

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ-
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Милице Царевић, дипломираног физикохемичара.

На IX редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 11.07.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Милице Царевић, дипломираног физикохемичара, под насловом: „**Наноматеријали на бази цирконијум(IV)-оксида: синтеза, карактеризација и примена у фотокатализи под дејством симулираног сунчевог зрачења**“. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију на II редовној седници, одржаној 12.11.2021. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду на седници одржаној 25.11.2021. године, дало је сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Милице Царевић написана је на 87 страна куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи 6 главних делова: **Увод** (1 страна), **Теоријски део** (25 страна), **Експериментални део** (7 страна), **Резултати и дискусија** (39 страна), **Закључак** (3 стране), **Литература** (180 литературних навода, 12 страна). Поред наведеног, дисертација садржи и Насловну страну на српском (1 страна) и енглеском (1 страна) језику, Страну са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском (2 стране) и енглеском (2 стране) језику, Списак слика и табела (4 стране), Списак скраћеница (2 стране) и Садржај (2 стране). Кандидаткиња је уз текст дисертације приложила Биографију и Изјаве прописане од стране Универзитета.

Дисертација садржи укупно 46 слика и 14 табела, од којих 31 слика и 13 табела представљају оригиналне резултате истраживања кандидаткиње.

У поглављу **Увод** је дат осврт на област и тему истраживања која су реализована у оквиру ове докторске дисертације, а која подразумевају развој метода синтезе и карактеризацију наноматеријала на бази цирконијум(IV)-оксида (ZrO_2), као и испитивање могућности употребе синтетисаних наночестица и нанокмпозита у фотокаталитичкој деградацији одабраних модел једињења под утицајем симулираног сунчевог зрачења.

У поглављу **Теоријски део** изнете су основе фотокатализе и представљена основна својства полупроводника који представљају најчешће коришћене материјале у фотокатализи. Описани су основни принципи, механизам, кинетика као и фактори који утичу на кинетику фотокаталитичких процеса на површини полупроводничких честица. Представљена су основна својства ZrO_2 и могућност примене овог материјала у фотокатализи. Описани су процеси допирања ZrO_2 и формирања нанокмпозита на бази ZrO_2 као метода побољшања фотокаталитичке ефикасности ZrO_2 . Укратко су описана својства фенола и хлорофенола чија је фотокаталитичка деградација праћена у оквиру ове докторске дисертације.

У оквиру поглавља **Експериментални део** наведене су коришћене хемикалије и описане методе синтезе наноматеријала на бази ZrO_2 које су развијене у оквиру ове докторске дисертације. Описане су физичкохемијске методе и експериментални параметри који су коришћени за карактеризацију синтетисаних наноматеријала: метода дифракције рендгенских зрака (XRD), трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ), UV-Vis и емисиона спектрофотометрија, сканирајућа електронска микроскопија са енергетски-дисперзивном рендгенском анализом (SEM-EDS), термијска анализа (TGA), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS), одређивање специфичне површине снимањем адсорпционо-десорпционих изотерми азота и применом БЕТ-ове методе, раманска спектроскопија, електронска парамегнетна резонанца (EPR), индуктивно спрегнута плазма-оптичка емисиона спектроскопија (ICP-OES). Такође, описан је поступак испитивања фотокаталитичке ефикасности синтетисаних наноматеријала на бази ZrO_2 праћењем фотодеградације родамина Б, фенола и хлорофенола под утицајем симулираног сунчевог зрачења као и примењене методе анализе аликвота прикупљених током осветљавања суспензије фотокатализатора у раствору родамина Б - UV-Vis спектрофотометрија и фенола и хлорофенола – течна хроматографија високих перформанси (HPLC) и анализа укупног органског угљеника (ТОС).

Поглавље **Резултати и дискусија** је подељено на четири тематске целине, а у складу са задатим циљевима тезе. У оквиру сваке целине изнети су резултати који се односе на једну од четири групе наноматеријала на бази ZrO_2 који су синтетисани у оквиру ове докторске дисертације, и то: ZrO_2 допиран јонима силицијума, ZrO_2 допиран јонима гвожђа, нанокмпозити на бази ZrO_2 и титан(IV)-оксида (TiO_2) и нанокмпозити на бази ZrO_2 и полианилина (PANI). У оквиру сваке целине изнети су и разматрани резултати испитивања квантитативног састава и процента допантских јона (ICP-OES, TGA и SEM-EDS), кристалне и молекулске структуре (XRD и раманска спектроскопија), морфолошких (ТЕМ), оптичких (UV-Vis и емисиона спектрофотометрија, FTIR, EPR), и површинских (адсорпционо-десорпциона мерења, БЕТ, XPS) својстава синтетисаних наноматеријала на бази ZrO_2 . На крају сваке целине изнети су и разматрани резултати добијени испитивањем фотокаталитичке ефикасности дате групе наноматеријала на бази ZrO_2 праћењем (UV-Vis спектрофотометрија, HPLC, ТОС) фотокаталитичке деградације модел једињења (родамин Б, фенол, 4-хлорфенол (4-CP) и 2,4,6-трихлорофенол (TCP)) под утицајем симулираног сунчевог зрачења.

У поглављу **Закључак** изнети су најбитнији резултати и закључци који су проистекли из ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** дат је преглед коришћених референци по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата дисертације

У оквиру ове докторске дисертације развијене су четири методе синтезе наноматеријала на бази ZrO_2 , након чега је вршена њихова детаљна физичкохемијска

карактеризација и испитивање могућности примене синтетисаних материјала у фотокаталитичкој деградацији модел једињења под утицајем симулираног сунчевог зрачења.

У оквиру првог дела истраживања, синтетисани су наноматеријали на бази ZrO_2 велике специфичне површине, без додатака сурфактаната/адитива, применом хидротермалне методе. У циљу добијања узорака што веће специфичне површине током синтезе узорака у структуру ZrO_2 уграђени су јони силицијума (Si^{4+}). Као прекурсори су коришћени цирконијум(IV)-оксихлорид октахидрат и тетраетил ортосиликат. У односу на количину додатог тетраетил ортосиликата током синтезе која је износила 0,5 и 5 ml допирани узорци су означени са ZrO_2 -1 и ZrO_2 -2, респективно. Прахови чистог ZrO_2 и ZrO_2 допираног јонима Si^{4+} (ZrO_2 -1 и ZrO_2 -2) су након синтезе жарени и окарактерисани применом бројних физичкохемијских метода. Испитивањем хемијског састава узорака (SEM-EDS) утврђено је да однос mol% Zr и Si у узорку ZrO_2 -1 износи око 85:15, а у узорку ZrO_2 -2 око 60:40. Испитивањем структурних и морфолошких својстава синтетисаних узорака (XRD и TEM) показано је да узорак чистог ZrO_2 одликује присуство моноклиничне кристалне фазе и величина честица од око 20 nm. Уграђивање јона Si^{4+} у кристалну структуру ZrO_2 доводи до стабилизације метастабилне тетрагоналне фазе и успоравања раста честица чија величина у случају допираних узорака износи око 3-6 nm. На основу адсорпционо-десорпционих изотерми азота и БЕТ-ове методе одређене су вредности специфичних површина синтетисаних узорака на основу чега је утврђено да уграђивање Si^{4+} јона у структуру ZrO_2 доводи до значајног, око 7 пута, повећања специфичне површине у односу на чист ZrO_2 . На основу UV-Vis дифузно рефлексионих (DR) и емисионих спектра узорака показано је да хидротермална метода синтезе и допирање јонима Si^{4+} доводе до формирања различитих међузонских стања која су оптички активна у видљивом делу спектра и значајног смањења вредности ефективног енергетског процепа. Вредности енергетског процепа су процењене на основу Тауцових графика и износе око 5 eV за узорак чистог ZrO_2 и 4,7 и 3,8 eV за узорке ZrO_2 -1 и ZrO_2 -2, респективно. На основу FTIR спектра је доказано присуство Zr-O-Si веза у допираним узорцима. Испитивањем фотокаталитичке ефикасности синтетисаних узорака праћењем фотодеградације ТСП-а под утицајем симулираног сунчевог зрачења је показано да хидротермална метода синтезе, коришћена у овим експериментима омогућава синтезу наночестичних фотокатализатора које одликује висока фотокаталитичка ефикасност разградње ТСП-а. Такође, показано је да уграђивање јона Si^{4+} у кристалну структуру резултује побољшањем површинских својстава, повећањем ефикасности апсорпције зрачења мањих енергија и повећањем ефикасности фотодеградације допираних узорака у односу на чист ZrO_2 .

У оквиру другог дела тезе приказани су резултати добијени допирањем ZrO_2 јонима гвожђа (Fe^{3+}). Развијена је солвотермална метода синтезе чистог ZrO_2 и серије узорака ZrO_2 допираних јонима Fe^{3+} полазећи од цирконијум(IV)-пропоксида и гвожђе(III)-ацетилацетоната као прекурсора. У складу са почетним концентрацијама јона гвожђа које су износиле 0, 1, 5, 10 и 20 % синтетисани узорци означени су са ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 и 20- ZrO_2 , респективно. Испитивањем квантитативног састава (ICP-OES) показано је да проценат Fe^{3+} јона уграђених у структуру ZrO_2 износи 0,6 a.% за узорак 1- ZrO_2 , 3,6 a.% за 5- ZrO_2 , 7,6 a.% за 10- ZrO_2 и ~10 a.% за узорак 20- ZrO_2 . Показано је да су стварне концентрације јона Fe^{3+} у синтетисаним узорцима за око 30 % ниже у односу на почетне концентрације одмерене приликом синтезе, са изузетком узорка 20- ZrO_2 где је стварна концентрација дупло нижа у односу на почетну. Применом XRD методе је утврђено да узорак чистог ZrO_2 одликује подједнако присуство моноклиничне и тетрагоналне фазе. Уграђивање јона гвожђа у узорку 1- ZrO_2 узрокује благо смањење (за око 10 %) удела тетрагоналне фазе. Даљим порастом удела јона гвожђа, почев од узорка 5- ZrO_2 , удео тетрагоналне фазе почиње да расте све до узорка 20- ZrO_2 којег одликује присуство ≈95 % тетрагоналне фазе. Уз то, у дифрактограму овог узорка (20- ZrO_2) уочено је и издвајање хематита као засебне фазе. На основу TEM микрографија синтетисаних узорака показано је да све узорке карактерише присуство сферних честица величине око 10 nm, на основу чега проистиче да процес допирања јонима гвожђа нема

значајан утицај на облик и величину синтетисаних наночестица. Испитивањем површинских својстава узорака адсорпционо-десорпционим мерењима показано је да допирање јонима гвожђа доводи до повећања специфичне површине. Сви допирани узорци имају већу специфичну површину у односу на чист ZrO_2 , при чему је највећа вредност специфичне површине добијена у случају узорка 10- ZrO_2 . На основу оптичких мерења показано је да уграђивање јона Fe^{3+} у структуру ZrO_2 доводи до повећања ефикасности апсорпције видљивог зрачења и смањења вредности ефективног енергетског процепа од 4,5 eV за чист ZrO_2 до 2,1 eV за узорке 10- ZrO_2 и 20- ZrO_2 . Такође, утврђено је присуство великог броја међузонских нивоа дефеката, као што су нивои кисеоничних ваканција и Fe^{3+}/Fe^{2+} и Fe^{3+}/Fe^{4+} нивои. Применом EPR технике показано је да су јони Fe^{3+} уграђени у структуру ZrO_2 и да су присутни у обе кристалне фазе како унутар запремине тако и на површини честица. Резултати добијени испитивањем фотокаталитичке активности синтетисаних наноматеријала указали су да уграђивање јона гвожђа у структуру ZrO_2 доводи до повећања фотокаталитичке ефикасности деградације TSP-а под утицајем симулираног сунчевог зрачења. Анализом укупног органског угљеника (TOC) је показано да се најбољи резултат у погледу минерализације TSP-а остварује у присуству узорка 1- ZrO_2 , што указује да концентрација јона допанта у структури ZrO_2 има веома значајан утицај на резултујућу фотокаталитичку ефикасност.

У трећем делу истраживања развијена је солвотермална метода синтезе нанопрахова чистог ZrO_2 , чистог TiO_2 , као и мешовитих бинарних оксида са различитим уделом ZrO_2 и TiO_2 - TZ25 ($TiO_2/ZrO_2=75/25$), TZ50 ($TiO_2/ZrO_2=50/50$) и TZ75 ($TiO_2/ZrO_2=25/75$). Узорци су синтетисани у смеши воде и 2-пропанола при чему су као прекурсори коришћени цирконијум(IV)-пропоксид и титан(IV)-изопропоксид. На основу дифрактограма рендгенског зрачења (XRD) и ТЕМ микрографија узорака показано је да чист ZrO_2 одликује мешовита кристална структура, са око 80 % метастабилне тетрагоналне и 20 % моноклиничне фазе, и веома широка расподела величине честица од 2 nm до скоро 30 nm. Чист TiO_2 доминантно кристалише у форми анатас кристалне фазе, уз низак додатни садржај брукитне кристалне фазе, и одликује га веома уска расподела величине честица сферно/кубичне морфологије која просечно износи око 7 nm. У синтетисаним наноконкомпозитима оба оксида задржавају оригиналну кристалиничност и морфологију. Анализом површинских својстава синтетисаних узорака утврђено је да највећа специфична површина одговара чистом TiO_2 , најмања чистом ZrO_2 , као и да са порастом удела ZrO_2 у бинарним оксидима специфична површина постепено опада са изузетком узорка TZ50 који има нешто мању специфичну површину у односу на чист ZrO_2 . На основу UV-Vis DR спектра узорака утврђено је да је праг апсорпције чистог ZrO_2 смештен дубоко у ултраљубичастој области, праг апсорпције чистог TiO_2 је благо померен ка већим таласним дужинама, у односу на податке из литературе, док се праг апсорпције свих наноконкомпозита, неvezано за удео ZrO_2 , налази у близини прага апсорпције чистог TiO_2 . Анализом Тауцових графика процењене су вредности енергетског процепа синтетисаних узорака које износе 4,1 eV за чист ZrO_2 , 3,0 eV за чист TiO_2 и око 3,1 eV у случају свих наноконкомпозита ZrO_2/TiO_2 . Анализом површинске структуре наноконкомпозита применом XPS технике утврђено је присуство бројних дефеката у површинској структури узорка TZ25. Као резултат присуства ових дефеката у енергетски процеп ZrO_2 се уграђују додатни нивои који могу имати повољан утицај на фотокаталитичку активност наноконкомпозита. Положаји међузонских нивоа који потичу од дефеката одређени су анализом емисионих спектра. Фотокаталитичка активност синтетисаних узорака је испитана праћењем фотодеградације различитих фенолних једињења: фенола, 4-CP и TSP под утицајем симулираног сунчевог зрачења. Приликом праћења фотокаталитичке деградације фенола највећа фотокаталитичка активност је запажена у случају чистог TiO_2 , при чему је постигнута потпуна деградација фенола током 180 минута осветљавања. Фотокаталитичка активност наноконкомпозита TZ25 је нижа у односу на чист ZrO_2 , док узорак чистог ZrO_2 није показао фотокаталитичку активност у деградацији фенола. Праћењем фотокаталитичке деградације 4-CP-а показано је да након 240 минута осветљавања сви узорци показују упоредиву ефикасност уз постизање деградације око 30 % почетне концентрације 4-CP-а. Резултати испитивања фотокаталитичке деградације

ТСП-а показали су да се сви узорци могу применити за ефикасну фотокаталитичку деградацију ТСП-а при чему се најбољи резултат у првих 90 минута осветљавања остварује у присуству чистог ZrO_2 . Такође, у истом временском периоду сви наноккомпозити су показали бољу ефикасност у односу на чист TiO_2 , при чему фотокаталитичка активност прати следећи тренд $ZrO_2 > TZ25 > TZ50 > TZ75 > TiO_2$. Након 240 минута осветљавања, постиже се деградација око 75 % ТСП-а у присуству узорка ZrO_2 и TZ25, око 68 % и 60 % у присуству узорака TZ50 и TZ75, респективно, и око 80 % у присуству чистог TiO_2 . Добијени резултати указују да синтеза наноккомпозита на бази ZrO_2 и TiO_2 има позитиван утицај на њихову фотокаталитичку активност, као и да посебну пажњу треба посветити постизању оптималног односа ZrO_2 и TiO_2 при којој се постиже највећа ефикасност деградације конкретне моделирања.

У четвртом делу истраживања синтетисана је серија наноккомпозита $ZrO_2/PANI$ поступком хемијске оксидативне полимеризације анилина амонијум пероксидисулфатом у води у присуству хидротермално синтетисаних наночестица ZrO_2 . Почетни молски односи $ZrO_2/анилин$ су износили 50, 100 и 150 те су у складу са тим наноккомпозити означени са ZP-50, ZP-100 и ZP-150, респективно. На основу анализе састава наноккомпозита, применом методе TGA, показано је да наноккомпозити ZP-50, ZP-100 и ZP-150 садрже око 4,5 %, 2,8 % и 2,5 % PANI компоненте, респективно. Применом методе XRD показано је да чист ZrO_2 и све наноккомпозите одликује присуство моноклиничне фазе ZrO_2 , величине кристалита око 45 nm, при чему се у дифрактограмима наноккомпозита не уочавају карактеристичне рефлексије које потичу од PANI. Присуство слоја PANI на површини синтетисаних наноккомпозита, дебљине око 1 nm, је потврђено на основу ТЕМ микрографија узорака. Структура синтетисаних наноматеријала је испитана и применом раманске спектроскопије; рамански спектри узорака су снимљени применом две таласне дужине ексцитације, $\lambda_{exc}=532$ nm и $\lambda_{exc}=633$ nm. Показано је да рамански спектар чистог ZrO_2 ($\lambda_{exc}=532$ nm) одговара спектру моноклиничне фазе ZrO_2 . Карактеристичне траке ZrO_2 уочавају се и у спектрима наноккомпозита, при чему релативни интензитет ових трака расте са порастом садржаја ZrO_2 компоненте. У раманским спектрима наноккомпозита ($\lambda_{exc}=633$ nm) се осим трака карактеристичних за стандардни PANI, уочавају и траке које указују на присуство супституисаних феназинских јединица и олигомера. Релативни интензитет ових трака је највећи у случају узорка ZP-150, што указује да највећи удео ZrO_2 у овом наноккомпозиту утиче на механизам полимеризације PANI. У EPR спектрима наноккомпозита су уочени сигнали који указују на присуство поларона (радикал катјона) као носилаца наелектрисања у PANI делу наноккомпозита ($g \sim 2,002$) и Zr^{3+} дефеката на површини ZrO_2 ($g \sim 1,97$). Спектроскопска испитивања су показала да се праг апсорпције ZrO_2 налази на око 250 nm, док сви синтетисани наноккомпозити апсорбују зрачење таласне дужине веће од 350 nm, при чему интензитет апсорпције расте са порастом удела PANI компоненте. Фотокаталитичка активност чистог ZrO_2 и наноккомпозита ZP-50, ZP-100 и ZP-150 испитана је праћењем фотокаталитичке деградације ТСП-а под утицајем симулираног сунчевог зрачења. Сви узорци су показали високу ефикасност (упоредиву са ефикасношћу комерцијалног фотокатализатора TiO_2 P25); при томе је наноккомпозит ZP-50, који одликује највећи удео PANI компоненте као и највећи интензитет апсорпције видљивог зрачења, показао и највећу ефикасност у фотодеградацији ТСП-а. Након 240 минута осветљавања проценат деградираниог ТСП-а износио је око 76 % у случају чистог ZrO_2 , и око 78 %, 57 % и 69 % у случају наноккомпозита ZP-50, ZP-100 и ZP-150, респективно.

Приказани резултати указују да наноматеријали на бази ZrO_2 , који су синтетисани и испитани у оквиру ове докторске дисертације, могу бити успешно примењени у фотокаталитичкој деградацији фенолних једињења (честих загађивача вода) под утицајем симулираног сунчевог зрачења. Повећање фотокаталитичке ефикасности успешно је постигнуто контролом структурних, морфолошких и оптичких својстава материјала кроз пажљив одабир методе и параметара синтезе као и накнадног постсинтетског третмана. Показано је да је веома важно успоставити оптимални баланс између величине специфичне површине, површинског састава и структуре, присуства дефеката и кристаличности

наночестица. Такође, фотокаталитичка активност наночестица ZrO_2 је повећана и допирањем ZrO_2 јонима силицијума и гвожђа, као и формирањем нанокмпозита на бази ZrO_2 и TiO_2 и ZrO_2 и PANI. При томе је показано да је посебно важно постизање оптималне концентрације јона допанта, односно оптималног састава нанокмпозита при којем се постиже максимална ефикасност деградације датог органског (фенолног) једињења.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Тематика којом се бави ова докторска дисертација, а која се односи на синтезу и карактеризацију нових наноматеријала који се могу примењивати у фотокаталитичкој деградацији органских једињења под утицајем сунчевог зрачења веома је актуелна у науци о материјалима.

Цирконијум(IV)-оксид, захваљујући својој хемијској и биолошкој стабилности, отпорности на фотокорозију, ниској цени, као и високим вредностима потенцијала проводне и валентне зоне представља веома погодан полупроводнички материјал за примене у многим фотокаталитичким и фотоелектрохемијским процесима.^{1,2} Како висока вредност енергетског процепа ZrO_2 , око 5 eV, у великој мери ограничава његову примену, повећање ефикасности апсорпције видљивог зрачења је од веома великог значаја у циљу побољшања фотокаталитичке ефикасности наноматеријала на бази ZrO_2 .

Бројне студије у савременој литератури указују на могућност побољшања фотокаталитичке активности ZrO_2 допирањем јонима метала и неметала.^{1,2,3} Процесом допирања ZrO_2 смањује се вредност ефективног енергетског процепа чиме се може постићи повећање ефикасности апсорпције видљивог зрачења и/или смањење брзине рекомбинације фотостворених електрона и шупљина. Јони гвожђа, Fe^{3+} , због мањег јонског радијуса (0,64 Å) у односу на јонски радијус Zr^{4+} (0,80 Å) као и способности повећања броја кисеоничних ваканција, представљају веома погодан избор приликом допирања ZrO_2 .³ Резултати истраживања су показали да наноматеријале на бази ZrO_2 допирани јонима гвожђа одликује редукована вредност ефективног енергетског процепа уз очување високе вредности потенцијала проводне зоне што омогућава повећање фотокаталитичке ефикасности ових материјала.² Такође, показано је и да уграђивање јона гвожђа у структуру ZrO_2 доводи до смањења брзине рекомбинације фотостворених наелектрисања и тиме и до повећања ефикасности фотокаталитичког процеса.⁴

У литератури је, такође, много пажње посвећено синтези и карактеризацији нанокмпозитних материјала. Титанијум(IV)-оксид представља један од највише испитиваних полупроводничких материјала. Резултати истраживања су показали да вредности потенцијала проводне и валентне зоне TiO_2 и ZrO_2 имају одговарајуће вредности које омогућавају трансфер наелектрисања у нанокмпозитима TiO_2/ZrO_2 са једног полупроводника на други, чиме се ефикасно спречава њихова рекомбинација и постиже повећање фотокаталитичке ефикасности.^{5,6} Показано је такође, да мешовити композитни оксиди TiO_2/ZrO_2 имају већу специфичну површину, у односу на специфичну површину појединачних оксида, која условљава и већу могућност адсорпције молекула загађивача, али и кисеоника из околине који може захватити фотостворене електроне, услед чега настају веома реактивни супероксид радикал анјони.^{5,7}

Због својих специфичних физичкохемијских особина и бројних потенцијалних примена, нанокмпозити на бази неорганских честица и проводних полимера привлаче велику пажњу у науци. Полианилин захваљујући својим специфичним особинама које му омогућавају веома широку примену представља један од најзначајнијих проводних полимера.⁸

Комбинација својстава PANI и метала/оксида метала (Ag, Au, TiO₂, ZnO, SnO₂,...) отвара могућност њихове употребе у бројним областима, међу којима су и катализа, електрокатализа и фотокатализа.⁸ Својства PANI, као што су висок апсорпциони коефицијент у видљивом делу спектра, велика покретљивост носилаца наелектрисања као и стабилност, су веома пожељна са аспекта синтезе нанокмпозита на бази ZrO₂. Истраживања су показала да се комбинацијом својстава PANI и ZrO₂ у нанокмпозитима ZrO₂/PANI може постићи побољшање термичке стабилности, проводљивости, антибактеријске као и фотокаталитичке активности ZrO₂.^{9,10}

Дакле, на основу прегледа литературе може се закључити да се побољшање фотокаталитичке активности ZrO₂ може постићи различитим методама модификације ZrO₂. Међутим, детаљна студија која би директно поредила две најчешће коришћене методе модификације ZrO₂: допирање са композитним структурама, није објављена. Такође, како је ZrO₂ материјал чији је праг апсорпције смештен дубоко у ултраљубичасту област, фотокаталитичка активност овог материјала је углавном испитивана побуђивањем ултраљубичастом светлошћу. Мали број студија је посвећен испитивању фотокаталитичке активности модификованог ZrO₂ након побуђивања видљивом светлошћу, а посебно симулираном сунчевом светлошћу. Последично, мали је и број студија које се баве описивањем механизма интеракције упадних фотона са модификованим ZrO₂, а потом и могућим механизмима деградације испитиваних органских једињења.

1. Wang Y., Zhang Y., Lu H., Chen Y., Liu Z., Su S., Xue Y., Yao J., Zeng H., *Novel N-doped ZrO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen production and degradation of organic dyes*, RCS Advances 8 (2018) 6752-6758.
2. Xiao M., Li Y., Luab Y., Ye Z., *Synthesis of ZrO₂:Fe nanostructures with visiblelight driven H₂ evolution activity*, Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 2701-2706.
3. Kumar S., Bhunia S., Singh J., Ojha A. K., *Absence of room temperature ferromagnetism in Fe stabilized ZrO₂ nanostructures and effect of Fe doping on its structural, optical and luminescence properties*, Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 348-356.
4. Botta S. G., Navio J. A., Hidalgo M. C., Restrepo G. M., Litter M. I., *Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 129 (1999) 89-99.
5. Kambur A., Pozan S., Boz I., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles*, Applied Catalysis B: Environmental 115-116 (2012) 149-158.
6. Neppolian B., Wang Q., Yamashita H., Choi H., *Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process*, Applied Catalysis A: General 333 (2007) 264-271.
7. Das L., Dutta M., Basu J. K., *Photocatalytic degradation of phenol from industrial effluent using titania-zirconia nanocomposite catalyst*, International Journal of Environmental Sciences 4 (2013) 415-431.
8. Ćirić-Marjanović G., *Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals*, Synthetic Metals 170 (2013) 31-56.
9. Sultana S., Rafiuddin, Khan M. Z., Umar K., Muneer M., *Electrical, thermal, photocatalytic and antibacterial studies of metallic oxide nanocomposite doped polyaniline*, Journal of Materials Science and Technology 29 (2013) 795-800.

10. Wang S., Tan Z., Li Y., Sun L., Zhang T., *Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites*, *Thermochimica Acta* 441 (2006) 191-194.

Г. Научни радови и саопштења објављени из резултата докторске дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидаткиње Милице Царевић су објављена 4 научна рада у међународним часописима и једно саопштење са научног скупа штампано у целини на којима је кандидаткиња први аутор.

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

1. Carević M. V., Abazović N. D., Novaković T. B., Pavlović V. B., Čomor M. I., *Zirconium dioxide nanopowders with incorporated Si⁴⁺ ions as efficient photocatalyst for degradation of trichlorophenol using simulated Solar light*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 195 (2016) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.005>

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. Carević M. V., Abazović N. D., Savić T. D., Novaković T. B., Pjević D. J., Čomor M. I., *Binary oxide ceramics for enhanced phenols degradation under simulated Solar light*, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018) 1420-1431. <https://doi.org/10.1111/jace.15324>
2. Carević M. V., Savić T. D., Abazović N. D., Mojović M. D., Novaković T. B., Čomor M. I., *Effect of Fe³⁺ ion doping on photocatalytic ability of nanozirconia ceramic to degrade 2,4, 6-trichlorophenol*, *Ceramics International* 46 (2020) 6820-6827. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.175>

Рад у истакнутом часопису међународног значаја (M22)

1. Carević M. V., Abazović N. D., Mitrić M. N., Ćirić-Marjanović G., Mojović M. D., Ahrenkiel S. P., Čomor M. I., *Properties of Zirconia/Polyaniline hybrid nanocomposites and their applicability for photocatalytic degradation of model pollutants*, *Materials Chemistry and Physics* 205 (2018) 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.016>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

1. Carević M. V., Abazović N. D., Čomor M. I., *Incorporation of Si⁴⁺ ions in zirconia nanoparticles: Changes of morphological properties*, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 26-30, 2016, Belgrade, Serbia, Proceedings p. 553. ISBN 978-86-82475-33-0

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације је проверена на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 201/18 од 22.06.2018).

Помоћу програма iThenticate утврђено је да подударање текста са другим цитатима износи 14 %. Овај степен подударности последица је коришћења уобичајених термина и кратких фраза типичних за област у коју спада ова дисертација, затим навођења

библиографских података, личних имена и претходно публикованих резултата кандидаткиње, који су проистекли из њене докторске дисертације, што је све у складу са чланом 9. поменутог Правилника.

На основу свега изнетог, Комисија сматра да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ћ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати постигнути у докторској дисертацији кандидаткиње Милице Царевић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у области физичке хемије материјала. Из резултата ове дисертације проистекла су четири рада објављена у научним часописима међународног значаја (један рад у међународном часопису изузетних вредности (M_{21a}), два рада у врхунским међународним часописима (M₂₁) и један рад у истакнутом часопису међународног значаја (M₂₂)), и једно саопштење са међународног скупа штампано у целини (M₃₃). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду.

На основу изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду да рад Милице Царевић, под насловом:

„Наноматеријали на бази цирконијум(IV)-оксида: синтеза, карактеризација и примена у фотокатализи под дејством симулираног сунчевог зрачења“

прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

У Београду, 29.08.2022. године.

Комисија:

др Гордана Ћирић-Марјановић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Маја Милојевић-Ракић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Мирјана Чомор, научни саветник
Универзитет у Београду,
Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за републику Србију