

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

Факултет за физичку хемију

Београд

**НАСТАВНО – НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата
Наташе М. Томић, дипломираног физикохемичара

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, на I редовној седници одржаној 11.10.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Наташе Томић, дипломираног физикохемичара и студента докторских студија Факултета за физичку хемију, под насловом: **Адсорпциона и фотокаталитичка својства наноматеријала на бази церијум(IV) оксида и титан(IV) оксида.**

Ова тема одобрена је одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију на седници од 16. јуна 2016. године, а сагласност на предлог теме докторске дисертације Наташе Томић добијена је на седници Већа научних области природних наука Универзитета у Београду која је одржана 15. септембра 2016. године. Кандидат Наташа Томић је урађену докторску дисертацију предала Факултету за физичку хемију 10. јула 2017. године.

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

ИЗВЕШТАЈ

1. Општи подаци о докторској дисертацији

Докторска дисертација **Наташе М. Томић** написана је на 122 стране и садржи шест поглавља: **Увод** (4 стране), **Теоријски део** (33 стране), **Циљ рада** (1 страна),

Експериментални део (11 страна), **Резултати и дискусија** (57 страна), **Закључак** (3 стране) и **Литература** (13 страна).

Рад садржи укупно 56 слика и 15 табела. Списак литературе садржи 163 референце које су поређане по редоследу појављивања у тексту.

У поглављу **Увод** дат је кратак приказ значаја и актуелности проблематике рада као и главни аспекти примене наноматеријала CeO_2 и TiO_2 када је реч о уклањању различитих загађивача.

У **Теоријском делу** описана је кристална и електронска структура CeO_2 и TiO_2 и приказани су вибрациони спектри ових оксида. Такође су дефинисани основни појмови адсорпционих процеса и адсорпционих изотерми. Представљене су емпиријске једначине (Lagergren-ов и Но-ов модел) помоћу којих се описује кинетика адсорпционих процеса из водених раствора. На основу теоријског извођења, приказани су услови при којима се могу користити један односно други модел. Фотокаталитички процеси такође су дефинисани, при чему је дата и њихова основна подела. Хетерогена фотокатализа, као најзаступљенија техника за деградацију, анализирана је са становишта механизма и кинетике.

У **Експерименталном делу** детаљно су описане методе синтезе као и експерименталне технике које су коришћене за карактеризацију синтетисаних узорака.

У поглављу **Резултати и дискусија**, приказани су и дискутовани добијени резултати. Ово поглавље састоји се из две целине. Најпре су представљени резултати испитивања различито синтетисаних нанопрахова CeO_2 , са посебним нагласком на утицај различитих метода синтеза на адсорпциона и фотокаталитичка својства коришћењем три различите азо боје: Reactive Orange 16 (RO16), Methyl Orange (MO) и Mordant Blue 9 (MB9). Адсорпционе и фотокаталитичке особине синтетисаних материјала дискутоване су у зависности од њихових структурних, електронских и морфолошких својстава.

У другом делу дати су резултати проучавања нанопрахова на бази TiO_2 , са акцентом на недовољно испитану брукитну фазу. Првенствено је испитиван утицај параметара хидротермалне синтезе у циљу проналажења оптималних услова за добијање чисте брукитне фазе, а потом су приказани резултати хидротермално синтетисаног композита TiO_2 са угљеником. Фотокаталитичке особине ових нанопрахова испитиване су у процесима деградације боја Reactive Orange 16 (RO16) и Methylene Blue (MB) и такође дискутоване са аспекта структурних, електронских и морфолошких особина.

У **Закључку** су сумирани сви резултати и закључци истраживања које је обухваћено докторском дисертацијом.

2. Приказ постигнутих резултата

Први део дисертације је посвећен резултатима везаним за нанопрахове CeO_2 који су синтетисани коришћењем три начина синтезе: самопропагирајућом синтезом на собној температури ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$), хидротермалном методом ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$) и методом преципитације ($\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$). Нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ се показао као врло ефикасан адсорбент за различите азо боје, што га сврастава у материјале са великом потенцијалном применом у третману отпадних вода. Овај нанопрах је показао сличне адсорпционе особине у поређењу са комерцијалним активним угљеником. На основу адсорпционих изотерми за узорак $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$, показано је да Лангмиров модел нешто боље описује изотерме за MO и RO16, док се Фројндлиховим моделом боље описују подаци када је у питању изотерма за MB9 у целом опсегу концентрација. Максималне вредности адсорпционих капацитета нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$ за MO, MB9 и RO16 су износиле 113, 101 и 91 mg/g, редом. Утврђен је и предложен механизам адсорпционог процеса нанопраха $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-S}$, који је базиран на информацијама добијеним из инфрацрвених спектра и експериментално одређене вредности тачке нултог наелектрисања (pH_{ZPC}). Формирање бидентатног моста између сулфонских група и Ce^{4+} катјона, као и протонизација површинских хидроксилних група церијум-диоксида сматрају се одговорним за ефикасност адсорпционог процеса. Показано је такође да адсорпциони процес церијум-диоксида прати кинетика псеудо-другог реда, што указује да поред јаке електростатичке интеракције, хемисорпција игра кључну улогу у адсорпцији боја.

Нанопрахови $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$ и $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$ су показали одсуство адсорпције за азо боје, док је њихова фотокаталитичка активност испитана кроз деградацију азо боје RO16. Код ова два нанопраха церијум-диоксида уочена је разлика у степену ефикасности фотокаталитичког процеса. Наиме, присуство кисеоничних ваканција утиче на формирање дефектних стања (тзв. F центри) која се налазе испод Ce 4f нивоа. Појава ових стања доводи до смањења оптичког енергетског процеса код CeO_2 , доприноси споријој рекомбинацији електрон-шупљина парова и побољшању фотокаталитичке активности. На основу раманских спектра потврђено је да $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-P}$, који показује већу фотокаталитичку активност од $\text{CeO}_{2-\delta}\text{-H}$, има и већу концентрација кисеоничних ваканција.

Други део дисертације односи се на испитивање особина хидротермално синтетисаног нанопраха TiO_2 , при чему је као прекурсор коришћен TiCl_4 . Варирањем параметара (температура, запремина) синтезе одређени су услови који су неопходни за добијање чисте брукитне фазе. Рендгенском дифракцијом прахова и раманском спектроскопијом утврђено је да се на температури од $T=120^\circ\text{C}$ ($V=80\text{ mL}$) као доминантна фаза појављују титанати, док даљим повећањем температуре долази до постепене фазне трансформације при чему је на $T=200^\circ\text{C}$ добијена чиста брукитна фаза, коју одликује вретенаста морфологија. Фотокаталитичка активност добијене брукитне фазе испитана је у процесу деградације азо боје RO16. Након само 30 min (у присуству ултраљубичастог зрачења) дошло је до потпуне деградације, што указује да брукитна фаза, као најмање испитана, представља потенцијалну кристалну форму TiO_2 за уклањање органских загађивача.

Са променом запремине ($V=50\text{ mL}$), на $T=200^\circ\text{C}$ добијен је полиморфни TiO_2 (74% брукита и 26% анатаса), што је закључено на основу рендгенске дифракције и раманске спектроскопије. Ово је потврђено и присуством две врсте морфолошки различитих честица: сферне које се могу приписати постојању анатас фазе и игличасте/вретенасте које одговарају брукитној фази. Процес адсорпције боје RO16 у присуству TiO_2 је био занемарљив, али дошло је до брзе деградације у врло кратком временском интервалу (краће од $t = 30\text{ min}$), што указује на могућност постојања синергетског ефекта између две фазе. У случају хетерополиароматичне боје MB процес адсорпције је такође изостао, док је деградација у овом случају била спорија.

Даља испитивања су се односила на модификацију нанопраха TiO_2 (74% брукитне и 26% анатас фаза) увођењем угљеника – угљеничног црног (Carbon Black - Cabot Vulcan XC72R) у различитим количинама у хидротермалну синтезу. Садржај угљеника је одређен термогравиметријском анализом и износио је 9% C односно 20% C. На основу рендгеноструктурне анализе показано је да његово присуство фаворизује формирање брукитне фазе код композита $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$. Такође, увођење угљеника је проузроковало и промене у морфологији. Са повећањем садржаја угљеника расла је адсорпциона моћ за азо боју RO16, али су оба узорка ($\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$) након тога показала спорији процес разградње у поређењу са чистим TiO_2 . Узорак $\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ је имао најмању вредност за константу брзине псеудо-првог реда. Када је коришћена боја MB, оба композита су показала занемарљиву адсорпцију, док су одређене константе брзина псеудо-првог реда имале мању вредност у случају и чистог TiO_2 и композита. Показано је да присуство угљеника у хидротермалној синтези

композиата TiO_2 -9%С и TiO_2 -20%С побољшава адсорпциону способност ових материјала, али не и фотокаталитичке особине TiO_2 при разградњи Reactive Orange 16 (RO16-анјонску боју) и Methylene Blue (катјонску боју).

3. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Према подацима из литературе, постоји више од 10 000 комерцијално доступних боја, при чему азо боје представљају групу највише токсичних боја. Текстилне азо боје по својој природи су тешко биоразградиве и њихово уклањање из отпадних вода привлачи све већу пажњу. Зато је неопходно посветити пажњу испитивању материјала који су у стању да ефикасно елиминишу ове боје из раствора и доведу до њихове комплетне разградње.

На основу литературних података, чини се да церијум-диоксид, као адсорбент, није много изучаван. Zhong је са сарадницима синтетисао CeO_2 користећи етилен гликол и $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ као прекурсор (L.-S. Zhong, J.-S. Hu, A.-M. Cao, Q. Liu, W.-G. Song, L.-J. Wan, *Chem. Mater.* **19** (2007) 1648-1655). Тако добијени церијум диоксид ("flowerlike") показао се као добар адсорбент за уклањање високо токсичног As (V) и Cr (VI) из отпадних вода. Када је у питању адсорпција азо боја, примена CeO_2 представља недовољно истражену област. Ји и сарадници (P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Appl. Catal., B* **85** (2009) 148-154) су испитивали адсорпциона и фотокаталитичка својства CeO_2 (синтетисаног методом преципитације) користећи Acid Orange 7 и показали да је CeO_2 много бољи у адсорпцији од TiO_2 (P25-Degussa), при чему је испољио и боља фотокаталитичка својства у присуству видљиве светлости ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Ouyang и сарадници су електрохемијски синтетисали CeO_2 веома високог адсорпционог капацитета за Congo Red боју ($q_m = 942,7 \text{ mg/g}$), што представља много већу вредност у поређењу са добијеним вредностима за P25 ($128,5 \text{ mg/g}$) и активни угљеник ($168,5 \text{ mg/g}$) (X. Ouyang, W. Li, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, X. Lu, *New J. Chem.*, **37** (2013) 585-588). Специфична површина и функционалне групе (-OH) на површини CeO_2 показале су се као битни фактори за овај процес.

По први пут су у овој докторској дисертацији испитана адсорпциона својства CeO_2 , синтетисаног једноставном самопропагирајућом методом на собној температури (SPRT). Показано је да су вредности адсорпционих капацитета нанопраха CeO_2 за азо

боје Reactive Orange 16 (RO16), Methyl Orange (MO) и Mordant Blue 9 (MB9) биле упоредиве са вредностима које су добијене за активни угљеник, који се иначе сматра једним од најбољих адсорбената.

Што се тиче фотокаталитичке активности CeO_2 , у литератури нема много радова који се баве проучавањем фотокаталитичке деградације у присуству овог материјала, с обзиром на његову вредност оптичког енергетског процепа која износи 3-4 eV. Међутим, у литератури такође су познати теоријски резултати до којих је дошао Han са коауторима (X. Han, J. Lee, H.-I. Yoo, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 100403), показујући да код нестехиометријског $\text{CeO}_{2-\delta}$ (с обзиром на његову способност да се лако редукује и формира кисеоничне ваканције) са порастом концентрације кисеоничних ваканција долази до настанка тзв. F центара у церијумовој решетки. Ова додатна стања (F центри) у енергетском процепу могу да допринесу побољшању фотокаталитичке активности. На основу резултата две одвојене групе на чијем челу су Liu (Z. Liu, S. Guo, C. Hong, Z. Xia, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27** (2016) 2146-2150) односно Ravinshankar (T.N. Ravishankar, T. Ramakrishna, G. Nagaraju, H. Rajanaika, *Chemistry Open* **4** (2015) 146-154), показано је да смањење величине наночестица CeO_2 доводи до побољшања фотоактивности. У овој докторској дисертацији истакнута је директна веза између концентрације кисеоничних ваканција и фотокаталитичке активности. Спроведена испитивања су показала да нанопрах церијум диоксида $\text{CeO}_{2-\delta}$ -P са мањом величином кристалита ($D=4$ nm), има већу концентрацију кисеоничних ваканција што недвосмислено утиче и на бољу фотокаталитичку активност у односу на нанопрах $\text{CeO}_{2-\delta}$ -H, са величином кристалита $D=23$ nm.

На основу прегледа литературе, фотокаталитичке особине брукитне фазе нису толико испитане пошто су потребни веома контролисани услови за добијање овог облика TiO_2 (A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Catalysts* **3** (2013) 36-73). Углавном се у објављеним радовима поред фотокаталитичке активности анатас и брукитне фазе испитује и активност смеше брукит-анатас. Ефикасна фотокаталитичка деградација може се приписати управо постојању две фазе због бољег раздвајања фотостворених електрона и шупљина. Такође, истакнут је и значај синергетског ефекта између две фазе као последице међучестичне повезаности две фазе. Ово је илустровано формирањем механичких смеша са одговарајућим односом брукитне и анатас фазе. Механичке смеше су испољиле слабију фотокаталитичку активност која се може приписати лошијем контакту две фазе који утиче на мање ефикасан трансфер електрона

из брукитне у анатас фазу (Y. Jiao, F. Chen, B. Zhao, H. Yung, J. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **402** (2012) 66-71). У оквиру тезе, поред врло ефикасне деградације азо боје RO16 помоћу синтетисане брукитне фазе испитивана је и активност добијеног полиморфног облика TiO_2 . Ова истраживања, у складу са литературним подацима, указала су на сложеност фотокаталитичких процеса с обзиром да постизање оптималног односа присутних фаза зависи како од начина синтезе тако и од датог органског молекула чија се деградација жели постићи.

Све већа пажња поклања се синтези композита TiO_2 са угљеничним материјалима ($\text{TiO}_2\text{-C}$) јер се очекује да ови композити допринесу ефикаснијем раздвајању фотостворених парова електрон-шупљина. Испитивањем фотокаталитичке активности ових композита показано је да постоји оптимални молски однос C/Ti при ком је брзина деградације највећа (Y. Cong, X. Li, Z. Dong, G. Yuan, Z. Cui, J. Zhang, *Materials Letters* **138** (2015) 200-203). У поређењу са другим угљеничним материјалима угљенично црно (carbon black) је најприступачнији, најјефтинији и до сада најмање коришћен за синтезу композита. Из тог разлога, у оквиру ове тезе, примењена је хидротермална метода за синтезу композита $\text{TiO}_2\text{-C}$, где је као извор угљеника управо коришћен угљенични материјал – угљенично црно XC72R. Показано је да присуство угљеничног црног у добијеним композитима ($\text{TiO}_2\text{-9\%C}$ и $\text{TiO}_2\text{-20\%C}$) фаворизује формирање брукитне фазе што је до сада примењено само при синтези композита графен/ TiO_2 (K.Li, J. Xiong, T.Chen, L.Yan, D. Song, Y. Lv, Z. Zeng, *J. Hazard. Mater.* **250-251** (2013) 19-28), побољшава адсорбционе, али не и фотокаталитичке особине TiO_2 .

4. Објављени радови који чине део тезе

Делови тезе кандидата публиковани су у виду два рада у међународним научним часописима категорије M21.

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

1. _____, _____, _____, Dušan Ž. _____, *Nanocrystalline $\text{CeO}_{2-\delta}$ as Effective Adsorbent of Azo Dyes*, *Langmuir* 30 (2014) 11582-11590.
2. **N. Tomić**, M. Grujić-Brojčin, N. Finčur, B. Abramović, B. Simović, J. Krstić, B. Matović, M. Šćepanović, *Photocatalytic degradation of alprazolam in water*

suspension of brookite type TiO₂ nanopowders prepared using hydrothermal route, Materials Chemistry and Physics 163 (2015) 518-528.

5. Закључак комисије

На основу материјала изложеног у овом извештају сматрамо да резултати кандидата Наташе Томић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије материјала. Зато предлажемо Научно-наставном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, да докторску дисертацију кандидата Наташе Томић под насловом „**Адсорпциона и фотокаталитичка својства наноматеријала на бази церијум(IV) оксида и титан(IV) оксида**“ прихвати и одобри њену одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктора физичкохемијских наука.

Чланови Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

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

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

др Вера Дондур, редовни професор
Факултет за Физичку хемију, Универзитет у Београду

др Драгомир Станисављев, редовни професор
Факултет за Физичку хемију, Универзитет у Београду

У Београду, 16.10.2017.