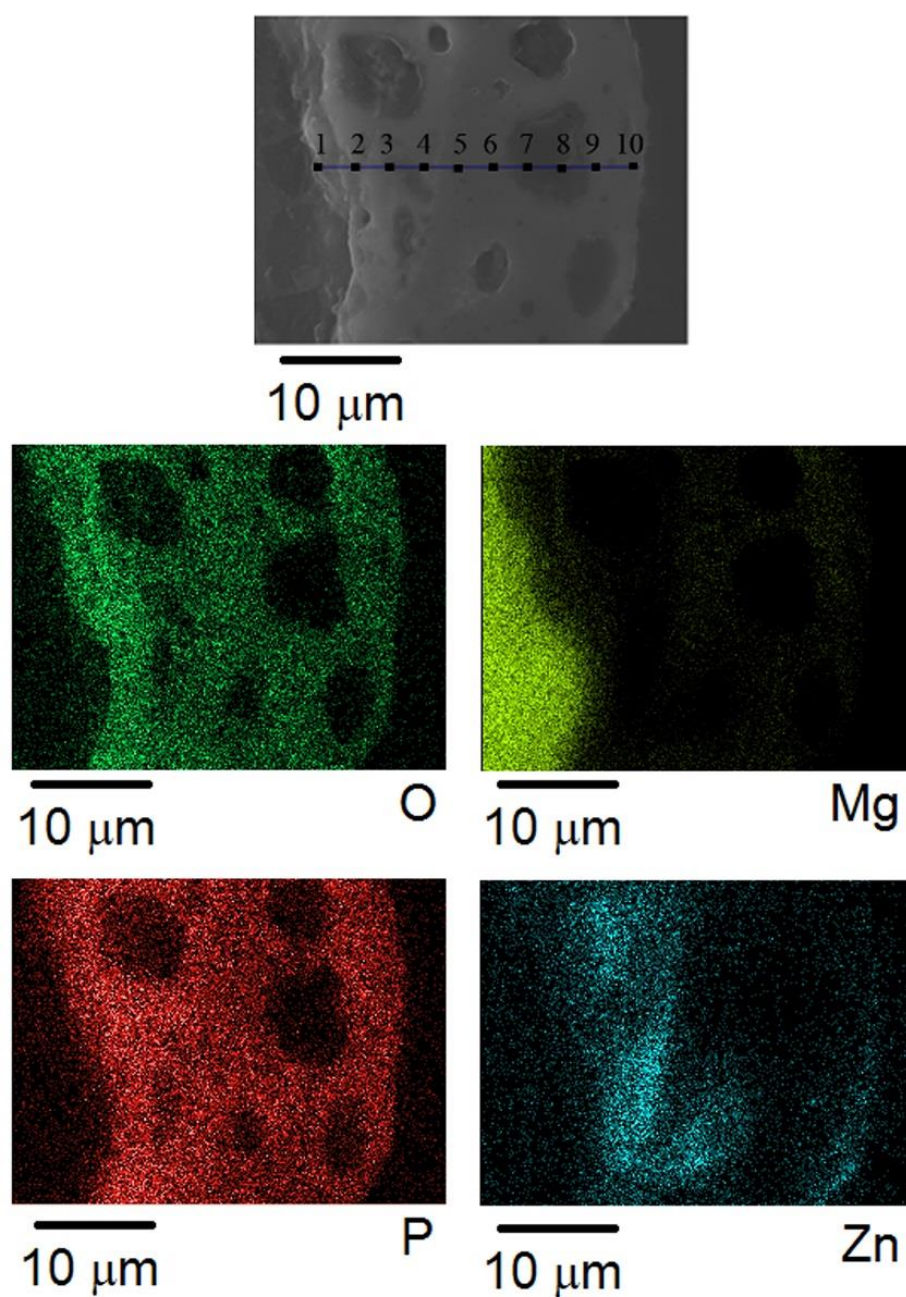
Spectrum	Atomski procenti (%)			
	O	Mg	P	Zn
1	10,25	45,14	12,42	32,19
2	46,35	41,67	5,73	6,25
3	38,87	45,47	10,49	5,17

EDS mapiranje slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa AZ31 legure magnezijuma u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO čestica pokazuje da je, osim izdvojenih oblasti kanala za mikropražnjenja, distribucija elemenata prisutnih u sloju približno ravnomerna, slika 5.4.4.



Slika 5.4.4. EDS mapiranje oksidnog sloja dobijenog nakon 10 minuta PEO procesa AZ31 legure magnezijuma u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6g/L ZnO čestica.

Raspodela elemenata po dubini oksidnog sloja je određena mapiranjem poprečnih preseka EDS analizom. Na slici 5.4.5 data je SEM slika poliranog poprečnog preseka sloja dobijenog nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO čestica i njegovo EDS mapiranje. Elementi su približno ravnomerno raspoređeni po dubini sloja. Rezultati linijske EDS analize, dati u tabeli 5.4.4, potvrđuju da je sadržaj cinka najveći u kanalima za mikropražnjenje (tačke 3, 4, 7 i 8). Usled sastava legure AZ31 elementarni Zn se pored oksidnog sloja može detektovati i u supstratu.

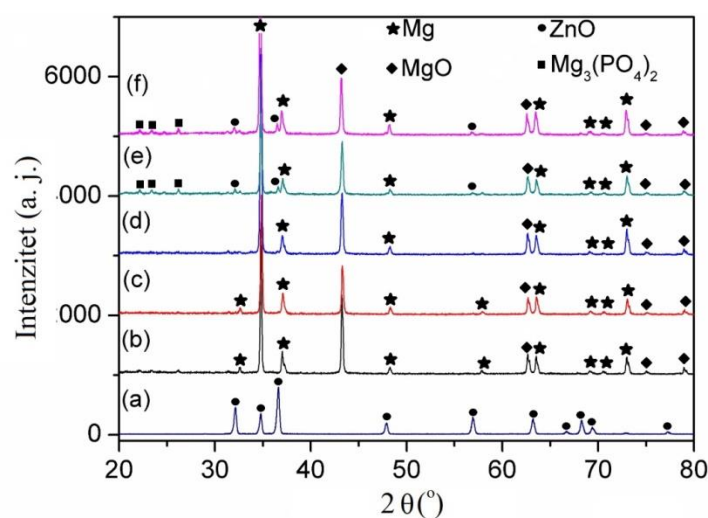


Slika 5.4.5. SEM slika poliranog poprečnog preseka sloja dobijenog nakon deset minuta PEO procesa AZ31 legure magnezijuma u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO čestica i njegovo EDS mapiranje.

Tabela 5.4.4. EDS linijska analiza oksidnog sloja sa slike 5.4.5 po dubini.

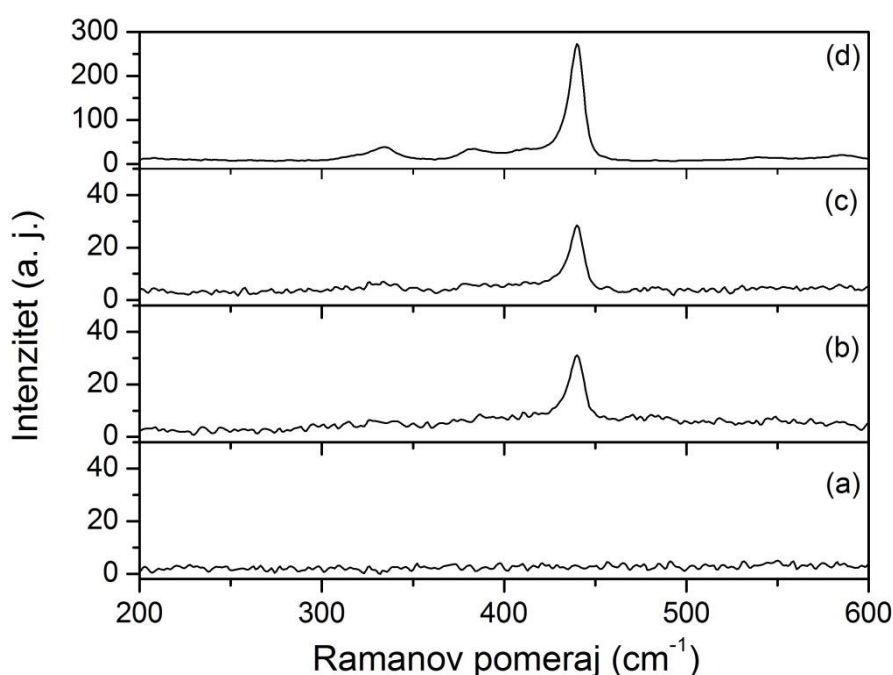
Tačka	Atomski procenti (%)			
	O	Mg	P	Zn
1	55,56	40,01	3,96	0,47
2	63,40	27,29	8,28	1,03
3	56,79	28,00	12,15	3,06
4	61,15	24,43	10,15	4,27
5	59,25	32,53	7,31	0,91
6	57,11	34,85	7,61	0,43
7	45,49	43,24	9,48	2,09
8	47,30	40,67	9,01	3,02
9	57,03	34,50	8,25	0,22
10	56,87	34,12	8,29	0,72

Difraktogrami korišćenog ZnO praha i slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa AZ31 legure magnezijuma u osnovnom elektrolitu sa različitim koncentracijama ZnO čestica su dati na slici 5.4.6. Slojevi su delimično kristalizovani i uglavnom se sastoje od MgO. Refleksije koje odgovaraju ZnO su detektovane kod slojeva dobijenih u elektrolitima sa visokim sadržajem ZnO (slika 5.4.6d–e). Kod slojeva dobijenih u elektrolitima sa manjim dodatkom ZnO praha (4 g/L i manje) refleksije koje odgovaraju ZnO se zbog njegove niske koncentracije i ravnomerne disperzije ne mogu uočiti.



Slika 5.4.6. Difraktogrami: korišćenog ZnO praha (a) i oksidnih slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO čestica: (b) 0 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 6 g/L i (f) 8 g/L.

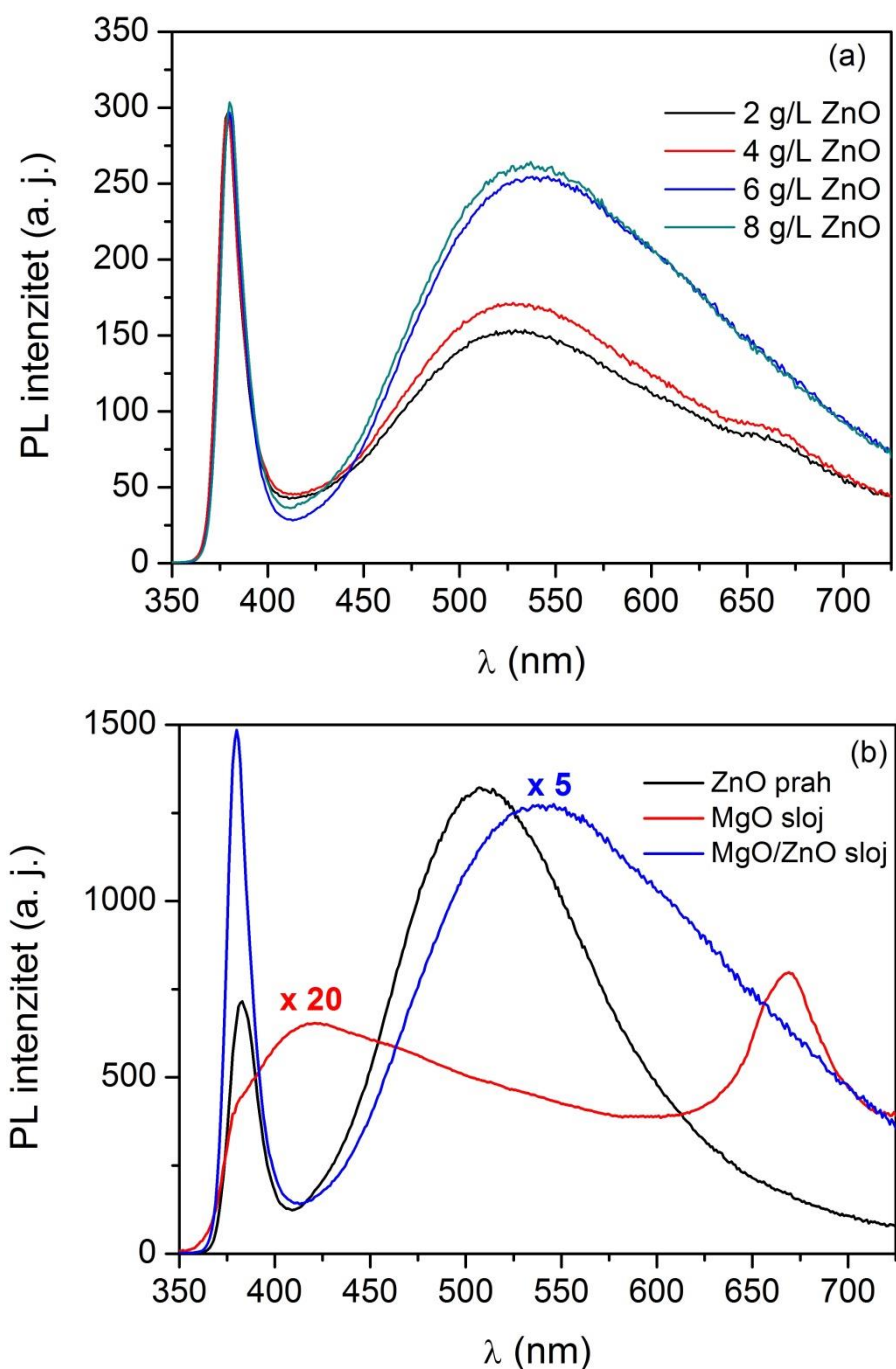
Prisustvo ZnO kod slojeva dobijenih PEO procesom u elektrolitima sa nižim sadržajem ZnO praha je potvrđeno Ramanovom spektroskopijom. Dobijeni spektri su prikazani na slici 5.4.7. Ramanov spektar ZnO praha (slika 5.4.7d) sadrži jaku traku sa maksimumom na oko 440 cm^{-1} , koja odgovara E_2 modu i tri slabe trake sa maksimumima na oko 334 cm^{-1} , 382 cm^{-1} i 410 cm^{-1} . Intenzivan E_2 mod se može identifikovati u svim Ramanovim spektrima oksidnih slojeva (slika 5.4.7b–c), što potvrđuje prisustvo ZnO i kod slojeva koji su dobijeni PEO procesom u elektrolitima sa njegovim nižim sadržajem.



Slika 5.4.7. Ramanovi spektri oksidnih slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO čestica: (a) 0 g/L, (b) 2 g/L, (c) 8 g/L i (d) Ramanov spektar korišćenog ZnO praha.

5.4.2 Fotoluminescentne i fotokatalitičke osobine MgO/ZnO slojeva

Fotoluminescentni emisijski spektri oksidnih slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO praha su prikazani na slici 5.4.8a. Spektri sadrže izražen maksimum na oko 385 nm i široku traku u vidljivoj oblasti sa maksimumom na oko 535 nm. Ukupan intenzitet fotoluminescencije MgO/ZnO slojeva predstavlja sumu pojedinačnih intenziteta MgO i ZnO. Doprinos svake komponente se može proceniti sintezom MgO slojeva u osnovnom elektrolitu. Na slici 5.4.8b dati su fotoluminescentni spektri korišćenog ZnO praha, MgO i MgO/ZnO slojeva.

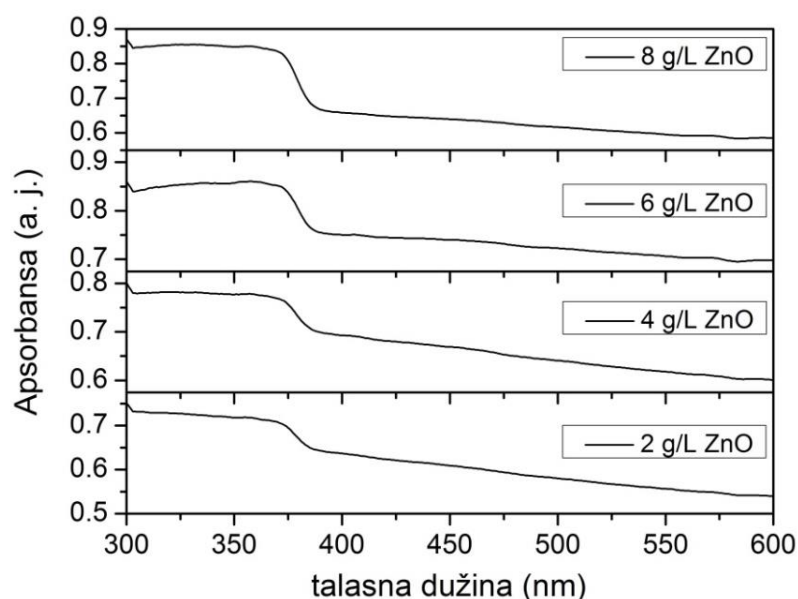


Slika 5.4.8. Fotoluminescentni emisijski spektri dobijeni za ekscitacionu talasnu dužinu od 325 nm: (a) oksidnih slojeva dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO čestica i (b) korišćenog ZnO praha, MgO sloja dobijenog PEO procesom u osnovnom elektrolitu i MgO/ZnO sloja dobijenog PEO procesom u osnovnom elektrolitu kome je dodato 8 g/L ZnO praha.

Fotoluminescentni spektar ZnO praha se sastoji od relativno slabe emisione trake u bliskoj UV oblasti sa maksimumom na oko 382 nm i široke emisione zelene trake sa centrom na oko 510 nm. Maksimum u bliskoj UV oblasti je posledica rekombinacije slobodnih naelektrisanja, dok zelena fotoluminescencija ZnO nastaje usled kiseoničnih i cinkovih vakansija, poglavlje 5.2.3. Fotoluminescentni spektar MgO se sastoji od maksimuma u

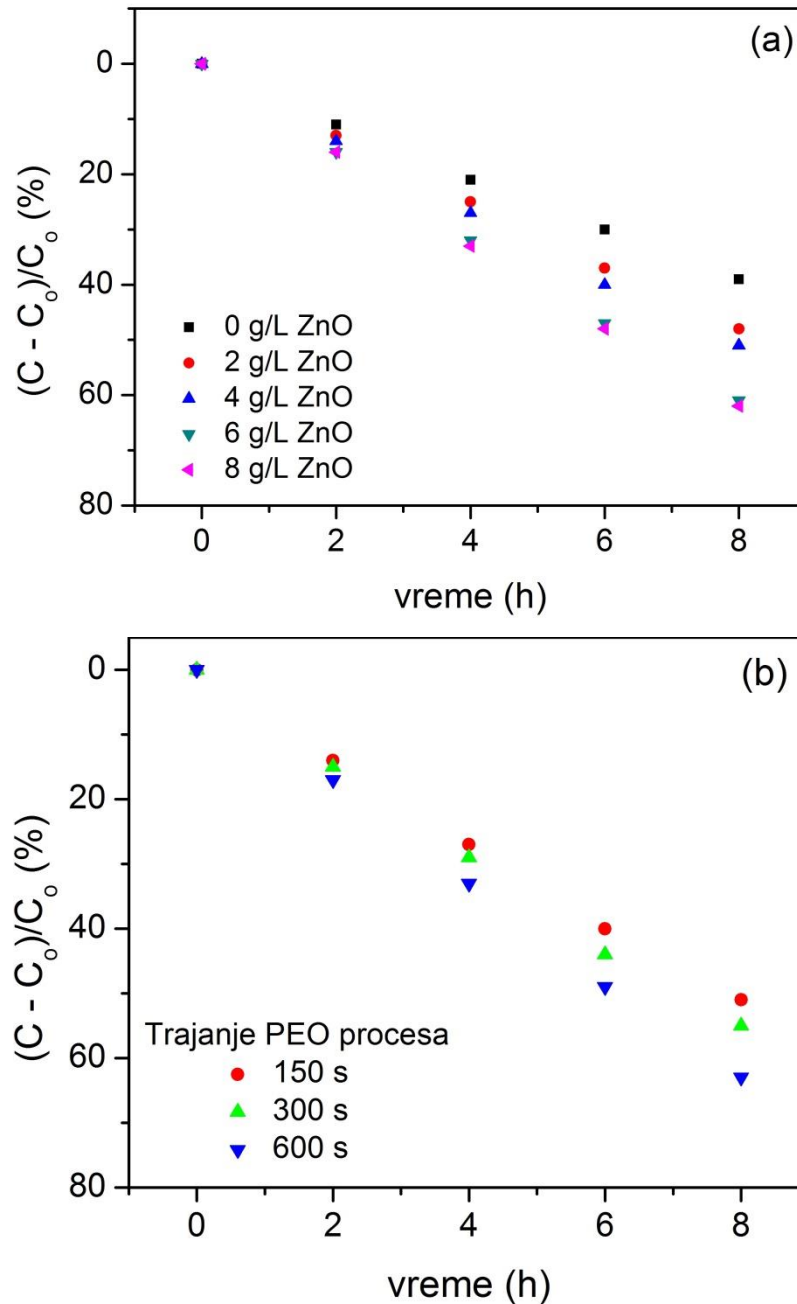
bliskoj UV oblasti na oko 377 nm, koji je delom preklopljen širokom trakom sa maksimumom na približno 420 nm i široke trake sa maksimumom na oko 680 nm. Fotoluminescentni maksimumi MgO su povezani sa kiseoničnim vakansijama (F , F^+ i F_2^{2+} centrima) [179,180]. Intenzitet fotoluminescencije MgO slojeva je mnogo manji od intenziteta MgO/ZnO slojeva formiranih pod istim uslovima. Ovo ukazuje da glavni doprinos fotoluminescenciji MgO/ZnO oksidnih slojeva daju ZnO čestice deponovane u slojeve. Sa slike 5.4.8a može se videti da intenzitet zelene fotoluminescencije MgO/ZnO oksidnih slojeva raste sa porastom koncentracije ZnO u osnovnom elektrolitu, dok je maksimum u bliskoj UV oblasti približno konstantan. Povećanjem sadržaja ZnO čestica deponovanih u elektrolit povećava se gustina vakansija što dovodi do intenzivnije zelene fotoluminescencije. Za razliku od ZnO praha, kod MgO/ZnO slojeva maksimum u bliskoj UV oblasti je intenzivniji od zelene fotoluminescencije zbog smanjenog broja defekata usled aglomeracije ZnO čestica tokom PEO procesa [181].

Difuzni refleksioni spektri MgO/ZnO slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu kome je dodat ZnO u različitim koncentracijama je prikazan na slici 5.4.9. Spektri pokazuju nagli pad apsorbanse na 385 nm. Ovoj vrednosti odgovara energija od približno 3.2 eV koja predstavlja energijski procep ZnO. Energija zabranjene zone MgO je približno 5 eV [182]. Prema tome, oblik DRS spektara definišu ZnO čestice depovane u oksidni sloj. Zbog visoke vrednosti energijskog procepa MgO/ZnO slojevi se mogu ekscitovati samo svetlošću iz UV dela spektra, što praktično onemogućava korišćenje sunčeve svetlosti kao izvora energije u fotokatalitičkim reakcijama.



Slika 5.4.9. DRS spektri oksidnih slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO čestica.

Fotokatalitička aktivnost dobijenih slojeva je prikazana na slici 5.4.10. Uticaj koncentracije ZnO čestica u osnovnom elektrolitu na fotokatalitičku aktivnost dobijenih slojeva je prikazan na slici 5.4.10a. I pored velikog energijskog procepa, zbog postojanja defekata MgO pokazuje značajnu fotokatalitičku aktivnost. Atomi sa nezasićenim vezama (atomi kod kojih je broj veza manji od koordinacionog broja) prisutni na površini [183] predstavljaju izvor fotogenerisanih parova naelektrisanja i povećavaju fotokatalitičku aktivnost MgO.



Slika 5.4.10. Fotokatalitička aktivnost oksidnih slojeva: (a) dobijenih nakon 10 minuta PEO procesa u osnovnom elektrolitu kome je dodata različita koncentracija ZnO čestica i (b) dobijenih u različitim etapama PEO procesa u osnovnom elektrolitu kome je dodato 6 g/L ZnO praha.

MgO/ZnO slojevi imaju višu fotokatalitička aktivnost od MgO slojeva formiranih pod istim uslovima. Aktivnost slojeva raste dodavanjem ZnO čestica u osnovni elektrolit do koncentracije 6 g/L, kao rezultat veće količine ZnO čestica deponovanih u sloj, odnosno veće dostupne površine za fotokatalitičke reakcije. Fotokatalitička aktivnost ZnO nastaje apsorpcijom fotona pri čemu dolazi do prelaska elektrona iz valentne u provodnu traku. Kod MgO/ZnO slojeva ukupnoj fotokatalitičkoj aktivnosti doprinose površinski MgO atomi sa nezasićenim vezama i ZnO centri. Postojanje ove dve vrste aktivnih centara negativno utiče na pojedinačne fotokatalitičke aktivnosti MgO i ZnO. Rezultati EDS analize pokazuju da je sadržaj MgO dominantan na površini oksidnih slojeva (tabela 5.4.1, Mg: 29.36% – 36.75%; Zn: 0.21% – 4.36%) i on daje glavni doprinos ukupnoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Deponovani ZnO na površini prekriva MgO aktivne centre i ograničava njegovu fotokatalitičku aktivnost. Doprinos ZnO ukupnoj fotokatalitičkoj aktivnosti je oko 20% za optimalnu koncentraciju ZnO u odnosu na čiste MgO slojeve nakon 8 sati ozračivanja, slika 5.4.10a. U poređenju sa Al₂O₃/ZnO fotokatalizatorima (poglavlje 5.2.3), gde je samo ZnO fotokatalitički aktivan, ovaj doprinos je relativno mali. MgO povećava stopu rekombinacije fotostvorenih parova naelektrisanja ZnO i smanjuje njegovu fotokatalitičku aktivnost. Optimalna koncentracija ZnO u osnovnom elektrolitu je 6 g/L i njeno dalje povećanje dovodi do zasićenja fotokatalitičke aktivnosti.

Uticao trajanja procesa na fotokatalitičku aktivnost slojeva dobijenih PEO procesom u osnovnom elektrolitu sa dodatkom 6 g/L ZnO je prikazan na slici 5.4.10b. Usled povećanja debljine slojeva, odnosno ZnO sadržaja u slojevima (tabela 5.4.2) produženim vremenom PEO procesa njihova fotokatalitička aktivnost raste. Najaktivniji su slojevi dobijeni nakon 10 minuta PEO procesa.

5.5 Diskusija rezultata dobijenih ispitivanjem različitih oksidnih slojeva

U ovom poglavlju dati su uporedni rezultati ispitivanja dobijenih oksidnih slojeva na različitim supstratima PEO procesom u različitim elektrolitima. Može se zapaziti da su određena svojstva oksidnih slojeva (morfologija, debljina, poroznost, hemijski i fazni sastav) karakteristična za sve slojeve dobijene PEO procesom. Materijal anode i sastav elektrolita imaju mali uticaj na morfologiju dobijenih oksidnih slojeva. Sa druge strane, hemijski i fazni sastav dobijenih slojeva je određen hemijskim sastavom korišćenog elektrolita i supstrata.

Istraživanjem su pored sinteze čistih fotokatalizatora na bazi TiO_2 i ZnO prahova ispitane mogućnosti dopiranja volframom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva. Usled velikog energijskog procepa, TiO_2 i ZnO apsorbuju svetlost samo u UV oblasti spektra. Za komercijalnu primenu ovo je izuzetno nepovoljno jer se ne može efikasno iskoristiti sunčevo zračenje kao izvor energije neohodne za iniciranje fotokatalitičkih reakcija. Osim toga brza rekombinacija fotostvorenih naelektrisanja ograničava njihovu fotokatalitičku aktivnost. Dopiranjem TiO_2 i ZnO sa drugim poluprovodnicima koji imaju manji energijski procep može se proširiti njihov apsorpcioni spektar ka vidljivom delu spektra. Dopiranje volframom je rađeno u cilju dobijanja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{WO}_3$ fotokatalizatora. Volfram je izabran zbog manjeg energijskog procepa WO_3 i povoljnih energijskih položaja valentne i provodne zone u odnosu na položaje kod TiO_2 i ZnO . Donja ivica provodne i gornja ivica valentne zone kod WO_3 su niže u odnosu na odgovarajuće ivice zona TiO_2 i ZnO , slika 3.2. Pri ovakom položaju energijskih zona poboljšano je razdvajanje fotostvorenih naelektrisanja čime se smanjuje njihova rekombinacija, poglavlje 3.2.4.

Analizom zavisnosti napona od vremena anodizacije utvrđeno je da se, nezavisno od sastava elektrolita i materijala anode, PEO proces može podeliti u dve etape. Prvu etapu karakterišu naponi niži od probojnog napona. U ovoj etapi dominantna je jonska komponenta gustine struje i napon linearno raste sa vremenom. Tipična vrednost probojnog napona anodizacije je nekoliko stotina volti i određena je pre svega materijalom supstrata i provodljivošću elektrolita. Smanjenjem provodljivosti elektrolita vrednost probojnog napona raste. U drugoj etapi, koja nastaje dostizanjem probojnog napona, dolazi do dielektričnih proboja oksidnog sloja i pojave mikropražnjenja. Nakon kritične vrednosti dielektričnog proboja napon sporo raste i nagib naponske krive je mali. U ovoj etapi dominantna je elektronska komponenta gustine struje.

Primećeno je da su u početku mikropražnjenja ravnomerno raspoređena po površini metala. Vremenom se njihov broj smanjuje, a veličina preostalih raste povećavajući

poroznost slojeva dobijenih u kasnijim fazama PEO procesa. Ovakav razvoj mikropražnjenja je karakterističan za PEO proces i ne zavisi od materijala supstrata, sastava elektrolita i primenjenih električnih parametara anodizacije.

Tokom PEO procesa razvijaju se lokalno visoke temperature i pritisci, koji dovode do dekompozicije molekula elektrolita i topljenja metala. Oksidni slojevi rastu reakcijom otopljenog metala i komponenata elektrolita. Mehanizam rasta oksidnih slojeva je univerzalan, karakterističan za PEO proces i ne zavisi od materijala anode. Uopšteno, slojevi rastu usled migracije jona metala i elektrolita pod dejstvom jakog električnog polja. U elektrolitu su uvek prisutni H_2O molekuli i O^{2-} i OH^- joni, koji reaguju sa Al^{3+} jonima kada se kao anoda koristi aluminijum ili Mg^{2+} jonima kada se kao anoda koristi AZ31 magnezijumova legura. Kao posledica ovih reakcija rastu oksidni slojevi na granicama metal–oksid i oksid–elektrolit. Usled ekstremnih uslova koji vladaju u okolini mikropražnjenja elektroneutralne čestice TiO_2 i ZnO dodate u osnovni elektrolit se ugrađuju u oksidne slojeve. Zbog visoke temperature topljenja TiO_2 i ZnO čestica one se nereaktivno ugrađuju u oksidne slojeve.

Integralnom EDS analizom određen je hemijski sastav dobijenih slojeva. Materijal supstrata, sastav elektrolita i trajanje PEO procesa određuju hemijski sastav dobijenih slojeva. Sadržaj komponenti koje se u oksidne slojeve ugrađuju iz elektrolita se povećava porastom vremena PEO procesa, dok se sadržaj komponenti koje potiču iz supstrata smanjuje. Svi dobijeni slojevi sadrže visok sadržaj kiseonika. Pri istoj koncentraciji TiO_2 i ZnO čestica u elektrolitu njihov sadržaj u slojevima koji su dobijeni pri identičnim parametrima PEO procesa na aluminijumskom supstratu se značajno razlikuje. Sadržaj TiO_2 čestica je daleko veći od ZnO čestica. Budući da se i TiO_2 i ZnO čestice u slojeve ugrađuju nereaktivno razlog za različitu količinu deponovanih čestica je verovatno različit sastav osnovnog elektrolita. Sastav osnovnog elektrolita utiče na razvoj mikropražnjenja, a samim tim i na vrednosti lokalnih temperatura i pritisaka. Pri sintezi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ slojeva kao osnovni elektrolit je korišćen vodeni rastvor natrijum silikata i nastala mikropražnjenja su intenzivnija u odnosu na mikropražnjenja nastala pri sintezi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva, kada je kao osnovni elektrolit korišćen vodeni rastvor borne kiseline i boraksa. Pored intenziteta mikropražnjenja na različit sadržaj TiO_2 i ZnO čestica u dobijenim slojevima utiče i njihov zeta potencijal. Površina TiO_2 čestica je naelektrisana negativno u alkalnim rastvorima (vodeni rastvor natrijum silikata) i zato ih anoda privlači. Sa druge strane, površina ZnO čestica je pozitivno naelektrisana u korišćenom elektrolitu. Zbog toga postoje odbojne sile između pozitivno naelektrisanih ZnO čestica i anode, pa je količina ZnO čestica u sloju manja. Oksidni slojevi koji su dobijeni u

vodenim rastvorima natrijum silikata ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) i natrijum fosfata (MgO/ZnO) usled ugradnje anjonskih komponenata elektrolita (SiO_3^{2-} i PO_4^{3-}) sadrže značajnu količinu silicijuma i fosfora. Iako se može očekivati prisustvo bora kod slojeva dobijenih u vodenom rasvoru borne kiseline i boraksa, zbog niske koncentracije (manje od granice detekcije EDS analize) on nije primećen.

EDS analizom u karakterističnim tačkama utvrđeno je da unutar kanala u kojima se odigravaju mikropražnjenja postoji povišen sadržaj elemenata koji potiču iz supstata i čestica koje su dodate elektrolitu. U oblasti mikropražnjenja lokalno visoke temperature i pritisci povećavaju deponovanje TiO_2 i ZnO čestica. Zrna koja se mogu uočiti na površini $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva predstavljaju dodate ZnO čestice. Osim ovih izdvojenih regiona, EDS mapiranje površina MgO/ZnO slojeva pokazuje da postoji ravnomerna raspodela elemenata po površini oksidnih slojeva. EDS analizom poprečnih preseka dobijenih oksidnih slojeva određen je sadržaj elemenata po njihovoj dubini. Može se primetiti da se nezavisno od materijala supstrata i sastava elektrolita sadržaj komponenti koje se u slojeve ugrađuju iz elektrolita povećava idući prema površini sloja. Međutim, tačnost EDS analize u određivanju hemijskog sastava materijala koji sadrže lake elemente je mala. U slučaju oksidnih prevlaka dobijenih PEO procesom procenjena tačnost je $\pm 5\%$ [28]. Uzimajući u obzir tačnost EDS analize i dobijene male razlike u koncentraciji može se zaključiti da je raspodela elemenata uniformna po dubini sloja, osim na samoj površini gde je sadržaj komponenti koje potiču iz elektrolita izraženiji. Ipak kod $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva i volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva zbog pozitivno naelektrisane površine ZnO čestica može se pretpostaviti da njihova distribucija nije ravnomerna po dubini. Intenzitet odbojnih sila opada rastom oksidnog sloja, pa se sadržaj ZnO čestica povećava idući prema površini oksidnog sloja.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija i određena debljina dobijenih slojeva. Utvrđeno je da bez obzira na vrstu elektrolita i metala površina dobijenih slojeva sadrži veliki broj kanala nastalih kao posledica mikropražnjenja i regiona nastalih hlađenjem istopljenog materijala. Sa porastom vremena PEO procesa broj kanala se smanjuje, a njihov prečnih raste. Poroznost karakteriše sve dobijene slojeve. Uopšte, PEO procesom se ne mogu dobiti slojevi koji nisu porozni. To značajno utiče na kvalitet i primenu dobijenih slojeva. Izvšeni su brojni pokušaji da se promenom sastava i koncentracije elektrolita i primenjenih električnih parametara PEO procesa smanji poroznost dobijenih oksidnih slojeva, poglavlje 2.1.5. Pored promene parametara i uslova anodizacije, poroznost se može smanjiti dodavanjem nanočestica u elektrolit. Poređenjem oksidnih slojeva dobijenih u osnovnom elektrolitu i elektrolitu kome su dodate TiO_2 čestice zaključeno je da dodavanje

čestica smanjuje poroznost i povećava njihovu gustinu. Debljina dobijenih oksidnih slojeva je procenjena odgovarajućom pripremom poprečnih preseka. Zapaženo je da se kod svih slojeva debljina povećava porastom vremena PEO procesa. Povećanje debljine oksidnih slojeva sa produžetkom trajanja PEO procesa nastaje usled kontinualnog rasta slojeva tokom celokupnog trajanja procesa. Procenjene debljine su od nekoliko μm ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojevi) do nekoliko desetina μm ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i MgO/ZnO slojevi).

Difrakcija X-zračenja pokazuje da su dobijeni slojevi delimično kristalizovani i da se uglavnom sastoje od kristalnih faza oksida supstrata. Oksidni slojevi formirani na aluminijumu PEO procesom u vodenom rastvoru borne kiseline i boraksa sadrže $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ faze. Termodinamički stabilna $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faza javlja se u kasnim etapama PEO procesa. Kod $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ i volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva usled niske koncentracije ZnO u sloju nije moguće u difraktogramima detektovati refleksije koje potiču od ZnO kristalnih faza. Kristalne faze ZnO se mogu identifikovati samo kod MgO/ZnO slojeva koji su dobijeni u elektrolitima sa visokim sadržajem ZnO. Slojevi formirani PEO procesom aluminijuma u vodenom rastvoru natrijum silikata sadrže alumo-silikatnu fazu umesto kristalnih faza Al_2O_3 . Difraktogrami $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sadrže pored refleksija alumo-silikatne faze i refleksije koje potiču od anatas i rutil faza. Za razliku od anatas, rutil je termodinamički stabilnija faza i može se zapaziti da se usled lokalno visokih temperatura sa porastom vremena PEO procesa njihov relativni odnos menja. Zbog male koncentracije dopanta kod volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se ne mogu identifikovati kristalne faze WO_3 . Iz tog razloga izvršen je pokušaj da se refleksije WO_3 kristalnih faza kod $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ slojeva snime pod malim upadnim uglom X-zračenja. Međutim, pored male koncentracije volfram je visoko dispergovan po površini oksidnog sloja i ove refleksije se ne mogu detektovati u dobijenim difraktogramima.

Ramanovom spektroskopijom potvrđeno je prisustvo ZnO u $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ i MgO/ZnO slojevima formiranim PEO procesom u elektrolitima sa niskim sadržajem ZnO praha. Intenzivna ZnO E_2 traka se može uočiti u svim Ramanovim spektrima dobijenih slojeva, što direktno pokazuje da se ZnO čestice dodate elektrolitu ugrađuju u formirani oksidni sloj.

Snimljeni difuzni refleksioni spektri volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva pokazuju nagli pad apsorbanse na 385 nm kod svih slojeva, bez obzira na sadržaj volframa u oksidnom sloju i može se zaključiti da apsorpcioni spektar oksidnih slojeva nije proširen ka vidljivom delu spektra. Može se pretpostaviti da se volfram ugrađen u slojeve ne nalazi u WO_3 obliku. Da bi se odredilo valentno stanje volframa snimljeni su XPS spektri dobijenih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva. Spektri sadrže Al 2s, Al 2p, O 1s, Zn 2p, C 1s, W 4d i W 4f maksimume.

Utvrđeno je da se volfram nalazi u W^{6+} valentnom stanju, odnosno da formira WO_3 . Pošto rezultati XPS analize nisu u saglasnosti sa apsorpcionim spektrima može se zaključiti, uzimajući u obzir da je XPS tehnika za analizu površina materijala, da volfram na površini formira WO_3 , dok se u dubljim slojevima nalazi u elementarnom stanju. Određena su valentna stanja cinka Zn^{2+} (ZnO) i aluminijuma Al^{3+} (Al_2O_3). Dobijeni rezultati ukazuju da inkorporacija W ne utiče na valentna stanja Al i Zn jona odnosno da on nije ugrađen u Al_2O_3 i ZnO kristalne rešetke. Takođe, kod volframom dopiranih Al_2O_3/TiO_2 slojeva dolazi do ugradnje volframa u slojeve, međutim nije moguće utvrditi da li se formira WO_3 .

Fotokatalitička aktivnost katalizatora delom je određena brojem naelektrisanja prisutnih na njegovoj površini. Rekombinacija je izrazito negativan proces sa stanovišta aktivnosti. Tipično fotokatalizatori sa intenzivnijom fotoluminescencijom imaju manju fotokatalitičku aktivnost i obrnuto. Stopa rekombinacije fotostvorenih naelektrisanja Al_2O_3/ZnO slojeva, volframom dopiranih Al_2O_3/ZnO slojeva i MgO/ZnO slojeva određena je analizom fotoluminescentnih spektara. Utvrđeno je da bez obzira na materijal supstrata glavni doprinos fotoluminescenciji daje ZnO . Fotoluminescentni spektri svih dobijenih slojeva sadrže široku zelenu traku i maksimum u bliskoj UV oblasti koji potiču od kiseoničnih i cinkovih vakansija ZnO i rekombinacije slobodnih naelektrisanja, respektivno. Oblik fotoluminescentnih spektara je još jednom nedvosmisleno pokazao da se čestice ZnO deponuju u slojeve. Primećeno je da se relativni odnos maksimuma u UV oblasti i maksimuma zelene luminescencije menja kada se ZnO čestice imobilisu na Al supstrat. Kod korišćenog praha dominantna je zelena luminescencija, dok je kod dobijenih slojeva izražen maksimum u bliskoj UV oblasti. Ovaj efekat nije zapažen kod MgO/ZnO slojeva. Može se zaključiti da do promene odnosa intenziteta dolazi usled smanjenog broja kiseoničnih vakansija Al_2O_3/ZnO slojeva i volframom dopiranih Al_2O_3/ZnO slojeva u odnosu ZnO prah. Pored maksimuma koji potiču od ZnO fotoluminescentni spektri Al_2O_3/ZnO slojeva sadrže maksimume koji potiču od F i F^+ centara Al_2O_3 , dok spektri MgO/ZnO slojeva sadrže široke trake koji potiču od F , F^+ i F_2^{2+} centara MgO . Uticaj volframa na fotoluminescentne intenzitete ispitan je kod volframom dopiranih Al_2O_3/ZnO slojeva. Fotoluminescena merenja pokazuju da postoji interakcija između W i Zn koja poboljšava razvajanje naelektrisanja čime se smanjuje njihova rekombinacija. Utvrđeno je da postoji optimalna koncentracija (0,3 g/L) volframa pri kojoj je rekombinacija naelektrisanja najmanja.

Fotokatalitička aktivnost oksidnih slojeva je određena dekompozicijom modelnog polutanta metil oranža na sobnoj temperaturi. Podaci su dobijeni u simuliranim uslovima sunčevog zračenja. Na fotokatalitičku aktivnost presudan uticaj ima sastav elektrolita i

trajanje PEO procesa. Takođe, doprinos aktivnost oksida supstrata ukoliko postoji može imati značajan uticaj na ukupnu fotokatalitičku aktivnost, što je potvrđeno kod slojeva formiranih na supstratu magnezijuma. Za razliku od Al_2O_3 , MgO pokazuje fotokatalitičke osobine. Kod MgO/ZnO slojeva utvrđeno je da postoje dva nezavisna mehanizma fotoaktivnosti koji su posledica egzistencije dve nezavisne vrste aktivnih centara. Fotokatalitička aktivnost slojeva formiranih na aluminijumu prevashodno zavisi od sadržaja fotoaktivnih čestica ZnO ili TiO_2 deponovanih u slojeve. Utvrđeno je da postoji optimalna koncentracija čestica u elektrolitu nakon koje se fotokatalitička aktivnost ne povećava. Nezavisno od vrste supstrata i sadržaja elektrolita, fotokatalitička aktivnost slojeva se povećava sa porastom vremena PEO procesa. Uticaj dopiranja volframom na fotokatalitičku aktivnost ispitan je kod volframom dopiranih $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva. Pokazano je da se u oba slučaja aktivnost može značajno povećati ukoliko je sadržaj volframa optimalan. Dopiranje volframom u malim koncentracijama poboljšava separaciju naelektrisanja povećavajući njihov broj na površini, gde učestvuju u fotokatalitičkim reakcijama.

6. ZAKLJUČAK

Predstavljenim istraživanjem su obuhvaćeni uticaji vrste supstrata, sastava elektrolita i parametara PEO procesa na morfologiju, hemijski i fazni sastav, elektronsku strukturu i aktivnost dobijenih fotokatalizatora. Izloženi su rezultati ispitivanja fotokatalizatora na bazi TiO_2 i ZnO prahova sintetisanih PEO procesom. Prahovi su deponovani na komercijalno dostupne i jeftine supstrate aluminiijuma i magnezijuma. Posebna pažnja posvećena je dopiranju fotokatalizatora volframom i njihovim osobinama. Dobijeni rezultati pokazuju da se PEO procesom mogu dobiti visokoefikasni fotokatalizatori.

Kompaktni $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ slojevi su dobijeni PEO procesom aluminiijuma u vodenom rastvoru natrijum silikata, koji je korišćen kao osnovni elektrolit, sa dodatkom TiO_2 čestica i natrijum volframata. Veličina mikrokanaala u kojima se dešavaju mikropražnjenja raste sa produžetkom trajanja PEO procesa. Dobijeni oksidni slojevi su delimično kristalizovani i sastoje se od anatasa, rutila i silimanita. Intenzitet refleksija u difraktogramima dobijenih oksidnih slojeva pokazuje da se produžetkom trajanja PEO procesa sadržaj rutila povećava. Volframom dopirani $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ slojevi pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost u degradaciji MO u uslovima simuliranog sunčevog zračenja. Najveću fotokatalitičku aktivnost (oko 75%, nakon 8 sati ozračivanja) imaju slojevi dobijeni PEO procesom u osnovnom elektrolitu sa 2 g/L TiO_2 čestica i 0,1 g/L natrijum volframata. Značajan pad fotokatalitičke aktivnosti je primećen kod slojeva koji su dobijeni u elektrolitima sa većim sadržajem TiO_2 čestica i natrijum volframata.

PEO procesom aluminiijuma u vodenom rastvoru borne kiseline i boraksa kome su dodate ZnO čestice dobijeni su $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojevi. Morfologija, hemijski i fazni sastav dobijenih slojeva izrazito zavise od trajanja PEO procesa. Fotoluminescentni spektri dobijenih slojeva sadrže intenzivne maksimume koji potiču od Al_2O_3 i ZnO . Fotokatalitička aktivnost dobijenih slojeva u degradaciji MO izrazito zavisi od trajanja PEO procesa. Fotokatalitički najaktivniji su oksidni slojevi dobijeni nakon 30 minuta PEO procesa, međutim zanemarljivo je povećanje aktivnosti u odnosu na slojeve dobijene nakon 15 minuta PEO procesa. Dodavanjem natrijum volframata u elektrolit dobijeni su volframom dopirani $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojevi. Slojevi su delimično kristalizovani i sastoje se od kristalnih faza Al_2O_3 , ZnO i volframa. Deponovan volfram nema uticaja na apsorpcione spektre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ slojeva i svi spektri pokazuju nagli pad apsorbanse na oko 385 nm. Iako se ovim dopiranjem ne može proširiti apsorpcioni spektar prema vidljivoj oblasti, do značajnog rasta fotokatalitičke

aktivnosti dolazi usled smanjene rekombinacije fotostovenih parova naelektrisanja. Fotoluminescentni maksimumi pokazuju da se stopa rekombinacije menja sa sadržajem volframa u sloju. Brzina rekombinacije je najmanja kod slojeva koji su formirani u elektrolitu sa dodatkom 0,3 g/L natrijum volframata i ovi slojevi pokazuju najveću fotokatalitičku aktivnost.

MgO/ZnO slojevi su formirani PEO procesom AZ31 magnezijumove legure u vodenom rastvoru natrijum fosfata kome su dodate različite koncentracije ZnO čestica. Dodavanje ZnO čestica ne utiče značajno na morfologiju dobijenih slojeva i ona je određena trajanjem PEO procesa. Sadržaj ZnO čestica u oksidnim slojevima se povećava dodavanjem čestica u osnovni elektrolit. Fotoluminescentni spektri dobijenih oksidnih slojeva sadrže maksimume koji potiču od ZnO i maksimume koji potiču od F , F^+ i F_2^{2+} centara MgO. Fotokatalitička aktivnost dobijenih oksidnih slojeva raste sa produžetkom trajanja PEO procesa, usled povećanja sadržaja ZnO u slojevima. Najveću fotokatalitičku aktivnost imaju slojevi dobijeni nakon 10 minuta PEO procesa.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je PEO pogodna metoda za sintezu fotokatalizatora. Brojne su prednosti ove tehnologije nad drugim, do sada više korišćenim, metodama za formiranje poluprovodničkih fotokatalizatora. Slojevi se deponuju u kratkom vremenskom intervalu i imaju odlične fizičke i hemijske osobine. Pored toga, PEO proces karakteriše univerzalnost, odnosno mogućnost primene na velikom broju metala i elektrolita. Uopšte, osobine i funkcionalnost dobijenih oksidnih slojeva zavise pre svega od korišćenog metala i elektrolita, pa se njihovim pogodnim izborom mogu formirati slojevi specifičnih karakteristika.

LITERATURA

- [1] V. S. Rudnev, I. V. Lukiyanchuk, M. S. Vasilyeva, M. A. Medkov, M. V. Adigamova, V. I. Sergienko, Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties, *Surface and Coatings Technology* 307 (2016) 1219–1235.
- [2] A. L. Yerokhin, A. A. Voevodin, V. V. Lyubimov, J. Zabinski, M. Donley, Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys, *Surface and Coatings Technology* 110 (1998) 140–146.
- [3] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 111–119.
- [4] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G. E. Thompson, Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6767–6778.
- [5] V. S. Rudnev, Micro- and nano-formations on the surface of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and titanium, *Surface and Coatings Technology* 235 (2013) 134–143.
- [6] R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 237 (2013) 357–368.
- [7] S. Stojadinović, R. Vasilić, J. Radić-Perić, M. Perić, Characterization of plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31 in alkaline solution containing fluoride, *Surface and Coatings Technology* 273 (2015) 1–11.
- [8] A. Kossenko, M. Zinigrad, A universal electrolyte for the plasma electrolytic oxidation of aluminum and magnesium alloys, *Materials and Design* 88 (2015) 302–309.
- [9] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, Lj. Zeković, Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 575–581.
- [10] M. Sandhyarani, N. Rameshbabu, K. Venkateswarlu, D. Sreekanth, Ch. Subrahmanyam, Surface morphology, corrosion resistance and in vitro bioactivity of P containing ZrO₂ films formed on Zr by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013) 324–332.

- [11] H. Tang, Y. Gao, Preparation and characterization of hydroxyapatite containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 699–708.
- [12] I. V. Lukiyanchuk, V. S. Rudnev, V. G. Kuryavyi, D. L. Boguta, S. B. Bulanova, P. S. Gordienko, Surface morphology, composition and thermal behavior of tungsten containing anodic spark coatings on aluminium alloy, *Thin Solid Films* 446 (2004) 54–60.
- [13] S. Stojadinović, R. Vasilić, Formation and photoluminescence of Eu^{3+} doped zirconia coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Luminescence* 176 (2016) 25–31.
- [14] S. Moon, Y. Nam, Anodic oxidation of Mg–Sn alloys in alkaline solutions, *Corrosion Science* 65 (2012) 494–501.
- [15] J. Liang, P. Bala Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3842–3850.
- [16] H. Sharifi, M. Aliofkhaezai, G. B. Darband, A. S. Rouhaghdam, Characterization of PEO nanocomposite coatings on titanium formed in electrolyte containing atenolol, *Surface and Coatings Technology* 304 (2016) 438–449.
- [17] S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Petkovic, B. Kasalica, Z. Nedic, Lj. Zekovic, Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate, *Corrosion Science* 52 (2010) 3258–3265.
- [18] M. Petković, S. Stojadinović, R. Vasilić, I. Belča, Z. Nedić, B. Kasalica, U. B. Mioč, Preparation of silicate tungsten bronzes on aluminum by plasma electrolytic oxidation process in 12-tungstosilicic acid, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9555–9561.
- [19] S. Fatimah, M. P. Kamil, J. H. Kwon, M. Kaseem, Y. G. Ko, Dual incorporation of SiO_2 and ZrO_2 nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties, *Journal of Alloys and Compounds*, In Press (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.098>.
- [20] S. Sarbishei, M. A. F. Sani, M. R. Mohammadi, Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process, *Ceramics International* 42 (2016) 8789–8797.
- [21] S. Arun, T. Arunnellaiappan, N. Rameshbabu, Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology* 305 (2016) 264–273.

- [22] Y. Wang, L. Zhu, M. Wang, N. Ren, A facile of route of synthesizing Fe doped amorphous SiO₂ film-containing crystal TiO₂ on carbon steel by PEO, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 15710–15716.
- [23] S. Stojadinović, N. Radić, R. Vasilić, M. Petković, P. Stefanov, Lj. Zeković, B. Grbić, Photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid, *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (2012) 334–341.
- [24] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 73–93.
- [25] S. Ikonopisov, Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, *Electrochimica Acta* 22 (1977) 1077–1082.
- [26] S. Ikonopisov, A. Girginov, M. Machkova, Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 451–456.
- [27] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003) 2110–2120.
- [28] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic (PEO) process, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 105203 (pp.13).
- [29] M. F. Zhukov, G. N. B. Dandaron, Zh. Zambalaevev, V. A. Fedotov, 1984 *Izvest. SO AN SSSR. Ser. Techn. Nauk* 4100 (in Russian) (ISSN 0233–7605).
- [30] V. V. Bakovets, O. V. Polyakov, I. P. Dolgovesova, 1991, *Plasma Electrolytic Anode Treatment of Metals* (Novosibirsk: Nauka) (in Russian) (ISBN 5-02-029248-6).
- [31] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1659–1667.
- [32] R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 2207–2220.
- [33] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, G. E. Thompson, Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1987–1994.

- [34] B. H. Long, H. H. Wu, B. Y. Long, J. B. Wang, N. D Wang, X. Y. Lu, Z. S. Jin, Y. Z. Bai, Characteristics of electric parameters in aluminium alloy MAO coating process, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) 3491–3496.
- [35] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Perić, Investigation of plasma electrolytic oxidation on valve metals by means of molecular spectroscopy – a review, *RSC Advances* 4 (2014) 25759–25789.
- [36] B. Kasalica, M. Petkovic, I. Belca, S. Stojadinovic, Lj. Zekovic, Electronic transitions during plasma electrolytic oxidation of aluminum, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 3000–3004.
- [37] J. Jovović, S. Stojadinović, N. M. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiation Transfer* 113 (2012) 1928–1937.
- [38] C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, T. W. Clyne, Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 3410–3419.
- [39] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, R. Vasilić, N. Konjević, Spectroscopic and real-time imaging investigation of tantalum plasma electrolytic oxidation (PEO), *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 5406–5413.
- [40] J. Jovović, S. Stojadinović, N. M. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminum, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 24–28.
- [41] S. Stojadinović, M. Perić, M. Petković, R. Vasilić, B. Kasalica, I. Belča, J. Radić-Perić, Luminescence of the $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ band system of AlO during plasma electrolytic oxidation of aluminum, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10122–10129.
- [42] S. Stojadinović, M. Perić, J. Radić-Perić, R. Vasilić, M. Petković, Lj. Zeković, Luminescence of the $B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ band system of MgO during plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 2905–2913.
- [43] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 484–492.
- [44] S. Stojadinović, J. Radić-Perić, R. Vasilić, M. Perić, Spectroscopic investigation of direct current (DC) plasma electrolytic oxidation of zirconium in citric acid, *Applied Spectroscopy* 68 (2014) 101–112.

- [45] L. Wang, L. Chen, Z. Yan, W. Fu, Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1651–1658.
- [46] R. Liu, J. Wu, W. Xue, Y. Qu, C. Yang, B. Wang, X. Wu, Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy, *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 284–292.
- [47] M. D. Klapkiv, H. M. Nykyforchyn, V. M. Posuvailo, Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminum oxide, *Materials Science* 30 (1994) 333–344.
- [48] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, B. Kasalica, I. Belča, A. Žekić, Lj. Zeković, Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate, *Applied Surface Science* 265 (2013) 226–233
- [49] S. Stojadinović, N. Tadić, N. Radić, P. Stefanov, B. Grbić, R. Vasilić, Anodic luminescence, structural, photoluminescent and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid, *Applied Surface Science* 355 (2015) 912–920.
- [50] S. Stojadinović, N. Tadić, R. Vasilić, Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 307 (2016) 650–657.
- [51] M. Petković, S. Stojadinović, R. Vasilić, Lj. Zeković, Characterization of oxide coatings formed on tantalum by plasma electrolytic oxidation in 12-tungstosilicic acid, *Applied Surface Science* 257 (2011) 10590–10594.
- [52] L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2085–2095.
- [53] W. L. Xu, M. J. Zheng, S. Wu, W. Z. Shena, Effects of high-temperature annealing on structural and optical properties of highly ordered porous alumina membranes, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 4364–4366.
- [54] S. Stojadinović, N. Radić, B. Grbić, S. Maletić, P. Stefanov, A. Pačevski, R. Vasilić, Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science* 370 (2016) 218–228.
- [55] Y. Cheng, X. Wu, Z. Xue, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti–6Al–4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 217 (2013) 129–139.

- [56] G. Sundararajan, L. Rama Krishna, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 269–277.
- [57] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8677–8682.
- [58] Y. Guangliang, L. Xianyi, B. Yizhen, C. Haifeng, J. Zengsun, The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating, *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 196–200.
- [59] X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology* 149 (2002) 245–251.
- [60] J. Tian, Z. Luo, S. Qi, X. Sun, Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology* 154 (2002) 1–7.
- [61] L. Rama Krishna, K. R. C. Somaraju, G. Sundararajan, The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through micro arc oxidation, *Surface and Coatings Technology* 163–164 (2003) 484–490.
- [62] C. E. Barchiche, E. Rocca, C. Juers, J. Hazan, J. Steinmetz, Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 417–425.
- [63] P. Bala Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4212–4218.
- [64] R. O. Hussein, P. Zhang, X. Nie, Y. Xia, D. O. Northwood, The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1990–1997.
- [65] C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H. M. Nykyforchyn, M. D. Klapkiv, Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8709–8714.
- [66] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2416–2423.

- [67] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K. U. Kainer, M. L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review, *Surface and Coatings Technology* 307 (2016) 1165–1182.
- [68] J. Liang, L. Hu, J. Hao, Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4836–4840.
- [69] J. A. Curran, T. W. Clyne, Thermo–physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, *Surface and Coatings Technology* 199 (2005) 168–176.
- [70] S. Stojadinović, N. Tadić, N. M. Šišović, R. Vasilić, Real–time imaging, spectroscopy, and structural investigation of cathodic plasma electrolytic oxidation of molybdenum, *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 233304/1–233304/7.
- [71] X. Jin, B. Wang, W. Xue, J. Du, X. Wu, J. Wu, Characterization of wear-resistant coatings on 304 stainless steel fabricated by cathodic plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 236 (2013) 22–28.
- [72] B. Wang, J. Wu, Y. Zhang, Z. Wu, Y. Li, W. Xue, High-temperature oxidation of Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing, *Surface and Coatings Technology* 269 (2015) 302–307.
- [73] B. Wang, X. Jin, W. Xue, Z. Wu, J. Du, J. Wu, High temperature tribological behaviors of plasma electrolytic borocarbured Q235 low-carbon steel, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 142–149.
- [74] E. I. Meletis, X. Nie, F. L. Wang, J. C. Jiang, Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces, *Surface and Coatings Technology* 150 (2002) 246–256.
- [75] A. Yerokhin, A. Pilkington, A. Matthews, Pulse current plasma assisted electrolytic cleaning of AISI 4340 steel, *Journal of Materials Processing Technology* 210 (2010) 54–63.
- [76] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E. O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering–An overview, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8746–8760.
- [77] J. Jovović, S. Stojadinović, N. Tadić, R. Vasilić, N. M. Šišović, The study of micro–arc discharges during cathodic plasma electrolysis of refractory metals using spectral line shape of Na I lines, *Europhysics Letters* 113 (2016) 68001 p1–p4.
- [78] S. Stojadinović, J. Jovović, N. Tadić, R. Vasilić, N. M. Šišović, The characterization of cathodic plasma electrolysis of tungsten by means of optical emission spectroscopy techniques, *Europhysics Letters* 110 (2015) 48004 p1–p6.

- [79] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, Chapter 1 – Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology, *New and Future Developments in Catalysis*, (2013) 1–47.
- [80] R. Vinu, G. Madras, Environmental remediation by Photocatalysis, *Journal of the Indian Institute of Science*, 90 (2010) 189–230.
- [81] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331–349.
- [82] A. Sclafani, J. M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655–13661.
- [83] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [84] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO₂ by the Control of Phase Composition and Particle Morphology. A Systematic Approach, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 3564–3575.
- [85] A. Mills, S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1–35.
- [86] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [87] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. ACM. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications-a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2001) 102–116.
- [88] K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 7683–7696.
- [89] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 253–278.
- [90] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliarob, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chemical Communications* (2007) 3425–3437.

- [91] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669–13679.
- [92] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [93] Y. Hu, H. -L. Tsai, C. -L. Huang, Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 691–696.
- [94] H. Zhang, J. F. Banfield, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *Journal of Materials Chemistry* 8(9) (1998) 2073–2076.
- [95] M. Batzill, Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts, *Energy Environmental Science* 4 (2011) 3275–3286.
- [96] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy, *Physical Review Letters* 106 (2011) 138302 1–4.
- [97] X. Liu, K. Sohlberg, Role of effective carrier mass in the photocatalytic efficiency of La-doped NaTaO₃, *Computational Materials Science* 123 (2016) 1–7.
- [98] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 2042–2047.
- [99] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* 48 (2003) 53–229.
- [100] J. Tao, M. Batzill, Role of Surface Structure on the Charge Trapping in TiO₂ Photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 3200–3206.
- [101] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, *Journal of Physical Chemistry. Part B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical* 107 (2003) 4545–4549.
- [102] J. L. Gomez, O. Tigli, Zinc oxide nanostructures: from growth to application, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 612–624.
- [103] X. Mo, G. Fang, H. Long, S. Li, H. Huang, H. Wang, Y. Liu, X. Meng, Y. Zhang, C. Pan, Near-ultraviolet light-emitting diodes realized from n-ZnO nanorod/p-GaN direct-bonding heterostructures, *Journal of Luminescence* 137 (2013) 116–120.

- [104] S. Joshi, M. M. Nayak, K. Rajanna, Effect of post-deposition annealing on transverse piezoelectric coefficient and vibration sensing performance of ZnO thin films, *Applied Surface Science* 296 (2014) 169–176.
- [105] X. Ren, W. Zi, Q. Ma, F. Xiao, F. Gao, S. Hu, Y. Zhou, S. Liu, Topology and texture controlled ZnO thin film electrodeposition for superior solar cell efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 134 (2015) 54–59.
- [106] C. Tian, Q. Zhang, A. Wu, M. Jiang, Z. Liang, B. Jianga, H. Fu, Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation, *Chemical Communications* 48 (2012) 2858–2860.
- [107] Y. Z. Li, W. Xie, X. L. Hu, G. F. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, X. J. Zhao, P. F. Fang, Comparison of Dye Photodegradation and its Coupling with Light-to-Electricity Conversion over TiO₂ and ZnO, *Langmuir*, 26 (2010) 591–597.
- [108] S. Stojadinović, R. Vasilić, N. Radić, N. Tadić, P. Stefanov, B. Grbić, The formation of tungsten doped Al₂O₃/ZnO coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis, *Applied Surface Science* 377 (2016) 37–43.
- [109] S. G. Kumar, L. G. Devi, Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *Journal of Physical Chemistry. Part A: Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment and General Theory* 115 (2011) 13211–13241.
- [110] M. E. Hassan, Y. Chen, G. Liu, D. Zhu, J. Cai, Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light, *Journal of Water Process Engineering* 12 (2016) 52–57.
- [111] C. Walling, Fenton's Reagent Revisited, *Accounts of Chemical Research* 8 (1975) 125–131.
- [112] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions, *Journal of Physical Chemistry. Part B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical* 102 (1998) 5845–5851.
- [113] Y. M. Hunge, M. A. Mahadik, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid using WO₃ and stratified WO₃/TiO₂ photocatalysts under sunlight illumination, *Ultrasonics Sonochemistry* 35 (2017) 233–242.
- [114] Z. Dohčević-Mitrović, S. Stojadinović, L. Lozzi, S. Aškrić, M. Rosić, N. Tomić, N. Paunović, S. Lazović, M. G. Nikolić, S. Santucci, WO₃/TiO₂ composite coatings: Structural, optical and photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin* 83 (2016) 217–224.

- [115] R. Vasilić, S. Stojadinović, N. Radić, P. Stefanov, Z. Dohcević-Mitrović, B. Grbić, One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO₂ coatings, *Materials Chemistry and Physics* 151 (2015) 337–344.
- [116] R. Saravanan, V. K. Gupta, E. Mosquera, F. Gracia, Preparation and characterization of V₂O₅/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application, *Journal of Molecular Liquids* 198 (2014) 409–412.
- [117] H. Cao, S. Huang, Y. Yu, Y. Yan, Y. Lv, Y. Cao, Synthesis of TiO₂-N/SnO₂ heterostructure photocatalyst and its photocatalytic mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science* 486 (2017) 176–183.
- [118] R. Lamba, A. Umar, S. K. Mehta, S. K. Kansal, ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation, *Journal of Alloys and Compounds* 653 (2015) 327–333.
- [119] M. A. Mahadik, S. S. Shinde, V. S. Mohite, S. S. Kumbhar, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, V. Ganesan, J. Nayak, S. R. Barman, C. H. Bhosale, Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructured Fe₂O₃, TiO₂ and TiO₂/Fe₂O₃ thin films, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 133 (2014) 90–98.
- [120] Y. Liu, L. Sun, J. Wu, T. Fang, R. Cai, A. Wei, Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites, *Materials Science and Engineering B* 194 (2015) 9–13.
- [121] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515–582.
- [122] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 8269–8285.
- [123] Z. Ambrus, K. Mogyorosi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 153–161.
- [124] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 3581–3599.
- [125] H. Zhang, G. Chen, D. W. Behnemann, Photoelectrocatalytic materials for environmental applications, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 5089–5121.
- [126] M. Ilieva, A. Nakova, V. Tsakova, TiO₂/WO₃ hybrid structures produced through a sacrificial polymer layer technique for pollutant photo- and photoelectrooxidation under

ultraviolet and visible light illumination, *Journal of Applied Electrochemistry* 42 (2012) 121–129.

[127] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview, *RSC Advances* 4 (2014) 37003–37026.

[128] M. Vaez, A. Z. Moghaddam, N. M. Mahmoodi, S. Alijani, Decolorization and degradation of acid dye with immobilized titania nanoparticles, *Process Safety and Environmental Protection* 90 (2012) 56–64.

[129] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 1–8.

[130] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimzad, An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating, *Applied Surface Science* 351 (2015) 13–26.

[131] J. A. Curran, T. W. Clyne, Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Materialia* 54 (2006) 1985–1993.

[132] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies, *Journal of Nanoparticle Research* 11 (2009) 77–89.

[133] W. Li, M. Tang, L. Zhu, H. Liu, Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance, *Applied Surface Science* 258 (2012) 10017–10021.

[134] J. Dostanić, B. Grbić, N. Radić, S. Stojadinović, R. Vasilić, Z. Vuković, Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-P25 film prepared by spray pyrolysis method, *Applied Surface Science* 274 (2013) 321–327.

[135] E. C. Bucharsky, G. Schell, R. Oberacker, M. J. Hoffman, Anatase–rutile transformation in TiO₂–V₂O₅ catalyst coatings for ceramic foams, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1955–1961.

[136] S. Rahman, U. Feustel, S. Freimann, Structure description of the thermic phase transformation sillimanite–mullite, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2471–2478.

[137] B. Grbić, N. Radić, S. Stojadinović, R. Vasilić, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Šaponjić, P. Stefanov, TiO₂/WO₃ photocatalytic composite coatings prepared by spray pyrolysis, *Surface and Coatings Technology* 258 (2014) 763–771.

- [138] X. Lu, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, K. U. Kainer, Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition, *Corrosion Science* 101 (2015) 201–207.
- [139] X. Lu, C. Blawert, Y. Huang, H. Ovri, M. L. Zheludkevich, K. U. Kainer, Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles, *Electrochimica Acta* 187 (2016) 20–33.
- [140] S. A. K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 906–915.
- [141] Y. T. Kwon, K. Y. Song, W. I. Lee, G. J. Choi, Y. R. Do, Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an Oxidation Reaction, *Journal of Catalysis* 191 (2000) 192–199.
- [142] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M. Jesus Dianez, M. Jesus Sayagues, Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 193–202.
- [143] J. Georgieva, S. Sotiropoulos, S. Arnyanov, N. Philippidis, I. Poullos, Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO₂/WO₃ coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading, *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 173–181.
- [144] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Anodic oxide films on aluminium, *Chemical Reviews* 69 (1969) 365–405.
- [145] M. Albella, I. Montero, J. M. Martinez-Duart, A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 255–258.
- [146] M. J. Shen, X. J. Wang, M. F. Zhang, High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicate–borax, *Applied Surface Science* 259 (2012) 362–366.
- [147] A. Sahai, N. Goswami, Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical precipitation method, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 58 (2014) 130–137.
- [148] A. K. Ojha, M. Srivastava, S. Kumar, R. Hassanein, J. Singh, M. K. Singh, A. Materny, Influence of crystal size on the electron–phonon coupling in ZnO nanocrystals investigated by Raman spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy* 72 (2014) 90–96.
- [149] R. Krishnan, R. Kesavamoorthy, S. Dash, A.K. Tyagi, B. Raj, Raman spectroscopic and photoluminescence investigations on laser surface modified α -Al₂O₃ coatings, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1099–1104.

- [150] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 199 (2003) 286–290.
- [151] M. Anpo, Y. Kubokawa, Photoluminescence of zinc oxide powder as a probe of electron-hole surface processes, *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 5556–5560.
- [152] S. Stojadinovic, R. Vasilic, Z. Nedic, B. Kasalica, I. Belca, Lj. Zekovic, Photoluminescent properties of barrier anodic oxide films on aluminum, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3516–3521.
- [153] P. G. Li, M. Lei, W. H. Tang, Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure, *Materials Letters* 64 (2010) 161–163.
- [154] T. Wang, H. Wu, C. Chen, C. Liu, Growth, optical, and electrical properties of nonpolar M-plane ZnO on p-Si substrates with Al₂O₃ buffer layers, *Applied Physics Letters* 100 (2012) 011901 (pp. 3).
- [155] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 1038–1040.
- [156] A. Achour, K. Ait Aissa, M. Mbarek, K. El Hadj, N. Ouldhamadouche, N. Barreau, L. Le Brizoual, M. A. Djouadi, Enhancement of near-band edge photoluminescence of ZnO film buffered with TiN, *Thin Solid Films* 538 (2013) 71–77.
- [157] W. Bai, X. Zhu, Z. Zhu, J. Chu, Synthesis of zinc oxide nanosheet thin films and their improved field emission and photoluminescence properties by annealing processing, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6483–6488.
- [158] R. Marsalek, Particle size and Zeta Potential of ZnO, *APCBEE Procedia* 9 (2014) 13–17.
- [159] G. Busca, Structural, Surface and Catalytic Properties of Aluminas, *Advances in Catalysis* 57 (2014) 319–404.
- [160] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water, *Journal of Colloid and Interface Science* 450 (2015) 34–44.
- [161] C. Yu, K. Yang, Q. Shu, J. C. Yu, F. Cao, X. Li, Preparation of WO₃/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance, *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 555–565.

- [162] D. Li, H. Haneda, Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃–ZnO and WO₃–ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160 (2003) 203–212.
- [163] H. Y. Zheng, Y. K. Wang, B. S. Li, G. R. Han, The effects of Na₂WO₄ concentration on the properties of microarc oxidation coatings on aluminum alloy, *Materials Letters* 59 (2005) 139–142.
- [164] T. G. G. Maffei, D. Yung, L. LePennec, M. W. Penny, R. J. Cobley, E. Comini, G. Sberveglieri, S. P. Wilks, STM and XPS characterisation of vacuum annealed nanocrystalline WO₃ films, *Surface Science* 601 (2007) 4953–4957.
- [165] S. Petrović, N. Bundaleski, D. Peruško, M. Radović, J. Kovač, M. Mitrić, B. Gaković, Z. Rakočević, Surface analysis of the nanostructured W–Ti thin film deposited on silicon, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5196–5202.
- [166] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceramics International* 39 (2013) 2283–2292.
- [167] E. O. Filatova, A. S. Konashuk, Interpretation of the changing the band gap of Al₂O₃ depending on its crystalline form: connection with different local symmetries, *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 20755–20761.
- [168] B. L. Mordike, T. Ebert, Magnesium: Properties applications potential, *Materials Science and Engineering: A* 302 (2001) 37–45.
- [169] L. White, Y. Koo, S. Neralla, J. Sankar, Y. Yun, Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO), *Materials Science and Engineering: B* 208 (2016) 39–46.
- [170] X. Lu, X. Feng, Y. Zuo, C. Zheng, S. Lu, L. Xu, Evaluation of the micro-arc oxidation treatment effect on the protective performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology* 270 (2015) 227–235.
- [171] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G. E. Thompson, M. C. Merino, AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles, *Applied Surface Science* 254 (2008) 6937–6942.
- [172] T. S. Lim, H. S. Ryu, S. H. Hong, Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science* 62 (2012) 104–111.
- [173] X. Li, B. L. Luan, Discovery of Al₂O₃ particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy, *Materials Letters* 86 (2012) 88–91.

- [174] H. N. Vatan, R. E. Kahrizsangi, M. K. Asgarani, Structural, tribological and electrochemical behavior of SiC nanocomposite oxide coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 683 (2016) 241–255.
- [175] X. Lu, C. Blawert, K. U. Kainer, M. L. Zheludkevich, Investigation of the formation mechanisms of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy AM50 using particles, *Electrochimica Acta* 196 (2016) 680–691.
- [176] X. Lu, C. Blawert, N. Scharnagl, K. U. Kainer, Influence of incorporating Si₃N₄ particles into the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AM50 Mg alloy on coating morphology and corrosion properties, *Journal of Magnesium and Alloys* 1 (2013) 267–274.
- [177] H. N. Vatan, R. E. Kahrizsangi, M. K. Asgarani, Effect of WC nano-powder on properties of plasma electrolytic oxidation coating fabricated on AZ31B alloy, *International Journal of Electrochemical Science* 11 (2016) 929–943.
- [178] H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, L. J. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7911–7916.
- [179] N. Pathak, P. S. Ghosh, S. K. Gupta, R. M. Kadam, A. Arya, Defects induced changes in the electronic structures of MgO and their correlation with the optical properties: a special case of electron–hole recombination from the conduction band, *RSC Advances* 6 (2016) 96398–96415
- [180] B. Choudhury, P. Basyach, A. Choudhury, Monitoring F, F⁺ and F₂²⁺ related intense defect emissions from nanocrystalline MgO, *Journal of Luminescence* 149 (2014) 280–286.
- [181] J. Bang, H. Yang, P. H. Holloway, Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg, *Nanotechnology* 17 (2006) 973–97.
- [182] M. Y. Guo, A. M. C. Ng, F. Liu, A. B. Djuricic, W. K. Chan, Photocatalytic activity of metal oxides – the role of holes and OH radicals, *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 150–157.
- [183] K. Mageshwari, S. S. Mali, R. Sathyamoorthy, P. S. Patil, Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications, *Powder Technology* 249 (2013) 456–462.

Biografija

Nenad Tadić je rođen 03.11.1987. godine u Loznici. Završio je srednju tehničku školu u Loznici 2006. godine. Osnovne studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu završio je 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,07. Na istom fakultetu završio je master studije 2012. godine sa prosečnom ocenom 10, odbranivši master rad pod nazivom „Fotokatalitičke osobine oksidnih slojeva dobijenih na titanijumu metodom plazma elektrolitičke oksidacije“. Doktorske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je 2012. godine, na smeru Primenjena i kompjuterska fizika.

Od novembra 2012. godine zaposlen je na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Učestvuje u izvođenju nastave studentima na predmetima Osnovi elektronike i Fizička elektronika od 2013. godine i na predmetima Metrologija i Metrologija i standardizacija od 2016. godine.

Nenad Tadić se bavi istraživanjem procesa plazmene elektrolitičke oksidacije i oksidnih struktura koje se dobijaju ovim procesom. Posebna pažnja u ovim istraživanjima je posvećena sintezi i ispitivanju TiO_2 i ZnO struktura koje imaju primenu u fotokatalizi. Do sada je koautor 13 radova objavljenih u međunarodnim časopisima (impakt faktor >1).

Spisak publikacija

Radovi u vodećim međunarodnim časopisima (impakt faktor >1)

Radovi objavljeni na osnovu istraživanja izvedenih u okviru doktorske disertacije

1. **N. Tadić**, S. Stojadinović, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO_2 coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 305 (2016) 192–199.
2. S. Stojadinović, **N. Tadić**, N. Radić, B. Stojadinović, B. Grbić, R. Vasilić, Synthesis and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 276 (2015) 573–579.
3. S. Stojadinović, R. Vasilić, N. Radić, **N. Tadić**, P. Stefanov, B. Grbić, The formation of tungsten doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis, *Applied Surface Science* 377 (2016) 37–43.

4. S. Stojadinović, **N. Tadić**, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, MgO/ZnO coatings formed on magnesium alloy AZ31 by plasma electrolytic oxidation: Structural, photoluminescence and photocatalytic investigation, *Surface and Coatings Technology* 310 (2017) 98–105.

Radovi koji nisu vezani za istraživanja obuhvaćena doktorskom disertacijom

1. S. Stojadinović, **N. Tadić**, R. Vasilić, Luminescence of oxide films during the electrolytic oxidation of tantalum, *Electrochimica Acta* 152 (2015) 323–329.
2. M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, S. Bošković, N. Tomić, **N. Tadić**, I. Belča, Infrared study of plasmon–phonon coupling in pure and Nd-doped CeO_{2-y} nanocrystals, *Journal of Physics D: Applied Physics* 48 (2015) 065301 (8pp).
3. S. Stojadinović, J. Jovović, **N. Tadić**, R. Vasilić, N. M. Šišović, The characterization of cathodic plasma electrolysis of tungsten by means of optical emission spectroscopy techniques, *Europhysics Letters* 110 (2015) 48004 (pp. 4).
4. S. Stojadinović, **N. Tadić**, N. M. Šišović, R. Vasilić, Real–time imaging, spectroscopy and structural investigation of cathodic plasma electrolytic oxidation of molybdenum, *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 233304 (pp. 7).
5. S. Stojadinović, **N. Tadić**, N. Radić, P. Stefanov, B. Grbić, R. Vasilić, Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid, *Applied Surface Science* 355 (2015) 912–920.
6. S. Stojadinović, **N. Tadić**, R. Vasilić, Photoluminescence of Sm³⁺ doped ZrO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of zirconium, *Materials Letters* 164 (2016) 329–332.
7. J. Jovović, S. Stojadinović, **N. Tadić**, R. Vasilić, N. M. Šišović, The study of micro–arc discharges during cathodic plasma electrolysis of refractory metals using spectral line shape of Na I lines, *Europhysics Letters* 113 (2016) 68001 (4pp).
8. S. Stojadinović, B. Vasić, D. Stepanenko, **N. Tadić**, R. Gajić, Z. Dohčević-Mitrović, Variation of electric properties across the grain boundaries BiFeO₃ film, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (2016) 045309 (9pp).
9. S. Stojadinović, **N. Tadić**, R. Vasilić, Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 307 (2016) 650–657.

Radovi u ostalim međunarodnim časopisima

1. A. Peleš, N. Đorđević, N. Obradović, **N. Tadić**, V. B. Pavlović, Influence of prolonged sintering time on density and electrical properties of isothermally sintered cordierite-based ceramics, *Science of Sintering*, 45 (2013) 157–164.

Radovi u zbornicima međunarodnih konferencija

1. **N. Tadić**, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, S. Stojadinović, Al₂O₃/TiO₂ and Al₂O₃/TiO₂/WO₃ mixed oxide coatings: optimization of processing parameters regarding photocatalytical properties, Sixteenth Annual Conference YUCOMAT, 2014, Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts, 9.

2. **N. Tadić**, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, S. Stojadinović, Al₂O₃/TiO₂ mixed oxide coatings: optimization of processing parameters regarding photocatalytical properties, Second regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology ROSOV PIN 2014, Fruška Gora, Book of abstracts, 64.

3. **N. Tadić**, A. Peleš, N. Radić, B. Stojadinović, B. Grbić, R. Vasilić, S. Stojadinović, Photocatalytic properties of Al₂O₃/ZnO coatings formed by plasma electrolytic oxidation on aluminum substrate, The Fourth Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Applications IV, 2015, Belgrade, Book of abstract, 79.

Radovi u zbornicima domaćih konferencija

1. **N. Tadić**, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, S. Stojadinović, Fotokatalitičke osobine Al₂O₃/TiO₂ slojeva dobijenih metodom plazma elektrolitičke oksidacije, Zbornik 58. konferencije ETRAN, Vrnjačka Banja, 2014, NM 1.2.1–4.

2. **N. Tadić**, N. Radić, B. Grbić, R. Vasilić, S. Stojadinović, Fotokatalitičke osobine TiO₂-W slojeva dobijenih metodom plazma elektrolitičke oksidacije na aluminijumskom supstratu, Zbornik 59. konferencije ETRAN, Srebrno jezero, 2015, NM 1.3.1–4.

3. N. Radić, B. Grbić, S. Stojadinović, R. Vasilić, **N. Tadić**, P. Stefanov, Pt-Ba-Al₂O₃ prevlake na čeličnim folijama dobijene sprej pirolizom, Zbornik 59. konferencije ETRAN, Srebrno jezero, 2015, NM 1.2.1–5.