



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

**FIZIČKO-HEMIJSKE I KATALITIČKE OSOBINE UGLJENIČNIH
NANOCEVI SINTETISANIH METODOM KATALITIČKE
HEMIJSKE DEPOZICIJE IZ GASNE FAZE – KORELACIJA SA
OSOBINAMA PRIMENJENIH KATALIZATORA NA BAZI
PRELAZNIH METALA (Fe, Co, Ni)**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: Prof. dr Goran Bošković

Kandidat: dipl. ing. Sanja Panić

Novi Sad, 2014. godina

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

| | |
|---|---|
| Redni broj: RBR | |
| Identifikacioni broj: IBR | |
| Tip dokumentacije: TD | Monografska dokumentacija |
| Tip zapisa: TZ | Tekstualni štampani materijal |
| Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR | Doktorska disertacija |
| Ime i prezime autora: AU | Sanja N. Panić |
| Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN | Prof. dr Goran Bošković |
| Naslov rada: NR | Fizičko-hemijske i katalitičke osobine ugljениčnih nanocevi sintetisanih metodom katalitičke hemijske depozicije iz gasne faze – korelacija sa osobinama primenjenih katalizatora na bazi prelaznih metala (Fe, Co, Ni) |
| Jezik publikacije: JP | srpski (latinica) |
| Jezik izvoda: JI | srpski / engleski |
| Zemlja publikovanja: ZP | Srbija |
| Uže geografsko područje: UGP | Vojvodina |
| Godina: GO | 2014 |
| Izdavač: IZ | Autorski reprint |
| Mesto i adresa: MA | 21000 Novi Sad, Srbija Bulevar cara Lazara 1 |

| | |
|--|---|
| Fizički opis rada: FO | (broj poglavlja / stranica / slika / tabela / referenci / jednačina) 5 poglavlja / 240 stranica / 137 slika / 28 tabela / 221 referenca iz teorijskog dela, 18 iz eksperimentalnog i 201 referenca iz rezultata / 46 jednačina |
| Naučna oblast: NO | Tehnološko inženjerstvo Primenjena hemija |
| Naučna disciplina: ND | Kataliza |
| Predmetna odrednica, ključne reči: PO | Ugljenične nanocevi; katalitička hemijska depozicija iz gasne faze; katalizatori na bazi prelaznih metala (Fe, Co, Ni); karakterizacija ugljeničnih nanocevi; prečišćavanje; adsorpcija; katalitička denitracija |
| UDK | |
| Čuva se: ČU | U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu |
| Važna napomena: VN | |
| Izvod: IZ | <p>Postojanje ugljeničnih nanocevi (UNC), kao jedne od brojnih alotropskih modifikacija ugljenika, zabeleženo je još pre više od pola veka. Međutim, do prave eksplozije interesovanja za ovu vrstu nanomaterijala je došlo tek 1991. godine kada ih je "ponovo" otkrio japanski naučnik S. Iijima. Od tada, zbog svojih izuzetnih fizičko-hemijskih osobina, UNC počinju da privlače pažnju naučne javnosti i spajaju istraživače iz različitih oblasti sa zajedničkim imeniteljem - nanotehnologija. Otkriće UNC je u znatnoj meri omogućilo razvoj visoke tehnologije u oblastima kao što su elektronika, optika, kompozitni materijali, kataliza, zaštita životne sredine, itd. Danas, primena nanocevi sve više doprinosi lakšoj implementaciji principa održivog razvoja u pomenute oblasti. Kataliza je polje od dvostrukog interesa, jer je jedan od načina dobijanja UNC upravo katalitički, a osim toga i same cevi su interesantne kao nosač novog katalizatora.</p> <p>Istraživanje čiji su rezultati prikazani u okviru ove doktorske disertacije je obuhvatilo više oblasti proučavanja UNC, počevši od razvoja metode za njihovu sintezu, preko prečišćavanja i funkcionalizacije finalnog proizvoda, pa do primene nanocevi u dva procesa od značaja za oblast zaštite životne sredine.</p> <p>Razvoj katalitičke metode sinteze UNC započet je primenom vertikalnog cevnog kvarcnog reaktora, iz CO i CH₄ kao izvora ugljenika, pri čemu su u reakciji testirani monometalni katalizatori na bazi Fe, Co i Ni na Al₂O₃ kao nosaču (I serija katalizatora). Rezultati ovih preliminarnih eksperimenata su pokazali malu aktivnost I serije</p> |

monometalnih katalizatora, što se može pripisati, kako neadekvatnoj hidrodinamici reaktora i loše odabranim reakcionim parametrima, tako i neodgovarajućoj veličini katalitičkih čestica i načina njihovog pakovanja u vertikalnom reaktoru. Shodno tome, u cilju postizanja boljeg prinosa nanocevi, dalji eksperimenti sinteze izvedeni su u horizontalnom reaktoru u struji C_2H_4 i u prisustvu II serije monometalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima, koji se u odnosu na I seriju razlikuju po udelu aktivne faze i veličini čestica katalizatora (praškast oblik). Katalizatori II serije su pokazali zadovoljavajuću aktivnost u reakciji sinteze UNC, a rezultati karakterizacije dobijenih uzoraka nanocevi ukazuju na različit uticaj nosača katalizatora na morfologiju sintetisanih nanocevi. Shodno ostvarenom prinosu ugljenika, a u cilju optimizacije reakcionih parametara, katalizator na bazi Fe sa SiO_2 kao nosačem je odabran kao reprezentativan za ispitivanje uticaja vremena trajanja sinteze UNC, kao i zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa azotom, na prinos nanocevi i selektivnost procesa.

Optimizacija reakcionih uslova je u daljoj fazi rada dovela do uvođenja bimetalnih katalizatora sa istim tradicionalnim nosačima – Al_2O_3 i SiO_2 . Najveći prinos ugljenika ostvaren je na katalizatorima sa Fe i Co kao aktivnom fazom, bez obzira na vrstu nosača. UNC sintetisane na pomenutim katalizatorima su karakterisane u cilju ispitivanja uticaja primenjenih nosača na njihove fizičko-hemijske osobine, pa je shodno tome i predložen vršni mehanizam njihovog rasta. Rezultati ispitivanja kvaliteta sintetisanih UNC su ukazali da primena SiO_2 , kao nosača katalizatora, za razliku od Al_2O_3 , favorizuje rast UNC boljeg površinskog i ukupnog kvaliteta.

S obzirom na raznolikost mogućnosti primene UNC, istraživanja u tom smeru zahtevaju čiste UNC, pa su shodno tome proizvodi sinteze prečišćeni metodom tečne oksidacije. Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije prečišćenih UNC su ukazali na efikasnost primenjene metode sa aspekta uklanjanja prisutnog katalizatora, ali i na njen različit uticaj na strukturu, odnosno kvalitet prečišćenih uzoraka. Kao posledica promena unutar strukture UNC, kao i različitog stepena njihove funkcionalizacije, ukupni kvalitet prečišćenih nanocevi je, u zavisnosti od primenjenog nosača katalizatora, promenjen u odnosu na odgovarajuće neprečišćene uzorke.

Poslednjih godina se posebna pažnja poklanja nanomaterijalima koji se mogu primeniti za uklanjanje različitih polutanata iz životne sredine, kako u funkciji adsorbenata, tako i u funkciji katalizatora. U okviru ove

| | |
|---|--|
| | <p>doktorske disertacije obuhvaćena je primena UNC kao adsorbenta za uklanjanje insekticida tiametoksama iz vode, kao i njihova primena kao nosača katalizatora u reakciji denitracije vode. Rezultati eksperimenata adsorpcije su pokazali da UNC, prethodno tretirane u cHNO_3, predstavljaju dobar adsorbent za uklanjanje insekticida tiametoksama iz vodenog rastvora. Odabir procesnih parametara za proučavanje kinetike adsorpcije, adsorpcione ravnoteže, kao i termodinamike procesa izvršen je primenom frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa, 2^{5-1}, a dobijeni rezultati su ukazali da je pomenuti proces adsorpcije spontan i kontrolisan uglavnom unutrašnjom difuzijom molekula insekticida u mezopore uzorka UNC. Performanse katalizatora sa UNC kao nosačem su testirane u reakciji katalitičke denitracije, pri čemu su dobijeni rezultati pokazali da se novoformirani katalizator karakteriše zadovoljavajućom disperznošću sa udelom bimetalnih Pd-Cu nanočestica koje omogućavaju 60% konverzije nitratnog jona.</p> |
| <p>Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP</p> | <p>09.03.2012.</p> |
| <p>Datum odbrane: DO</p> | |
| <p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p> | <p>Predsednik: dr Ljubica Nikolić, Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad, redovni profesor (naučna oblast: Inženjerstvo materijala)</p> <p>Član: dr Petar Uskoković, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, redovni profesor (naučna oblast: Inženjerstvo materijala)</p> <p>Član: dr Željko Čupić, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, naučni savetnik (naučna oblast: Fizička hemija)</p> <p>Član: dr Valerija Gužvanj, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad, vanredni profesor (naučna oblast: Analitička hemija)</p> <p>Član, mentor: dr Goran Bošković, Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad, redovni profesor (naučna oblast: Primenjena hemija i Hemijsko inženjerstvo)</p> |

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY WORD DOCUMENTATION

| | |
|--------------------------------|---|
| Accession number: ANO | |
| Identification number: INO | |
| Document type: DT | Monograph documentation |
| Type of record: TR | Textual printed material |
| Contents code: CC | Ph.D.Thesis |
| Author: AU | Sanja N. Panić |
| Mentor: MN | Prof. dr Goran Bošković |
| Title: TI | Physico-chemical and catalytic properties of carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition - correlation with the properties of the applied catalysts based on transition metals (Fe, Co, Ni) |
| Language of text: LT | Serbian (Roman) |
| Language of abstract: LA | Serbian (Roman) / English |
| Country of publication: CP | Serbia |
| Locality of publication: LP | Vojvodina |
| Publication year: PY | 2014 |
| Publisher: PU | Author reprint |
| Publication place: PP | 21000 Novi Sad, Serbia Bulevar cara Lazara 1 |

| | |
|-----------------------------|---|
| Physical description: PD | (number of volumes / pages / figures / tables / references / equations) 5 volumes / 240 pages / 137 figures / 28 tables / 221 references from theoretical part, 18 from experimental and 201 references from results / 46 equations |
| Scientific field SF | Technological engineering Applied chemistry |
| Scientific discipline SD | Catalysis |
| Subject, Key words SKW | Carbon nanotubes; catalytic chemical vapor deposition; catalysts based on transition metals (Fe, Co, Ni); carbon nanotubes characterization; purification; adsorption; catalytic denitration |
| UC | |
| Holding data: HD | Library of Faculty of Technology |
| Note: N | |
| Abstract: AB | <p>The existence of carbon nanotubes (CNTs), as one of the carbon allotropes, was noted over half century ago. However, the true interest for these nanomaterials appeared at 1991, when they were "rediscovered" by Japanese scientist S. Iijima. Since then, due to their unique physico-chemical properties, CNTs begin to attract attention of the scientific community and to gather researchers from different areas within the common field of interest – nanotechnology. The CNTs discovery substantially enabled the high technology development in the fields such as electronics, optics, composite materials, catalysis, environmental protection, etc. Nowadays, the application of nanotubes is increasingly contributing to easier implementation of sustainable development principles in the above mentioned areas. Catalysis is the field of double interest – one of the CNTs synthesis method is catalytical, and the nanotubes can also be used as the support of the new catalyst.</p> <p>The research, which results are shown within this PhD Thesis, includes few different CNTs research fields, starting from the synthesis method development, over the purification and functionalization of the final product, to the application of nanotubes in two processes of significance for the field of environmental protection.</p> <p>The development of the CNTs catalytic synthesis method was started by the use of vertical quartz tube reactor, in the</p> |

flow of CO and CH₄ as the carbon source, and in the presence of monometallic catalysts based on Fe, Co and Ni at Al₂O₃ as the support (the first series of catalysts). The results of these preliminary experiments have shown the low activity of these monometallic catalysts, which can be attributed to the inadequate reactor hydrodynamics and selected reaction parameters, as well as the inadequate size of the catalytic particles and the type of their packing in the vertical reactor. Consequently, in order to achieve the higher nanotubes yield, further synthesis experiments were carried out in a horizontal reactor in the flow of C₂H₄ as the carbon source, and in the presence of the second series of monometallic catalysts with Al₂O₃ and SiO₂ as the supports. The catalysts of the second series have shown satisfactory activity in the CNTs synthesis reaction, and the results of the obtained samples characterization indicate a different influence of the catalyst support on the synthesized CNTs morphology. In order to optimize the reaction parameters, Fe/SiO₂ catalyst was chosen as a representative to examine the effect of the CNTs synthesis duration, as well as the volume percentage of C₂H₄ in the mixture with nitrogen to the CNTs yield and process selectivity.

In a further phase of work, the optimization of the reaction parameters led to the introduction of the bimetallic catalysts with the same traditional supports, Al₂O₃ and SiO₂. The highest carbon yield was achieved over Fe, Co based catalysts, regardless of the type of the catalyst support. CNTs synthesized over the above mentioned catalysts were characterized in order to study the effect of the used supports on their physico-chemical properties, and consequently the CNTs tip growth mechanism was proposed. The results of quality examination of the synthesized CNTs showed that the use of SiO₂, as a catalyst support, unlike Al₂O₃, favors the growth of nanotubes of better surface and overall crystalline quality.

In view of the diversity of possible CNTs applications, investigation in that direction requires purified CNTs and accordingly the final CNTs products were purified by liquid oxidation method. The results of physico-chemical characterization of the purified CNTs showed that the applied purification method was effective in terms of removing the present catalyst, but on the other hand it had different influence on the structure and quality of the purified samples. As a consequence of CNTs structural changes, as well as their different degree of functionalization, the overall crystalline quality of the purified nanotubes, originating from different

| | |
|--|--|
| | <p>catalyst supports, was changed in comparison to the corresponding unpurified samples.</p> <p>Over the past few years, special attention was focused on nanomaterials that can be applied as adsorbents or catalysts for the removal of various pollutants from the environment. This PhD Thesis considers the use of CNTs, as adsorbent, for the removal of insecticide thiamethoxam from water, as well as their use as catalyst support for water denitration reaction. The results of adsorption experiments have shown that the CNTs, pretreated in $c\text{HNO}_3$, represent a good adsorbent for the removal of thiamethoxam from the aqueous solutions. The selection of the process parameters in order to study the adsorption kinetics and equilibrium, as well as the thermodynamics of the process, was conducted using the fractional factorial design at two levels, 2^{5-1}_V. The obtained results showed that the adsorption process is spontaneous and controlled mainly by an internal diffusion of molecules of insecticide in the mesopores of CNTs. The performance of the catalyst with the CNTs as the support were tested in catalytic water denitration reaction, whereby the results showed that the newly formed catalyst is characterized by satisfactory dispersion of Pd-Cu bimetallic nanoparticles which enable the 60% conversion of nitrate ions.</p> |
| Accepted on Scientific Board on: AS | 09.03.2012. |
| Defended: DE | |
| Thesis Defend Board: DB | <p>President: dr Ljubica Nikolić, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Full Professor</p> <p>Member: dr Petar Uskoković, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Full Professor</p> <p>Member: dr Željko Čupić, Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Full Research Professor (Principal Research Fellow)</p> <p>Member: dr Valerija Gužvanj, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad, Associate Professor</p> <p>Member, mentor: dr Goran Bošković, Faculty of Technology, University of Novi Sad, Novi Sad, Full Professor</p> |

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije je urađen na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu pod mentorstvom prof. dr Gorana Boškovića. Ovom prilikom mu se iskreno zahvaljujem na dugogodišnjoj uspešnoj saradnji, savetima koji su mi pomogli tokom istraživanja, kao i na pomoći prilikom pisanja ove disertacije i usvajanja znanja iz oblasti heterogene katalize.

Takođe, zahvaljujem se i svim članovima Komisije na korisnim sugestijama prilikom pisanja disertacije.

Zahvalnost dugujem prof. dr Erneu Kišu na podršci i korisnim savetima tokom izrade disertacije, kao i pomoći pri realizaciji naučne saradnje sa Departmanom za primenjenu hemiju i hemiju zaštite životne sredine Prirodno-matematičkog i informatičkog fakulteta Univerziteta u Segedinu i Naučnim institutom za tehničku fiziku i materijale u Budimpešti. U ovim institucijama je urađena TEM, TEM-VR i XRD karakterizacija uzoraka ugljeničnih nanocevi i ovom prilikom se zahvaljujem profesorima i saradnicima koji su tamo zaposleni na uspešnoj saradnji, a posebno prof. dr Akosu Kukoveczu, prof. dr Janosu Labaru i Mr Olgi Geszti.

Zahvaljem se i dr Niculini Peica sa Tehničkog Univerziteta u Berlinu na AFM i Raman karakterizaciji ispitivanih uzoraka, kao i dr Dušanu Rakiću na pomoći oko statističke obrade rezultata adsorpcije.

Posebnu zahvalnost želim da izrazim svojoj majci Mirjani na velikoj podršci i ljubavi koju mi je pružala tokom mog celokupnog školovanja.

I na kraju, ogromnu zahvalnost dugujem svom suprugu Milošu čija ljubav, podrška i razumevanje mi neizmerno znače.

Sanja Panić

SADRŽAJ

| | |
|---|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 1.1. UGLJENIČNE NANOCEVI – MATERIJAL SADAŠNJOSTI I BUDUĆNOSTI | 1 |
| 1.2. PREDMET I CILJEVI ISTRAŽIVANJA | 3 |
| 2. TEORIJSKI DEO | 4 |
| 2.1. NANOSTRUKTURNI MATERIJALI | 4 |
| 2.1.1. Istorijat i razvoj nanostrukturnih materijala | 4 |
| 2.1.2. Klasifikacija nanostrukturnih materijala | 6 |
| Jedno-dimenzionalne nanostrukture | 10 |
| 2.2. UGLJENIČNI NANOFILAMENTI | 12 |
| 2.2.1. Vrste ugljeničnih nanofilamenata | 12 |
| 2.3. UGLJENIČNA NANOVLAKNA | 13 |
| 2.3.1. Ravna i spiralna ugljenična nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama | 13 |
| 2.3.2. Šuplja i ispunjena ugljenična nanovlakna sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti | 14 |
| 2.3.3. Trakasta ugljenična nanovlakna | 15 |
| 2.3.4. Ugljenična nanovlakna sa konusno uvijenom grafenskom pločom | 16 |
| 2.4. UGLJENIČNE NANOCEVI | 16 |
| 2.4.1. Istorija nastanka ugljeničnih nanocevi | 16 |
| 2.4.2. Tipovi i struktura ugljeničnih nanocevi | 18 |
| Jednoslojne ugljenične nanocevi | 18 |
| Višeslojne ugljenične nanocevi | 20 |
| 2.5. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI | 21 |
| 2.5.1. Sinteza UNC metodom električnog luka | 22 |
| 2.5.2. Sinteza UNC metodom laserskog isparavanja | 23 |
| 2.5.3. Termalne metode sinteze UNC | 24 |

| | |
|---|----|
| Sinteza UNC metodom hemijske depozicije iz gasne faze – HDGF metoda | 25 |
| Sinteza UNC sa ugljen-monoksidom pod visokim pritiskom – HiPco metoda | 28 |
| Sinteza UNC u plamenu | 29 |
| 2.5.4. Sinteza UNC metodom depozicije iz gasne faze pomoću plazme | 29 |
| 2.6. MEHANIZAM RASTA UGLJENIČNIH NANOCEVI METODOM ELEKTRIČNOG LUKA I LASERSKOG ISPARAVANJA | 29 |
| 2.6.1. Mehanizam rasta jednoslojnih ugljeničnih nanocevi | 29 |
| Kružni mehanizam rasta | 29 |
| Bazni mehanizam rasta | 30 |
| 2.6.2. Mehanizam rasta višeslojnih ugljeničnih nanocevi | 32 |
| 2.7. MEHANIZAM I MODELI RASTA UGLJENIČNIH NANOCEVI METODOM HEMIJSKE DEPOZICIJE IZ GASNE FAZE | 34 |
| 2.7.1. Opšte prihvaćeni mehanizmi rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom na katalizatoru tipa metal/nosač | 35 |
| 2.7.2. Modeli rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom na katalizatoru tipa metal/nosač | 37 |
| Gas-tečno-čvrsto model rasta ugljeničnih nanocevi | 39 |
| <i>Osnovni principi GTČ modela</i> | 39 |
| <i>Nepravilnosti GTČ modela</i> | 40 |
| 2.8. MOLEKULARNO-DINAMIČKE SIMULACIJE RASTA UGLJENIČNIH NANOCEVI | 41 |
| 2.8.1. Proces nukleacije ugljeničnih nanocevi na osnovu MD simulacija | 41 |
| 2.8.2. Enkapsulacija metal-karbidnog klastera i uticaj temperature na mehanizam rasta ugljeničnih nanocevi | 43 |
| 2.8.3. Rast pri otvorenom kraju ugljenične nanocevi | 45 |
| 2.8.4. Uzročnik difuzije ugljenika kroz katalitičku nanočesticu – temperaturni ili koncentracioni gradijent? | 46 |
| 2.8.5. Agregatno stanje katalitičke nanočestice tokom rasta nanocevi | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 2.9. ODNOS USLOVA SINTEZE I STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA UGLJENIČNIH NANOCEVI DOBIJENIH METODOM HEMIJSKE DEPOZICIJE IZ GASNE FAZE | 51 |
| 2.9.1. Spoljašnji prečnik UNC | 51 |
| 2.9.2. Unutrašnji prečnik UNC | 52 |
| 2.9.3. Udeo katalitičkih nanočestica aktivnih za rast UNC | 53 |
| 2.9.4. Brzina rasta i dužina UNC | 54 |
| 2.10. PREČIŠĆAVANJE UGLJENIČNIH NANOCEVI | 54 |
| 2.10.1. Nečistoće prisutne u sintetisanim uzorcima ugljeničnih nanocevi | 54 |
| 2.10.2. Metode prečišćavanja ugljeničnih nanocevi | 55 |
| Hemijske metode prečišćavanja – hemijska oksidacija | 56 |
| <i>Oksidacija u gasnoj fazi</i> | 56 |
| <i>Oksidacija u tečnoj fazi</i> | 57 |
| <i>Elektrohemijska oksidacija</i> | 59 |
| Fizičke metode prečišćavanja | 59 |
| Kombinovane metode prečišćavanja | 60 |
| 2.11. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI | 60 |
| 2.11.1. Ugljenične nanocevi kao adsorbenti u zaštiti životne sredine | 63 |
| Adsorpcione osobine UNC | 63 |
| Primena ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta za uklanjanje teških metala i organskih jedinjenja iz vodenih rastvora | 65 |
| 2.11.2. Katalitička primena ugljeničnih nanocevi | 67 |
| 2.12. LITERATURA | 69 |
| | |
| 3. EKSPERIMENTALNI DEO | 78 |
| | |
| 3.1. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI U STRUJI CO I CH₄ KAO IZVORA UGLJENIKA U PRISUSTVU MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ KAO NOSAČEM | 78 |
| 3.1.1. Sinteza I serije monometalnih katalizatora sa Al₂O₃ kao nosačem | 78 |
| 3.1.2. Sinteza ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz CO i CH₄ kao izvora ugljenika | 79 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI U STRUJI C₂H₄ KAO IZVORA UGLJENIKA U PRISUSTVU MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ I SiO₂ KAO NOSAČIMA | 80 |
| 3.2.1. Sinteza II serije monometalnih katalizatora sa Al ₂ O ₃ i SiO ₂ kao nosačima | 81 |
| 3.2.2. Sinteza ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz C ₂ H ₄ kao izvora ugljenika | 81 |
| 3.3. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI U STRUJI C₂H₄ KAO IZVORA UGLJENIKA U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ I SiO₂ KAO NOSAČIMA | 83 |
| 3.3.1. Sinteza serije bimetalnih katalizatora sa Al ₂ O ₃ i SiO ₂ kao nosačima | 83 |
| 3.3.2. Sinteza ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz C ₂ H ₄ kao izvora ugljenika | 84 |
| 3.4. ADSORPCIJA INSEKTICIDA TIAMETOKSAMA PRIMENOM UGLJENIČNIH NANOCEVI | 85 |
| 3.4.1. Priprema ugljeničnih nanocevi za eksperiment adsorpcije tiametoksama | 85 |
| 3.4.2. Eksperiment adsorpcije tiametoksama iz vodenog model sistema | 85 |
| 3.5. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI U REAKCIJI KATALITIČKE DENITRACIJE VODENOG MODEL SISTEMA | 86 |
| 3.5.1. Sinteza bimetalnog Pd-Cu katalizatora sa ugljeničnim nanocevima kao nosačem | 86 |
| 3.5.2. Test reakcija – katalitička denitracija | 87 |
| 3.6. FIZIČKO-HEMIJSKE METODE KARAKTERIZACIJE KATALIZATORA I UGLJENIČNIH NANOCEVI | 88 |
| 3.6.1. Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) | 88 |
| 3.6.2. Metoda transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) i transmisiona elektronske mikroskopije visoke rezolucije (TEM-VR) | 89 |
| 3.6.3. Metoda mikroanalize pomoću disperzije energija X-zraka (EDS) | 89 |
| 3.6.4. Metoda difrakcije X-zraka (XRD) | 89 |

| | |
|--|-----------|
| 3.6.5. Metoda niskotemperaturne adsorpcije N ₂ na temperaturi tečnog azota (LTNA) | 90 |
| 3.6.6. Metode za određivanje termičkih osobina - diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna skening kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TG) | 91 |
| 3.6.7. Metoda Raman spektroskopije u kombinaciji sa mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM) | 91 |
| 3.6.8. Metoda infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) | 91 |
| 3.7. LITERATURA | 92 |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA | 93 |
| 4.1. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI CO I CH ₄ U PRISUSTVU I SERIJE MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al ₂ O ₃ KAO NOSAČEM | 93 |
| 4.1.1. Prinos ugljenika (%) | 93 |
| 4.1.2. SEM i EDS karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 93 |
| 4.1.3. TEM karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 97 |
| 4.1.4. Teksturalne karakteristike I serije monometalnih katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 100 |
| 4.2. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C ₂ H ₄ U PRISUSTVU II SERIJE MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al ₂ O ₃ I SiO ₂ KAO NOSAČIMA | 106 |
| 4.2.1. Prinos ugljenika (%) | 106 |
| 4.2.2. SEM i EDS karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 108 |
| 4.2.3. XRD karakterizacija 5Fe-S katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 111 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.2.4. | Uticaj reakcionih parametara na karakteristike ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora | 113 |
| | Uticaj vremena trajanja reakcije sinteze UNC | 113 |
| | Uticaj zapreminskog udela C ₂ H ₄ u smeši sa N ₂ | 115 |
| 4.2.5. | Efekti prečišćavanja ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora | 118 |
| | SEM i EDS karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi | 118 |
| | TG/DTA karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi | 119 |
| 4.3. | KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU SERIJE BIMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ I SiO₂ KAO NOSAČIMA | 121 |
| 4.3.1. | Prinos ugljenika (%) | 121 |
| 4.3.2. | SEM karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 122 |
| 4.3.3. | XRD karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 124 |
| 4.3.4. | TG/DTA karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 128 |
| 4.4. | UTICAJ NOSAČA KATALIZATORA NA KARAKTERISTIKE UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA NA BAZI Fe I Co | 131 |
| 4.4.1. | TEM karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 131 |
| 4.4.2. | Teksturalne karakteristike sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 134 |
| 4.4.3. | TG/DTG/DSC karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi | 136 |
| 4.4.4. | Karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi Raman spektroskopijom i mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM) | 140 |
| 4.5. | EFEKAT PREČIŠĆAVANJA NA KARAKTERISTIKE UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA NA BAZI Fe I Co | 145 |
| 4.5.1. | TEM i VR-TEM karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi | 145 |
| 4.5.2. | Teksturalne karakteristike prečišćenih ugljeničnih nanocevi | 146 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4.5.3. | TG/DTG/DSC karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi u TPO režimu | 148 |
| 4.5.4. | Karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi Raman spektroskopijom i mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM) | 152 |
| 4.5.5. | XRD karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi | 156 |
| 4.5.6. | TG i DTG karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi u TPH režimu | 158 |
| 4.6. | KINETIKA TERMIČKE DEKOMPOZICIJE UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA NA BAZI Fe I Co | 160 |
| 4.6.1. | Teorijske osnove kinetike hemijskih reakcija u čvrstoj fazi | 160 |
| | Modeli i mehanizmi u kinetici hemijskih reakcija u čvrstoj fazi | 162 |
| | Matematičke metode analize kinetičkih podataka | 166 |
| | <i>Neizotermske metode zasnovane na fitovanju</i> | 166 |
| 4.6.2. | Određivanje kinetičkih parametara termičke dekompozicije ispitivanih uzoraka ugljeničnih nanocevi | 168 |
| 4.7. | PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI U PROCESU ADSORPCIJE INSEKTICIDA TIAMETOKSAMA | 178 |
| 4.7.1. | Optimizacija parametara procesa adsorpcije tiametoksama pomoću frakcionog faktorskog dizajna (FFD) | 178 |
| | Teorijske osnove metode dizajniranja eksperimenta u procesu adsorpcije | 178 |
| | Dizajn eksperimenta adsorpcije tiametoksama pomoću frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa | 179 |
| | Statistička analiza primenjenog modela | 180 |
| | Faktori koji utiču na adsorbovanu količinu tiametoksama | 181 |
| | Dijagrami verovatnoće normalne raspodele standardizovanih efekata | 182 |
| | Analiza varijanse (ANOVA) | 183 |
| | Pareto dijagram | 185 |
| | Provera opravdanosti modela | 186 |

| | |
|--|------------|
| Analiza uticaja faktora i interakcija od značaja na adsorbovanu količinu tiametoksama | 187 |
| Optimizacija parametara procesa adsorpcije tiametoksama | 192 |
| 4.7.2. Kinetika i termodinamika adsorpcije tiametoksama iz vodenog rastvora primenom ugljeničnih nanocevi | 194 |
| Karakterizacija ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta | 195 |
| <i>TEM karakterizacija</i> | 195 |
| <i>Teksturalne karakteristike</i> | 196 |
| <i>FTIR karakterizacija</i> | 197 |
| Kinetika adsorpcije tiametoksama iz vodenog rastvora primenom ugljeničnih nanocevi | 199 |
| Adsorpcione izoterme | 204 |
| Termodinamika adsorpcije tiametoksama iz vodenog rastvora primenom ugljeničnih nanocevi | 211 |
| 4.8. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI U REAKCIJI KATALITIČKE DENITRACIJE VODENOG MODEL SISTEMA | 214 |
| 4.8.1. Odabir katalizatora i načina njegove pripreme za reakciju katalitičke denitracije | 214 |
| 4.8.2. Karakterizacija Pd-Cu katalizatora sa ugljeničnim nanocevima kao nosačem | 218 |
| TEM karakterizacija | 218 |
| XRD karakterizacija | 221 |
| Aktivnost i selektivnost Pd-Cu/UNC katalizatora u reakciji denitracije vodenog model sistema | 222 |
| 4.9. LITERATURA | 226 |
| 5. ZAKLJUČAK | 235 |

1. UVOD

1.1. UGLJENIČNE NANOCEVI – MATERIJAL SADAŠNJOSTI I BUDUĆNOSTI

Istorija ugljeničnih nanostrukture započinje 1985. godine otkrićem fulerena od strane R. Smalley-a i saradnika. Molekul C_{60} je bio prvi otkriveni fuleren i predstavlja molekul ikosaedarskog oblika koji sadrži 60 atoma ugljenika međusobno povezanih u petouglove i šestouglove. Od tada, broj otkrivenih ugljeničnih nanostrukture naglo raste. 90-tih godina prošlog veka R. Smalley je predvideo postojanje cevastog fulerena (*eng.* buckytube), odnosno molekula koji se može dobiti produžavanjem molekula C_{60} . Postojanje višeslojnih ugljeničnih nanocevi – VSUNC eksperimentalno je potvrdio japanski naučnik S. Iijima 1991. godine pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa. Dve godine nakon ovog otkrića, Iijima sa saradnicima i Bethune sa saradnicima, nezavisno su jedni od drugih otkrili jednoslojne ugljenične nanocevi - JSUNC. Pored toga što je do danas otkriven veliki broj različitih alotropskih modifikacija ugljenika, ugljenične nanocevi (UNC) i dalje se nalaze u fokusu naučnog interesovanja, pre svega zbog svojih izuzetnih osobina, kao što su velika specifična površina, mehanička čvrstoća i odlična električna i termička provodljivost. Zahvaljujući ovakvim osobinama, mogućnosti primene ovih nanomaterijala u raznim oblastima nauke i tehnike se šire velikom brzinom.

Do današnjih dana razvijene su tri osnovne metode za sintezu nanocevi: metoda električnog luka, laserskog isparavanja i metoda katalitičke hemijske depozicije iz gasne faze. S obzirom da se prve dve metode karakterišu niskom selektivnošću, složenim postupkom prečišćavanja proizvoda, pa samim tim i niskim prinosom, metoda katalitičke hemijske depozicije iz gasne faze predstavlja najbolji način za proizvodnju većih količina UNC visokog kvaliteta i pri blagim reakcionim uslovima. Karakteristike dobijenih nanocevi zavise od brojnih parametara, kao što su reakcioni uslovi, vrsta izvora ugljenika i karakteristike primenjenog katalizatora. Specifičnost ove metode je i mogućnost kontrole veličine (prečnika) i osobina sintetisanih nanocevi, što se u najvećoj meri ostvaruje odabirom odgovarajućeg katalizatora. Stoga je od početka njene primene najviše pažnje bilo posvećeno dizajnu katalizatora, odnosno ispitivanjima, kako uticaja vrste aktivne faze i nosača, tako i veličine čestica aktivne faze, stepena interakcije aktivni centar-nosač, itd. Prelazni metali – Fe, Co i Ni pokazali su se kao najaktivniji u reakciji sinteze nanocevi, dok su od nosača katalizatora korišćeni kako tradicionalni, tako i noviji – zeoliti, $CaCO_3$ i MgO . Osobine primenjenog katalizatora takođe određuju i mehanizam rasta cevi, tako da u literaturi postoji veliki broj predloženih mehanizama. Prema većini autora, u reakciji sinteze metodom hemijske depozicije iz

gasne faze, nanocevi mogu rasti baznim ili vršnim mehanizmom u zavisnosti od jačine interakcije između metala i nosača katalizatora. Prema tome, katalitička metalna nanočestica može se nalaziti na vrhu nanocevi koja raste ili ostati vezana za površinu nosača. Bez obzira na važeći mehanizam, prečnik metalne nanočestice odgovara prečniku rastuće nanocevi (*tzv. efekat replike*), tako da se sintezom katalizatora odgovarajuće disperznosti, odnosno veličine čestica aktivne faze mogu dobiti i nanocevi odgovarajućeg prečnika.

Prečišćavanje sintetisanih nanocevi je veoma važan korak u njihovoj daljoj primeni i podrazumeva uklanjanje svih neselektivnih oblika ugljenika (amorfni ugljenik, grafit, itd.), kao i ostataka katalizatora iz proizvoda nakon reakcije sinteze. I dalje su u toku brojna istraživanja u cilju optimizacije procesa prečišćavanja, odnosno dobijanja visoko prečišćenih cevi čija se struktura ovim postupkom ne narušava.

Poslednjih godina pažnja naučne javnosti uglavnom je usmerena ka mogućnostima primene UNC u različitim oblastima kao što su: nanoelektronika, optika, kataliza, kompozitni materijali, zaštita životne sredine, itd.

U oblasti zaštite životne sredine, UNC su našle primenu kao adsorbenti i sve više zamenjuju do sada korišćene adsorpcione materijale na bazi ugljenika, kao što je npr. aktivni ugalj. Njihova površina je hemijski inertna i pogodna za fizičku adsorpciju, a vrednosti specifične površine mogu biti približno jednake vrednostima za aktivni ugalj. Takođe, velika prednost nanocevi u procesima adsorpcije ogleda se i u njihovoj veoma uređenoj i definisanoj cilindričnoj strukturi koja sama po sebi nudi veliki broj potencijalnih mesta za koja se mogu vezati molekuli polutanata. Proces adsorpcije na nanocevima je proučavan u literaturi na primerima različitih polutanata, pri čemu je ispitivan uticaj strukturnih i morfoloških osobina nanocevi, kao i vrste i udela različitih funkcionalnih grupa na njihovoj površini, na količinu adsorbovanih polutanata.

U katalizi su UNC dvostruko interesantne – dobijaju se katalitičkim putem, a i same mogu predstavljati nosač za sintezu novog željenog katalizatora. UNC su poslednjih godina našle svoju primenu kao nosač katalizatora u mnogim katalitičkim reakcijama, pri čemu je u oblasti zaštite životne sredine od značaja reakcija katalitičke redukcije nitrata prisutnih u vodi. Ovaj proces podrazumeva redukciju nitrata do azota u prisustvu metalnog katalizatora i redukcionog sredstva. Formiranje amonijaka kao neželjenog proizvoda smatra se najvećim nedostatkom ovog procesa. Shodno tome, korišćeni katalizator treba da poseduje, s jedne strane, dobru aktivnost za uklanjanje nitrata jona, a sa druge strane i dobru selektivnost u smislu vođenja reakcije redukcije do azota, a ne amonijaka kao neželjenog proizvoda. Plemeniti metali (Pd, Pt) u kombinaciji sa nekim prelaznim metalima, na različitim nosačima intenzivno su proučavani kao katalizatori u reakciji denitracije

vode. Bez obzira na veliki broj do sada ispitanih katalizatora, istraživanja na polju optimizacije sastava katalizatora i dalje su vrlo intenzivna.

1.2. PREDMET I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Predmet ove doktorske disertacije je razvoj metode sinteze, prečišćavanja, kao i funkcionalizacije UNC, a potom i ispitivanje njihove primene u procesu adsorpcije insekticida tiametoksama i reakciji katalitičke denitracije vode.

U okviru ove disertacije sintetisaće se i ispitati katalizatori za sintezu UNC metodom hemijske depozicije iz gasne faze – HDGF, koristeći tri različita izvora ugljenika (CO, CH₄ i C₂H₄). Odabrani postupci sinteze katalizatora imaće za cilj dobijanje metalnih čestica nanodimenzija, s obzirom na dobro poznati *efekat replike*, odnosno postojanje direktne korelacije između prečnika cevi i veličine čestica aktivnog metala na kojima one rastu. Ispitaće se uticaj različitih aktivnih faza (Fe, Co, Ni) i nosača katalizatora (Al₂O₃, SiO₂), kao i reakcionih uslova na prinos i fizičko-hemijske karakteristike proizvoda. Na osnovu rezultata dobijenih korelisanjem fizičko-hemijskih osobina katalizatora i UNC predložiće se mehanizam njihovog rasta (bazni ili vršni) za određene uslove sinteze. Proizvod dobijen pri optimalnim uslovima sinteze, prečistiće se metodom oksidacije u tečnoj fazi, uz dirigovano formiranje funkcionalnih grupa poželjnih za proces adsorpcije odabranog insekticida tiametoksama iz vode. Prečišćene UNC poslužiće i kao nosač u sintezi katalizatora sa paladijumom kao aktivnom fazom, a aktivnost i selektivnost novoformiranog katalizatora ispitaće se u reakciji denitracije vode.

Iako implementacija principa održivog razvoja u oblast zaštite životne sredine ima trend ka prevenciji zagađenja, trenutna situacija još uvek nameće potrebu uklanjanja posledica zagađenja. U skladu sa tim, primena UNC u procesima uklanjanja polutanata različitog porekla iz vode je od izuzetnog značaja. Promene koje se dešavaju u hemijskoj industriji u cilju pridržavanja principa održivog razvoja primarno se ostvaruju razvojem novih katalizatora. Stoga je nanoaspekt katalize od primarnog značaja, a dalja uloga katalize u održivom razvoju nezamisliva bez usavršavanja katalizatora primenom nanotehnologije, odnosno UNC.

Rezultati ispitivanja katalizatora i uslova sinteze UNC prikazani u okviru ove doktorske disertacije doprineće boljem razumevanju veze između fizičko-hemijskih osobina katalizatora i karakteristika UNC koje na njemu rastu. Takođe, ispitivanja adsorpcionih osobina UNC, kao i aktivnosti katalitičkog sistema koji za osnovu ima UNC, dovešće do novih saznanja relevantnih za približavanje principima održivog razvoja.

2. TEORIJSKI DEO

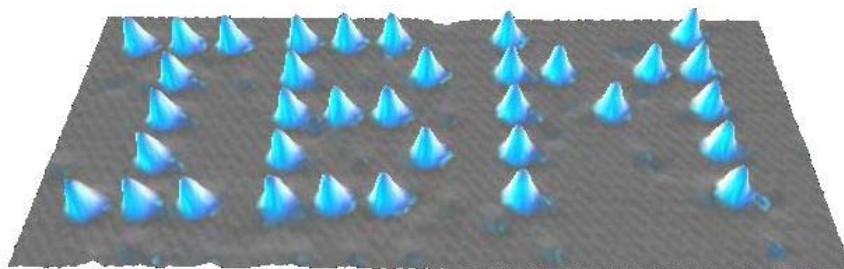
2.1. NANOSTRUKTURNI MATERIJALI

2.1.1. Istorijat i razvoj nanostrukturnih materijala

Reč *nano* vodi poreklo od grčke reči *nanos*, što znači kepec (patuljak). Ova reč je prvobitno označavala broj reda veličine 10^{-9} , odnosno milijarditi deo neke jedinice. Kasnije je značenje ove reči prošireno, tako da se danas koristi za označavanje materijala koji se sastoje od elementarnih gradivnih jedinica čija je bar jedna dimenzija u intervalu od 1-100 nm – **nanostrukturni materijali (NSM)**. Zbog svojih izuzetnih fizičko-hemijskih i mehaničkih osobina, kao i mogućnosti primene u različitim oblastima, NSM se nalaze u središtu interesovanja nauke o materijalima. U prirodi su prisutni od samog njenog postojanja. Nanočestice se nalaze u svemiru milionima godina kao strukturne jedinice planeta i celog univerzuma [1].

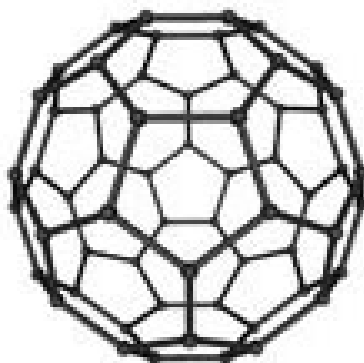
Prvo pominjanje nanostrukturnih materijala, mada ne eksplicitno, pripisuje se fizičaru R. Feynman-u, koji je na svom predavanju pod nazivom "*There's Plenty of Room at the Bottom*", održanom 1959. godine u Američkom udruženju fizičara izneo svoju ideju o minijaturizaciji materijala [2]. Smatrao je da je moguće hemijskim putem dobiti materijale veoma malih dimenzija. Na ovom predavanju zaintrigirao je prisutne naučnike idejom da je moguće postupkom fotograviranja svih 24 toma Encyklopedia Britannica zapisati na glavi čiode. Međutim, sve do 1960. godine nije bilo pokušaja da se tako nešto i ostvari, a čak i ako bi se to uspelo, u to vreme nisu postojali uređaji kojima bi se tako nešto moglo pročitati.

Prve nanostrukturne materijale, metale, sintetisao je H. Gleiter 1981. godine i od tada su postali tema mnogobrojnih naučnih studija širom sveta. Novi napredak u dobijanju nanostrukturnih materijala je omogućio pronalazak specijalnog mikroskopa, SPM (*eng.* scanning probe microscope) pomoću koga je Don Eigler 1989. godine ispisao slova IBM koristeći atome ksenona (slika 2.1).



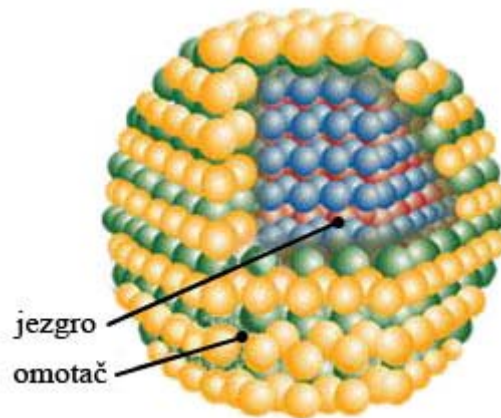
Slika 2.1. Slova ispisana nanošenjem atoma ksenona na Ni površinu pomoću posebnog elektronskog mikroskopa (SPM) [3]

Drugi veliki napredak u razvoju nanostrukturnih materijala bilo je otkriće novih oblika ugljenika. Fulerene (*eng.* buckminsterfullerenes) je 1985. godine otkrio R. Smalley sa saradnicima [4]. Ova grupa molekula ugljenika dobila je naziv po arhitekti i inovatoru R. Buckminster Fuller-u. Molekul C_{60} (*eng.* buckyball) je bio prvi otkriveni fuleren. To je molekul ikosaedarskog oblika (oblik fudbalske lopte) koji sadrži 60 atoma ugljenika međusobno povezanih u petouglove i šestouglove (slika 2.2).



Slika 2.2. Molekul C_{60}

Mogućnost dobijanja nultodimenzionalnih nanostrukturnih oblika ili kvantnih tačaka (*eng.* quantum dots) (slika 2.3) dovela je do novog napretka u razvoju nanostrukturnih materijala, odnosno do gotovo neverovatnih novina u oblastima primene poluprovodnika. S obzirom da su dimenzije ovih poluprovodnih nanokristala svega nekoliko nanometara, za tumačenje njihovih osobina moraju se uzeti u obzir principi kvantne mehanike [3].



Slika 2.3. Nanokristalni poluprovodnik dobijen grupisanjem pojedinačnih atoma (*eng.* self assembling) [3]

Brzi razvoj novih nanostrukturnih materijala nije podstaknut samo naučnim interesom, već i zahtevima tržišta. Iako nanostrukturni materijali imaju veliku mogućnost primene u različitim oblastima, oni se u velikoj meri i dalje istražuju, a fenomeni vezani za njih vrlo su složeni i mnogi od njih mogu se objasniti samo primenom zakona kvantne mehanike i njihovim povezivanjem sa mikro- i makro- nivoima strukture.

2.1.2. Klasifikacija nanostrukturnih materijala

Prvu klasifikaciju nanostrukturnih materijala predložio je Gleiter [5], a potom ju je 2001. godine proširio Skorokhod [6].

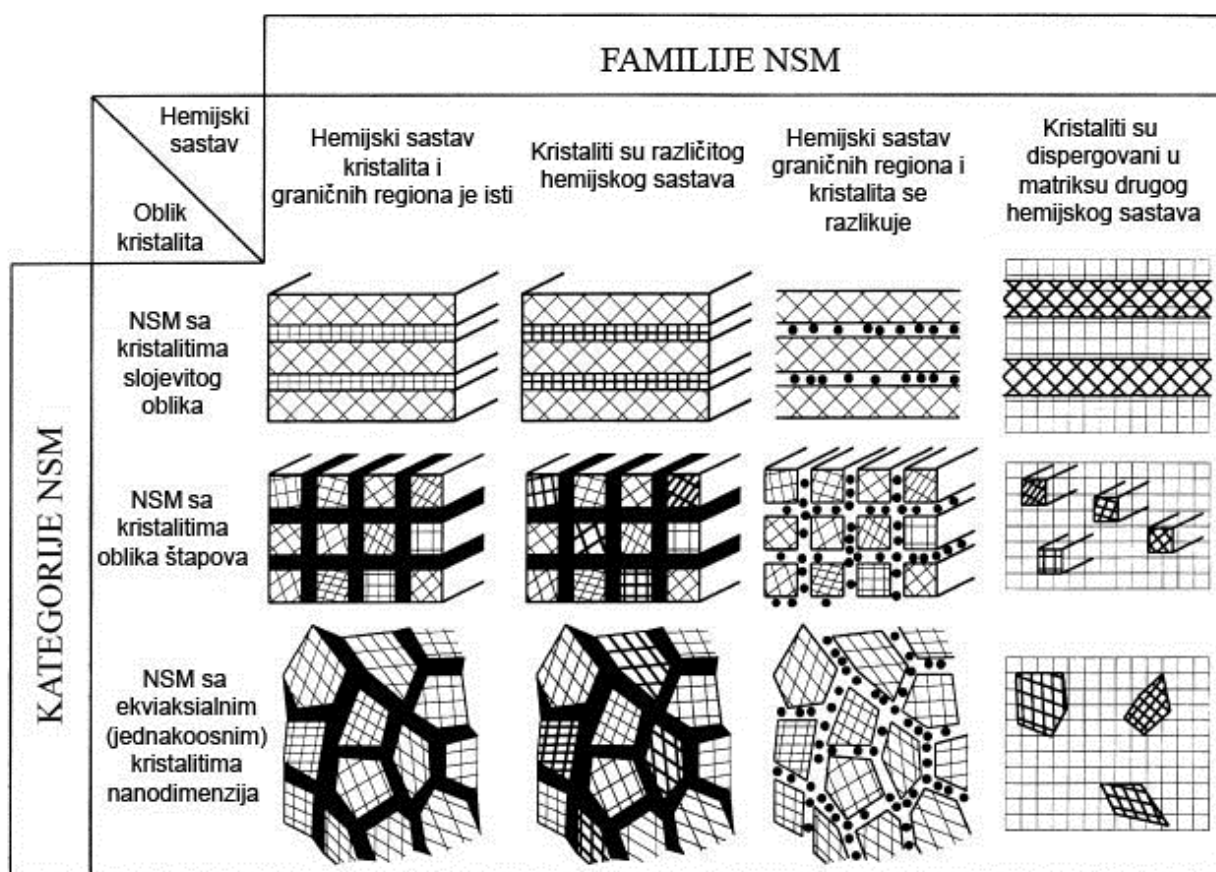
Prema Gleiter-u [5], nanostrukturni materijali se sastoje od strukturnih (gradivnih) jedinica – uglavnom kristalita – čija je bar jedna dimenzija veličine nekoliko nanometara. Drugim rečima, ovi materijali su na nanoskali heterogeni i sastoje se od strukturnih (gradivnih) jedinica koje su razdvojene graničnim regionima. Različite vrste NSM-a razlikuju se po karakteristikama svojih strukturnih jedinica (npr. kristaliti istog ili različitog hemijskog sastava, oblika, veličine, itd.). Ipak, veličina, struktura, itd. ovih strukturnih jedinica nisu jedine karakteristike koje određuju vrstu NSM-a. Granični regioni između njih, takođe, igraju važnu ulogu u klasifikaciji NSM-a, a njihov hemijski sastav, struktura, debljina, itd. utiču i na karakteristike određene grupe NSM-a.

Nanostrukturni materijali se, prema Gleiteru [5] dele na osnovu oblika njihovih gradivnih jedinica i graničnih regiona između njih, kao i na osnovu hemijskog sastava (slika 2.4). Oblici kristalita određuju tri kategorije NSM-a:

❖ *NSM sa kristalitima slojevitog oblika;*

- ❖ *NSM sa kristalitima oblika štapa;*
- ❖ *NSM sa ekvialksialnim (jednakoosnim) kristalitima nanodimenzija.*

U zavisnosti od hemijskog sastava kristalita i graničnih regiona, ove tri kategorije nanomaterijala se mogu grupisati u četiri familije. Prvu familiju čine nanostrukturni materijali kod kojih je hemijski sastav gradivnih jedinica i graničnih regiona isti, za razliku od druge familije koju čine nanomaterijali sa kristalitima različitog hemijskog sastava. U slučaju da razlike u hemijskom sastavu postoje prvenstveno između kristalita i graničnih regiona, ovakvi NSM spadaju u treću familiju. Nanomaterijali čiji kristaliti su dispergovani u matriksu različitog hemijskog sastava čine četvrtu familiju.



Slika 2.4. Gleiter-ova klasifikaciona šema nanostrukturnih materijala prema hemijskom sastavu i dimenzionalnosti (obliku) kristalita i graničnih regiona između njih. Granični regioni NSM-a prve i druge familije su prikazani crnom bojom kako bi se istakla različita raspodela atoma u kristalitima i graničnim regionima [5]

Ovakva klasifikacija nanostrukturnih materijala nije potpuna jer nulte- i jedno- dimenzionalne strukture (0D, 1D) nisu uzete u obzir.

U poslednjoj deceniji 19. veka otkriveno je mnogo novih nanostruktura, pa je samim tim ovo veliko bogatstvo, kako novih, tako i postojećih struktura nametnulo potrebu za njihovom novom klasifikacijom.

Pokropivny i Skorokhod [7] su predložili dimenzionalnu klasifikaciju nanostruktura uzimajući u obzir samo veličinu i oblik njihovih gradivnih jedinica. S obzirom da u ovom slučaju hemijski sastav kristalita i graničnih regiona nije kriterijum za klasifikaciju, autori prave razliku između **nanostruktura** koje se karakterišu veličinom i oblikom kristalita i **nanostrukturnih materijala** koji se karakterišu dodatno i hemijskim sastavom strukturnih jedinica i graničnih regiona, a čiju podelu je predložio Gleiter [5].

Nanostrukture se na osnovu njihove dimenzionalnosti dele u četiri osnovne grupe [7]:

- **nultodimenzionalne (0D);**
- **jednodimenzionalne (1D);**
- **dvodimenzionalne (2D);**
- **trodimenzionalne (3D).**

Svi nanostrukturni materijali sastoje se od gradivnih jedinica nulte-, jedno- ili dvo- dimenzionalnosti. Pokropivny i Skorokhod [7] su predložili i način obeležavanja svih grupa nanostruktura na sledeći način:


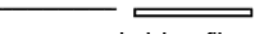

$$kDlmn\dots,$$

gde k predstavlja dimenzionalnost nanostrukture, dok l , m , n predstavljaju cele brojeve koji označavaju dimenzionalnost nanostrukturnih gradivnih jedinica različitog tipa. Svaki ceo broj l , m , n ukazuje na različitu vrstu gradivne jedinice, tako da broj celih brojeva mora biti jednak broju različitih konstitutivnih jedinica. Prema tome, može se zaključiti da je $k \geq l, m, n$, a k, l, m, n imaju vrednosti 0, 1, 2 ili 3.



Polazeći od uslova da su sve nanostrukture izgrađene od elementarnih gradivnih (strukturnih) jedinica 0D, 1D ili 2D, razlikuje se 9 grupa nanostruktura kDl tipa koje se sastoje od jedne vrste strukturnih jedinica, zatim 19 binarnih grupa nanostruktura $kDlm$ tipa koje se sastoje od dve vrste strukturnih jedinica, kao i mnoštvo ternarnih, kvaternarnih, itd. grupa. Ukoliko se ova dimenzionalna klasifikacija nanostruktura ograniči sa 5 pet glavnih ternarnih grupa $kDlmn$ tipa koje se sastoje od tri vrste strukturnih jedinica, kao rezultat se dobija ukupno $3 + 9 + 19 + 5 = 36$ grupa nanostruktura koje su prikazane na slici 2.5.

dimenzionalnost nanostruktura $\rightarrow kDlmn \leftarrow$ dimenzionalnost elementarnih
 $k \geq 1, m, n \quad \{k, l, m, n\} = \{0, 1, 2, 3\}$ jedinica

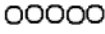
Elementarne jedinice:

| | | |
|---|--|--|
| N°1. 0D  molekuli, klasteri, fulereni, prstenovi, čestice, prahovi, zrna | N°2. 1D  nanocevi, vlakna, filamenti, spirale, igle, žice, trake | N°3. 2D  slojevi |
|---|--|--|

0D-nanostrukture:

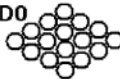

| | |
|---|--|
| N°4. 0D0  uniformni nizovi čestica | N°5. 0D00  heterogeni nizovi čestica, jezgro-omotač dendrimeri |
|---|--|

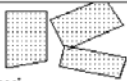

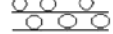
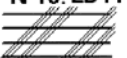
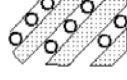



1D-nanostrukture:

| |
|--|
| N°6. 1D0  lanci molekula, polimeri |
|--|

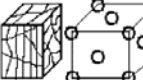



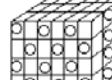
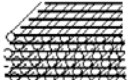


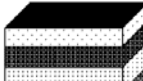



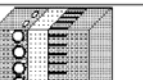



| | | | |
|---|--|--|--|
| N°7. 1D00  heteropolimeri | N°8. 1D1  snopovi, konopci | N°9. 1D11  heterolanci, heterokablovi, heterosnopovi, češljevi | N°10. 1D10  perle, mahune, fuleren-vlakna |
|---|--|--|--|

2D-nanostrukture:

| | |
|---|---|
| N°11. 2D0  filmovi fulerena | N°12. 2D1  nanoslamke, filmovi vlakana |
|---|---|

| | | | |
|--|---|--|--|
| N°13. 2D2  pločice, slojeviti filmovi | N°14. 2D00  heterofilmovi ili heteročestice, fulerenski prahovi | N°15. 2D10  filmovi perli, fulerenska vlakna | N°16. 2D11  filmovi vlakana i nanocevi |
| N°17. 2D20  fuleren-ploča filmovi | N°18. 2D21  vlakno-sloj filmovi | N°19. 2D22 heteroslojevi  | N°20. 2D210  fuleren-vlakno-sloj filmovi |

3D-nanostrukture:

| | | | |
|---|--|--|--|
| N°21. 3D0  fuleriti, klatrati | N°22. 3D1  kosturi vlakana, nanocevi | N°23. 3D2  slojeviti kosturi, pčelinje saće, pene | N°24. 3D00  koloidni solovi, kompoziti heteročestica |
| N°25. 3D10  vlakna-prahovi kosturi | N°26. 3D11  heterovlakna- nanocevi kosturi | N°27. 3D20  kosturi slojeva i prahova | N°28. 3D21  ukršteni slojevi, sloj-vlakno kosturi |
| N°29. 3D22  heteroslojevi | N°30. 3D30  disperzije, čestice, pore, fulereni u matriksu | N°31. 3D31  membrane, kompoziti vlakana | N°32. 3D32  spojevi, šupljine, granice zrna |
| N°33. 3D210  kompoziti slojeva, vlakana i čestica u matriksu | N°34. 3D310  membrane + nečistoće, prahovi-vlakna kompoziti | N°35. 3D320  prahovi-slojevi kompoziti | N°36. 3D321  slojevi-vlakna kompoziti u matriksu |

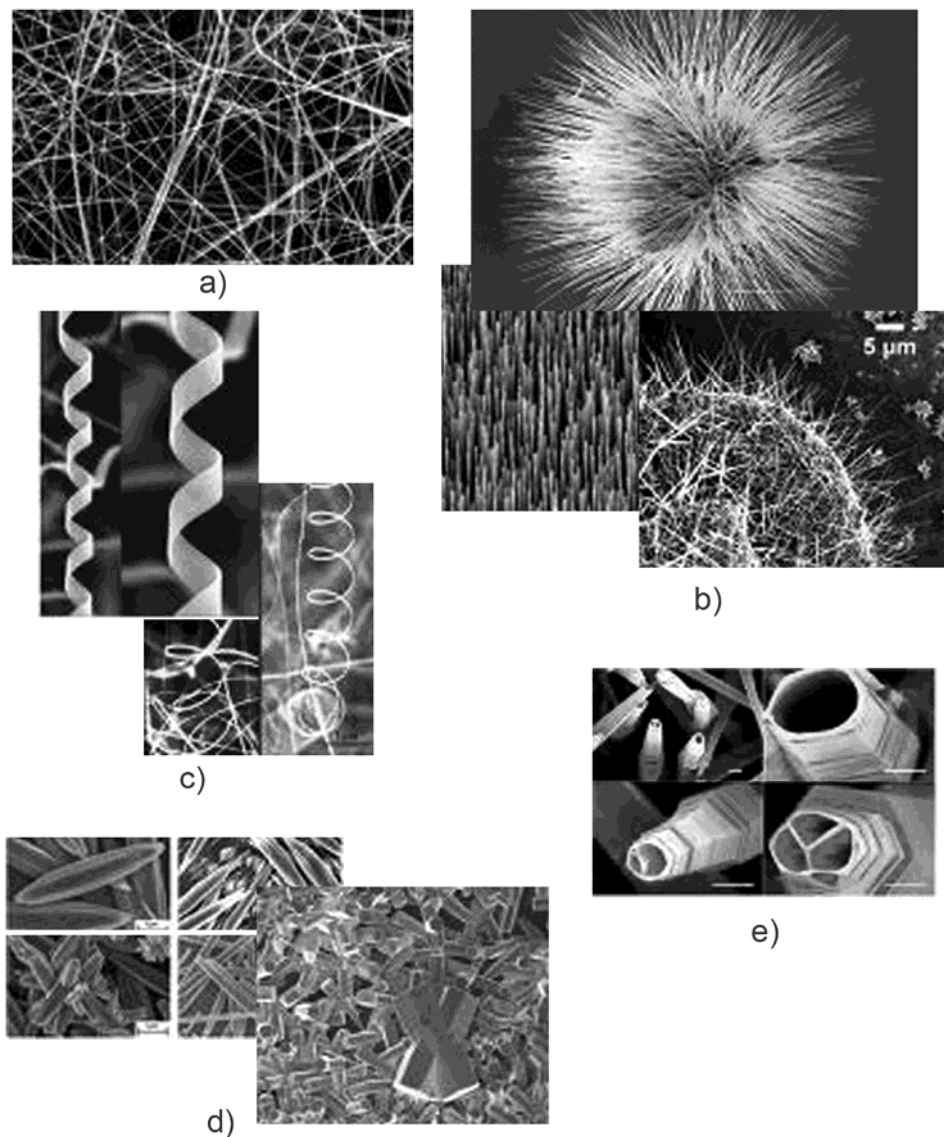
Slika 2.5. Dimenzionalna klasifikacija nanostrukture [7]

Jednodimenzionalne nanostrukture

Jednodimenzionalne nanostrukture - 1D (tip *kD*, prema dimenzionalnoj klasifikaciji predloženoj od strane Pokropivny i Skorokhod [7]) predstavljaju jednu od tri grupe elementarnih strukturnih (gradivnih) jedinica svih nanostrukture. Za razliku od nultodimenzionalnih nanostrukture - 0D, kod kojih su sve dimenzije manje od 100 nm, 1D nanostrukture imaju bar jednu dimenziju veću od 100 nm.

Postoje različiti morfološki oblici 1D nanostrukture, od kojih su u nanotehnologiji najčešće izučavani sledeći:

- ***nanovlakna;***
- ***nanožice;***
- ***nanotrake;***
- ***nanoštapovi;***
- ***nanocevi*** (slika 2.6).



Slika 2.6. Različiti morfološki oblici 1D nanostrukture: a) nanovlakna; b) nanožice; c) nanotrake; d) nanoštapovi i e) nanocevi [8, 9]

Nanovlakna predstavljaju cilindrične 1D nanostrukture prečnika do 100 nm, dok su *nanožice* po obliku iste kao i nanovlakna samo se razlikuju po odnosu dimenzija, dužina/prečnik. Nanožice su češće kristalne strukture provodničkih (npr. metalne - Ni, Pt, Au), ili poluprovodničkih (npr. Si, InP, GaN) električnih osobina [8]. Molekulske nanožice sastoje se od organskih ili neorganskih molekularnih jedinica koje se ponavljaju u nizu.

Nanotrake predstavljaju, takođe, jedan od morfoloških oblika 1D nanostrukture. Njihovim spontanom samouvijanjem nastaju nanoprstenovi (*eng.* nanorings) koji nalaze veliku primenu kao senzori, a poseduju i piezoelektrični efekat.

Nanoštapovi su još jedan morfološki oblik strukture na nanoskali koja se za razliku od prethodno spomenutih karakteriše nesavrtljivim spoljašnjim zidovima. Sintetišu se od metala ili poluprovodničkog materijala i upotrebljavaju kao laseri i mikromehanički upaljači (prekidači).

Nanocevi su šuplje cilindrične 1D nanostrukture. Prvo su sintetisane ugljenične nanocevi, a ubrzo potom halogenidne, kao i nanocevi različitih keramičkih materijala [9].

2.2. UGLJENIČNI NANOFILAMENTI

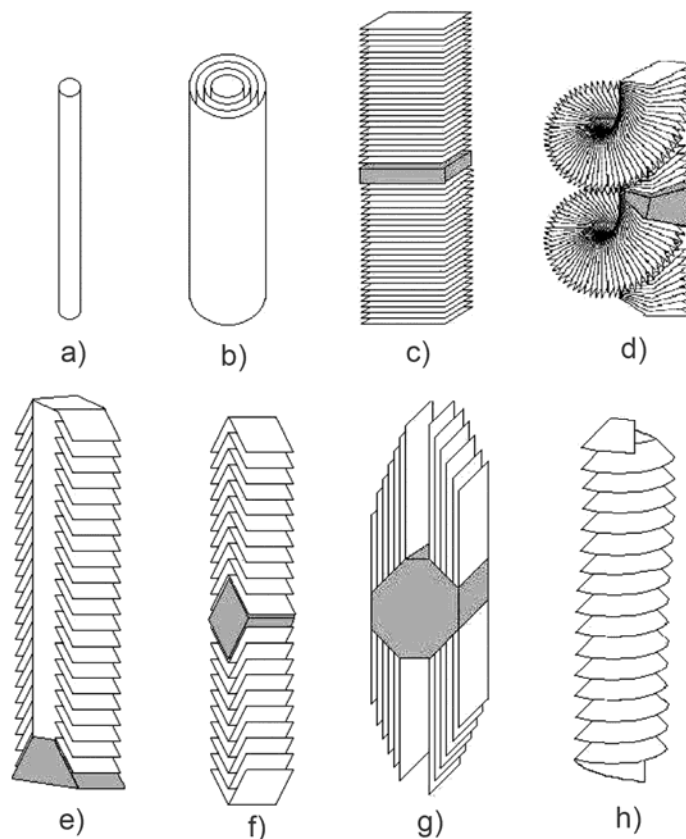
Ugljenični nanofilamenti predstavljaju jednodimenzionalne ugljenične nanostrukture prečnika do 100 nm i dužine od nekoliko mikrometara do nekoliko milimetara. Osnovnu strukturnu jedinicu ugljeničnih nanofilamenata čini *grafen (grafenska ploča)* koja se sastoji od sp^2 hibridizovanih ugljenikovih atoma međusobno povezanih u šestouglove.

Ugljenični nanofilamenti u poslednje vreme privlače izuzetnu pažnju, kako zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih karakteristika, tako i zbog mogućnosti primene u različitim oblastima. Sve intenzivnija primena ovih materijala postavlja i zahteve za sintezu nanofilamenata tačno određenog prečnika, orijentacije i stepena kristalizacije.

2.2.1. Vrste ugljeničnih nanofilamenata

Postoje različite vrste ugljeničnih nanofilamenata koji se međusobno razlikuju po svojoj strukturi, pa samim tim i fizičkim i hemijskim osobinama [10]:

- ❖ *ugljenične nanocevi* (eng. carbon nanotubes) – jednoslojne i višeslojne;
- ❖ *ugljenična nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama* (eng. platelet carbon nanofibers);
- ❖ *spiralna ugljenična nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama* (eng. spiral platelet carbon nanofibers);
- ❖ *šuplja ugljenična nanovlakna sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti* (eng. fishbone (herringbone) hollow core carbon nanofibers);
- ❖ *ugljenična nanovlakna ispunjena grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti* (eng. fishbone (herringbone) solid carbon nanofibers);
- ❖ *trakasta ugljenična nanovlakna* (eng. ribbon carbon nanofibers);
- ❖ *ugljenična nanovlakna sa konusno uvijenom grafenskom pločom* (eng. stacked cup carbon nanofibers) (slika 2.7).



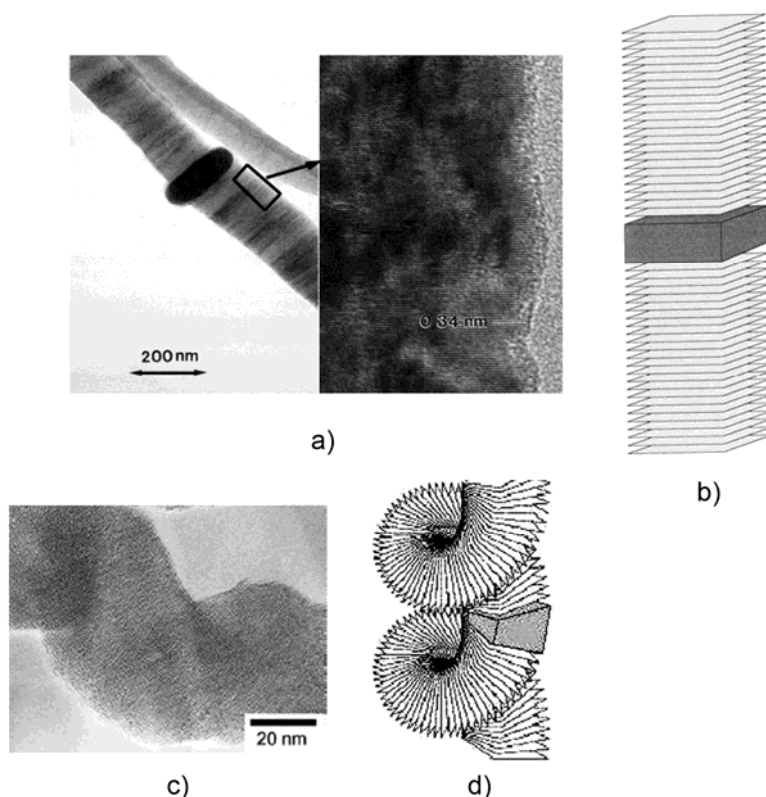
Slika 2.7. Vrste ugljeničnih nanofilamenata: a) jednoslojna ugljenična nanocevi; b) višeslojna ugljenična nanocevi; c) ugljenično nanovlakno sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama; d) spiralno ugljenično nanovlakno sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama; e) šuplje ugljenično nanovlakno sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti; f) ispunjeno ugljenično nanovlakno sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti; g) trakasto ugljenično nanovlakno; h) ugljenično nanovlakno sa konusno uvijenom grafenskom pločom [11]

2.3. UGLJENIČNA NANOVLAKNA

2.3.1. Ravna i spiralna ugljenična nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama

Ugljenična nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama sastoje se od grafenskih ploča koje su međusobno paralelne i normalne na smer ose vlakna. Širina nanovlakana iznosi do 100 nm, pri čemu se u njihovom sastavu mora nalaziti i mala količina vodonika ili nekih drugih heteroatoma koji su neophodni za stabilizaciju ovakve strukture. Nanovlakno može biti i spiralnog oblika [12]. Ukoliko se za sintezu vlakana koristi katalitički postupak, bez obzira na oblik vlakna, katalitička nanočestica se uglavnom nalazi u sredini vlakna, kao što se vidi na snimku

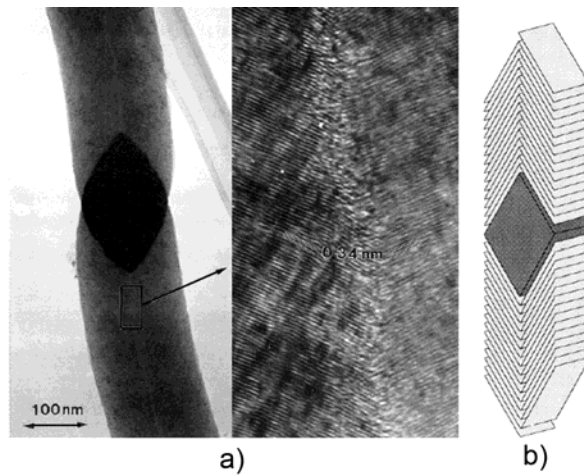
dobijenom primenom transmissive elektronske mikroskopije – TEM i transmissive elektronske mikroskopije visoke rezolucije – TEM-VR (slika 2.8a) [12, 13].



Slika 2.8. a) TEM i TEM-VR snimak ravnog ugljeničnog nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama i b) šematski prikaz; c) TEM snimak spiralnog ugljeničnog nanovlakna sa horizontalno naslaganim grafenskim pločama i d) šematski prikaz [12, 13]

2.3.2. Šuplja i ispunjena ugljenična nanovlakna sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti

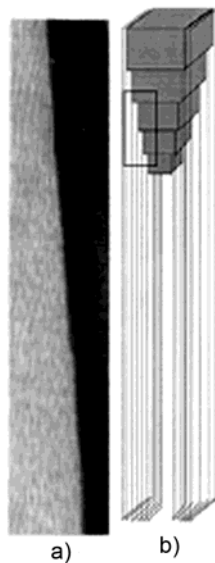
Ugljenična nanovlakna sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti sastoje se od grafenskih ploča koje su međusobno paralelne i postavljene pod određenim uglom ($0-90^\circ$) u odnosu na smer ose vlakna. Prisustvo vodonika je takođe neophodno radi stabilizacije strukture. Ova vrsta ugljeničnog nanovlakna može biti šuplja (slika 2.7e) [14] ili ispunjena u sredini (slika 2.7f i 2.9) [13]. Trenutno, postoje izvesna neslaganja vezana za oblik ove vrste nanovlakana [10]. Neke studije [15, 16] ukazuju na postojanje ugljeničnih nanovlakana sa potpuno ravnim grafenskim pločama koje prate oblik katalitičke čestice (slika 2.7e i 2.7f), dok se po drugim autorima [17, 18] nanovlakno formira od grafenskih kupa koje mogu biti i zarubljene, pri čemu nastaje šuplje nanovlakno čija je unutrašnjost cilindričnog oblika.



Slika 2.9. a) TEM i TEM-VR snimak ispunjenog ugljeničnog nanovlakna sa grafenskim pločama naslaganim u obliku riblje kosti i b) šematski prikaz [13]

2.3.3. Trakasta ugljenična nanovlakna

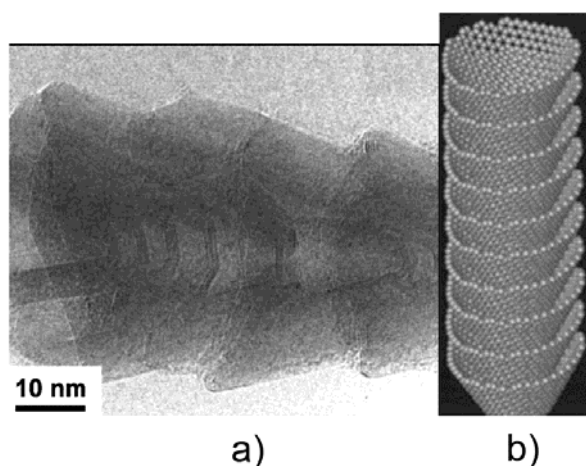
Trakasta ugljenična nanovlakna (slika 2.10) sastoje se od ravnih, neuvijenjenih grafenskih ploča koje su paralelne sa osom vlakna. Ova vrsta ugljeničnih nanovlakana je šuplja u unutrašnjosti. Većina autora je saglasna da se katalitička nanočestica nalazi u sredini vlakna, međutim neki tvrde da su grafenske ploče u potpunosti paralelne sa osom vlakna [13], dok drugi ukazuju na njihov nagnut položaj u odnosu na osu vlakna [19].



Slika 2.10. a) TEM snimak trakastog ugljeničnog nanovlakna i b) šematski prikaz [19]

2.3.4. Ugljenična nanovlakna sa konusno uvijenom grafenskom pločom

Ovaj tip ugljeničnog nanovlakna sastoji se od jedne grafenske ploče koja je konusno uvijena duž ose vlakna. Na ovaj način dobija se jedna spiralna vlaknasta struktura, odnosno struktura sa zarubljenim kupama duž ose vlakna i širokom šupljinom u unutrašnjosti. Za sintezu ove vrste nanovlakana metodom hemijske depozicije iz gasne faze, može se kao katalitička nanočestica koristiti Pd [20] ili Fe [21] (slika 2.11).



Slika 2.11. a) TEM snimak ugljeničnog nanovlakna sa konusno uvijenom grafenskom pločom i b) šematski prikaz [21]

2.4. UGLJENIČNE NANOCEVI

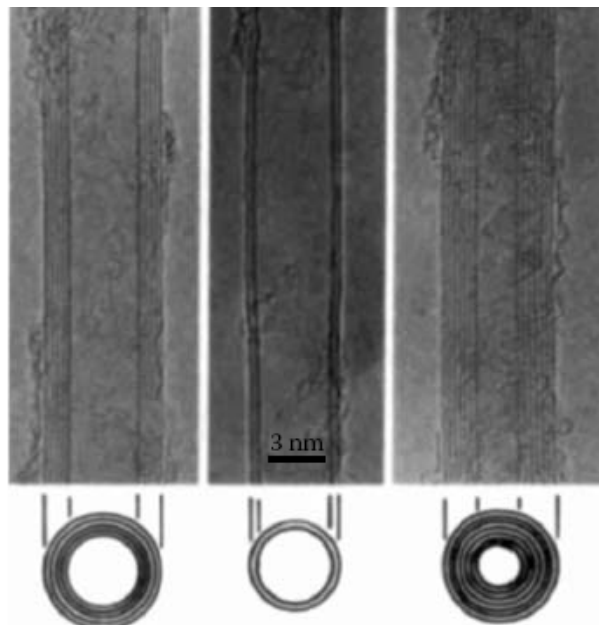
2.4.1. Istorija nastanka ugljeničnih nanocevi

Istorija izučavanja *ugljeničnih nanocevi (UNC)* počela je 1952. godine kada su dva ruska naučnika, Radushkevich i Lukyanovich, objavljivanjem mikroskopskog snimka u jednom naučnom časopisu na ruskom jeziku ukazali na postojanje ugljeničnih nanocevi. Ovo otkriće tada niko nije zapazio, ili nije bio zainteresovan za UNC koje su otkrili ruski naučnici (slika 2.12) [22].



Slika 2.12. TEM snimak ugljeničnih nanocevi [22]

Do prave eksplozije interesovanja za ugljenične nanocevi je došlo kada ih je 40 godina kasnije, 1991. godine, ponovo "otkrio" Japanac S. Iijima koristeći transmisioni elektronski mikroskop visoke rezolucije – TEM-VR [23]. Eksperimentalna istraživanja koja je sproveo Iijima ukazala su na postojanje višeslojnih ugljeničnih nanocevi – VSUNC (slika 2.13) [23]. Dve godine nakon ovog otkrića, Iijima sa saradnicima [24] i Bethune sa saradnicima [25] su nezavisno jedni od drugih otkrili jednoslojne ugljenične nanocevi – JSUNC.



Slika 2.13. TEM snimci višeslojnih ugljeničnih nanocevi [23]

Iako se otkriće ugljeničnih nanocevi zvanično pripisuje Iijima-i, pretpostavlja se da ih je 30 godina ranije uočio i Bacon, koji je 1956. godine započeo ispitivanje karakteristika ugljeničnih vlakana. Bacon je proučavao topljenje grafita na visokim temperaturama i pritiscima, i pri tome, verovatno, otkrio ugljenične nanocevi u uzorcima. U radu koji je objavio 1960. godine ukazao je na prisustvo nanostruktura pod nazivom *carbon nanowhiskers* na SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija) snimcima svojih uzoraka [26]. Ugljenične nanocevi je 1970. godine sintetisao i Endo u postupku proizvodnje ugljeničnih nanovlakana pirolizom benzena i ferocena na temperaturi od 1000 °C [27]. Endo je otkrio šuplja ugljenična nanovlakna sa česticom katalizatora na kraju. Kasnije je otkriveno da je čestica katalizatora bila čestica gvožđe-oksida koji se i danas koristi kao katalizator za proizvodnju ugljeničnih nanocevi.

Iako su ugljenične nanocevi otkrivene još pre četiri decenije, njihovo istraživanje započinje tek nakon otkrića molekula C₆₀ i razvoja teorijskih studija o drugim fullerenskim strukturama. U današnje vreme ugljenične nanocevi predstavljaju jednu od vodećih oblasti nanotehnologije kako zbog svojih jedinstvenih karakteristika, tako i zbog mogućnosti primene u različitim oblastima.

2.4.2. Tipovi i struktura ugljeničnih nanocevi

Iijima je prvi ustanovio da se ugljenične nanocevi sastoje od koncentrično uvijenih grafenskih ploča, pri čemu postoji veliki broj mogućih stereoizomera u zavisnosti od prostornog rasporeda ugljenikovih atoma u molekulu. Takođe, otkrio je i višeslojne ugljenične nanocevi – VSUNC koje imaju od 2-20 grafenskih ploča u sastavu svog zida. U svojoj kasnijoj publikaciji 1993. godine potvrdio je postojanje jednoslojnih ugljeničnih nanocevi – JSUNC i objasnio njihovu strukturu [24].

Jednoslojne ugljenične nanocevi

Jednoslojne ugljenične nanocevi – JSUNC predstavljaju cilindrične strukture koje se sastoje od samo jedne uvijene grafenske ploče čiji način uvijanja određuje i osnovne karakteristike nastale nanocevi.

Da bi se opisale osnovne karakteristike nanocevi, uvodi se vektorska veličina, \vec{C}_h koja se naziva hiralni vektor (slika 2.14). Ovaj vektor povezuje dva ugljenikova atoma na planarnoj grafenskoj ploči i definiše se na sledeći način:

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2 \quad (2.1)$$

gde su n i m celi brojevi, dok \vec{a}_1 i \vec{a}_2 predstavljaju vektore jediničnih ćelija dvodimenzionalne rešetke koju čini grafenska ploča. Pravac prostiranja ose nanocevi je normalan na pravac prostiranja hiralnog vektora [28].

Obim nanocevi jednak je dužini hiralnog vektora, \vec{C}_h i može se izraziti na sledeći način:

$$c = |\vec{C}_h| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (2.2)$$

gde je a dužina vektora jediničnih ćelija (\vec{a}_1 i \vec{a}_2). Veličina a je povezana sa dužinom C-C veze (a_{c-c}) sledećom relacijom:

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{c-c}\sqrt{3} \quad (2.3)$$

Na osnovu obima nanocevi, c može se izračunati njen prečnik prema sledećoj relaciji:

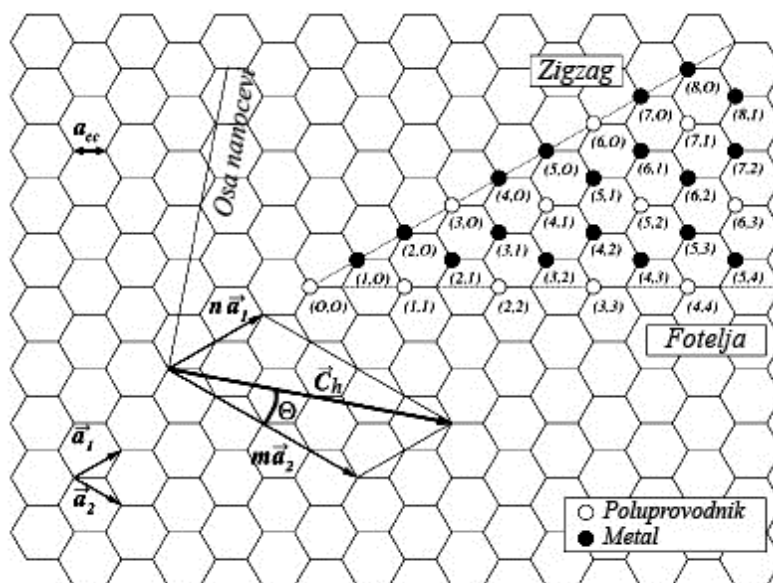
$$D = c / \pi \quad (2.4)$$

Vrednost hiralnog ugla, Θ definiše se preko celih brojeva n i m :

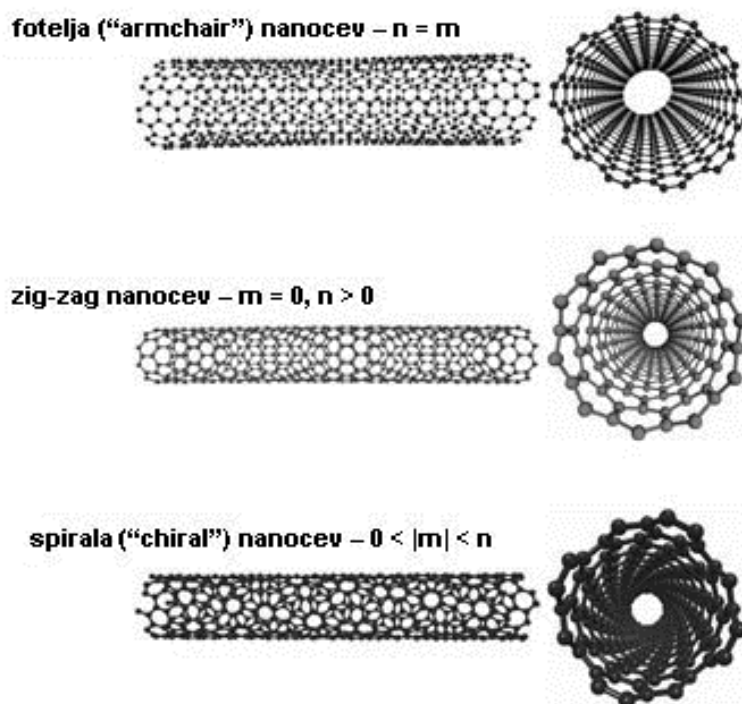
$$\Theta = \tan^{-1}\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right) \quad (2.5)$$

U zavisnosti od vrednosti hiralnog ugla, ugljenične nanocevi mogu se podeliti u tri grupe:

- **fotelja** (eng. armchair) – $n = m$, $\Theta = 30^\circ$;
- **zig-zag** – $m = 0$, $n > 0$, $\Theta = 0$;
- **spirala** (eng. chiral) – $0 < |m| < n$, $0 < \Theta < 30^\circ$ (slika 2.15).



Slika 2.14. Hiralni vektor \vec{C}_h i hiralni ugao Θ definisani na primeru (2, 4) nanocevi [28]



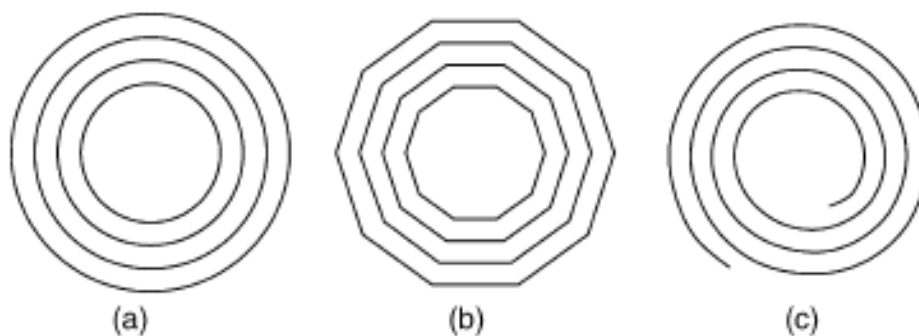
Slika 2.15. Tipovi jednoslojnih ugljeničnih nanocevi definisanih preko celih brojeva n i m [28]

Vrednost (n, m) definiše hiralnost nanocevi, pa samim tim i njene optičke, mehaničke i električne osobine.

Višeslojne ugljenične nanocevi

Višeslojne ugljenične nanocevi – VSUNC su cilindrične ugljenične strukture koje se sastoje od više slojeva uvijenih grafenskih ploča. Njihov prečnik i dužina razlikuju se u odnosu na jednoslojne ugljenične nanocevi, pa samim tim imaju i drugačije osobine.

Struktura višeslojnih ugljeničnih nanocevi može se objasniti pomoću različitih modela koji su u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima, odnosno odgovarajućim TEM snimcima dobijenih uzoraka. Model *ruske lutke* (eng. Russian dolls) opisuje višeslojne nanocevi koje se sastoje od grafenskih ploča uvijenih tako da formiraju koncentrične cilindre, dok je u modelu *pergament* (eng. Parchment) samo jedna grafenska ploča cilindrično uvijena [2]. U literaturi je zabeležena i sinteza VSUNC čija struktura odgovara modelu grafenskih ploča uvijenih tako da formiraju koncentrične mnogouglove (slika 2.16) [29].



Slika 2.16. Modeli VSUNC: a) model *ruske lutke*; b) koncentrični mnogouglovi dobijeni uvijanjem grafenskih ploča; c) model *pergament* [2, 29]

Rastojanje između dva susedna grafenska sloja (ploče) u višeslojnoj ugljeničnoj nanocevi kreće se od 0,344 nm [23, 30, 31] do 0,36 nm [32, 33]. Ove vrednosti ukazuju na moguću zavisnost rastojanja između dva susedna grafenska sloja od prečnika nanocevi. Neki autori predlažu sledeću relaciju koja povezuje ove dve veličine, a koja je u saglasnosti sa dobijenim TEM rezultatima [34]:

$$d = 0,344 + 0,1 \exp\left(-\frac{R}{2}\right) \quad (2.6)$$

gde je R unutrašnji prečnik nanocevi.

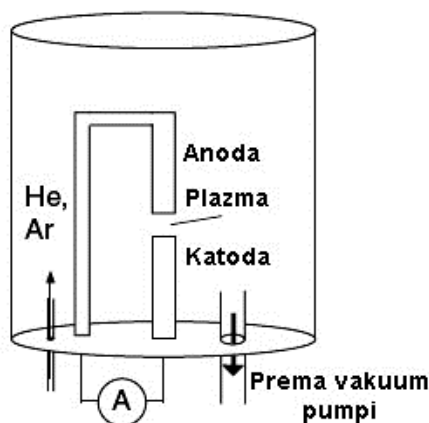
2.5. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI

U poslednje dve decenije sve intenzivnija primena ugljeničnih nanocevi postavlja zahtev za razvojem novih metoda za njihovu sintezu u velikim količinama i bez defekata strukture.

Višeslojne ugljenične nanocevi otkrio je Iijima u čađi koja je sintetisana metodom električnog luka [23]. Ova metoda se i mnogo ranije primenjivala za proizvodnju nanovlakana i fulerena. Dve godine nakon ovog otkrića, jednoslojne ugljenične nanocevi sintetisane su istom metodom, samo u prisustvu metalnog katalizatora. Značajan napredak u sintezi ovih ugljeničnih struktura bila je sinteza snopa ravnih ugljeničnih nanocevi malog prečnika metodom laserskog isparavanja od strane Smalley-a i saradnika [35]. Yacaman i saradnici [36] su prvi zabeležili rast nanocevi na odgovarajućem katalizatoru metodom hemijske depozicije iz gasne faze.

2.5.1. Sinteza UNC metodom električnog luka

Metoda električnog luka je bila prva korišćena metoda za sintezu jednoslojnih i višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Zasniva se na primeni jednosmerne struje jačine 50-100 A koja pri naponu od 20 V stvara električni luk između dve grafitne elektrode. Električni luk obezbeđuje visoku temperaturu ($>3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) koja je neophodna za isparavanje grafita. Reakcija sinteze nanocevi se odigrava u atmosferi inertnog gasa, He ili Ar na pritisku od 1300-13000 Pa (slika 2.17).



Slika 2.17. Šema komore za sintezu UNC metodom električnog luka [25]

Iijima je 1991. godine sintetisao novi tip ugljeničnih struktura oblika cilindra metodom električnog luka koja je bila slična metodi koja se koristila za sintezu fulerena [23]. Sintetisane UNC imale su prečnik od 4-30 nm i dužinu do $1\text{ }\mu\text{m}$ i bile su formirane na kraju negativne ugljenične elektrode depozicijom prethodno isparenog ugljenika u električnom luku. Transmissionom elektronskom mikroskopijom potvrđeno je da se svaka cilindrična ugljenična struktura sastojala od koaksijalnih cevi koje predstavljaju uvijene grafenske ploče. Broj cevi unutar jedne strukture kretao se od 2-50. Kasnije su ovakve strukture nazvane višeslojne ugljenične nanocevi – VSUNC.

Dve godine nakon ovog otkrića, Iijima i Ichihashi [24] i Bethune i saradnici [25] su skoro istovremeno sintetisali jednoslojne ugljenične nanocevi metodom električnog luka u prisustvu katalizatora. Iijima je za sintezu koristio komoru napunjenu smešom metana (1300 Pa) i argona (5300 Pa), a na jednoj od dve ugljenične elektrode (katodi) se nalazio komad gvožđa. Električni luk bio je generisan propuštanjem jednosmerne struje jačine 200 A i pri naponu od 20 V između elektroda. Prisustvo tri komponente u sistemu, metana, argona i gvožđa bilo je presudno za formiranje jednoslojnih ugljeničnih nanocevi – JSUNC.

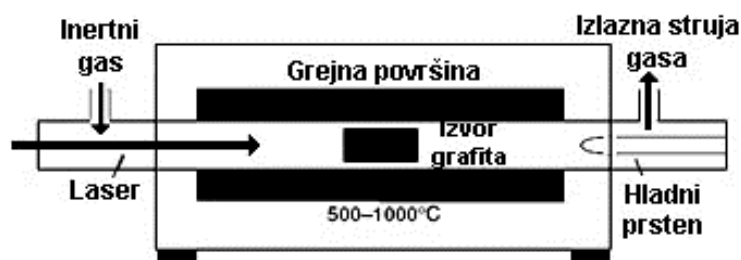
Bethune i saradnici [25] za sintezu JSUNC metodom električnog luka koristili su anodu sa udubljenjem u kojem se nalazio prah jednog čistog metala (Fe, Ni ili Co) i grafita. Elektrode su bile smeštene u komori napunjenoj helijumom (13000-67000 Pa), a električni luk generisao se propuštanjem jednosmerne struje jačine 95-105 A. TEM analiza pokazala je da su samo nanocevi sintetisane u prisustvu kobalta kao katalizatora bile jednoslojne, pri čemu je prečnik dobijenih nanocevi iznosio $1,2 \pm 0,1$ nm.

JSUNC u većim količinama su sintetisali Journet i saradnici [37] metodom električnog luka između dve grafitne elektrode smeštene u reaktoru u atmosferi helijuma (66000 Pa). U udubljenju anode se nalazila smeša metalnog katalizatora (Fe, Ni ili Co) i grafita.

Postoji nekoliko različitih katalizatora koji se mogu koristiti za sintezu JSUNC, kao što je npr. smeša Y i Ni koja daje prinos nanocevi i do 90% [37]. Nanocevi sintetisane metodom električnog luka zahtevaju opsežno prečišćavanje pre upotrebe.

2.5.2. Sinteza UNC metodom laserskog isparavanja

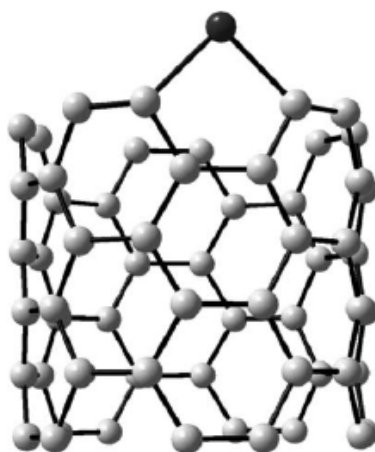
Metoda laserskog isparavanja za sintezu jednoslojnih ugljeničnih nanocevi zasniva se na primeni lasera, kao i grafitnog izvora i katalizatora (Co, Ni) koji se nalaze u kvarcnoj cevi na temperaturi od 1200 °C i u atmosferi inertnog gasa, Ar ili He na pritisku od oko 67000 Pa (slika 2.18). Metalne nanočestice katalizuju rast nanocevi, pri čemu u reakciji nastaje i niz sporednih produkata. Prinos nanocevi kreće se od 20-80 mas%, dok su sporedni proizvodi sinteze amorfni ugljenik, *bucky onions* (koncentrične fullerenske lopte koje okružuju metalne čestice katalizatora) i molekuli fulerena (C_{60} , C_{70} , itd.).



Slika 2.18. Šema sistema za sintezu UNC metodom laserskog isparavanja [35]

Smalley i saradnici su 1996. godine sintetisali jednoslojne nanocevi sa visokim prinosom (>70%) metodom laserskog isparavanja grafitnih šipki na temperaturi od 1200 °C i u prisustvu malih količina Ni i Co kao katalizatora [35]. Rezultati TEM analize pokazali su da su sintetisane

nanocevi bile približno jednakih prečnika i da su formirale snopove prečnika od 5-20 nm. Predložen je tzv. *scooter* mehanizam rasta nanocevi (slika 2.19) po kome se pojedinačni atom Ni ili Co hemisorbuje na otvorenom kraju nanocevi. Metalni atom kruži duž otvorenog kraja nanocevi, pri čemu adsorbuje atome ugljenika koji potom formiraju ravni grafena. Nanocev raste sve do nakupljanja velikog broja čestica katalizatora na njenom vrhu. Ovako nastali agregati čestica katalizatora otkidaju se ili ostaju prekriveni viškom ugljenika koji dovodi do njihove deaktivacije, pa se stoga nanocev može zatvoriti fullerenskom strukturom ili česticom katalizatora.



Slika 2.19. Šematski prikaz *scooter* mehanizma rasta jednoslojne nanocevi [35]

Sličnosti metode električnog luka i laserskog isparavanja ogledaju se u primeni metal-impregnisane elektrode za sintezu JSUNC, dok se za sintezu VSUNC i fulerena koristi čista grafitna elektroda. Prednost ovih metoda predstavlja visok prinos JSUNC (>70%), dok se nedostaci ogledaju u visokoj temperaturi sinteze, kao i u neadekvatnom proizvodu koji čine veoma zamršene nanocevi koje se teško prečišćavaju, pa je samim tim otežana i njihova primena.

2.5.3. Termičke metode sinteze UNC

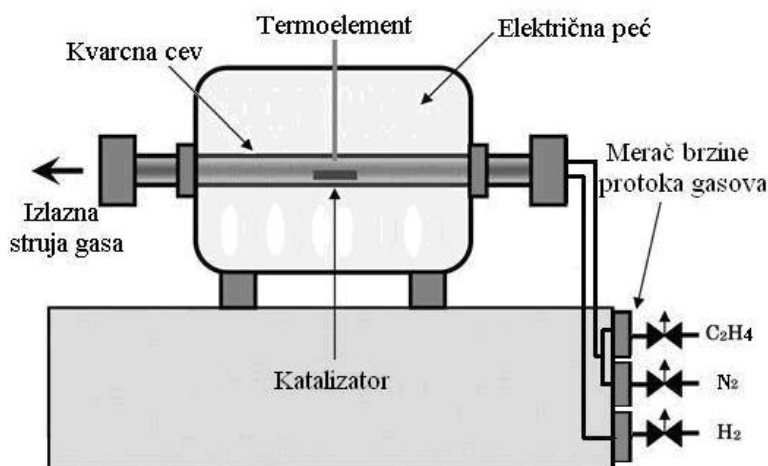
Termičke metode sinteze ugljeničnih nanocevi razlikuju se od metoda električnog luka i laserskog isparavanja jer se sinteza odvija na aktivnim katalitičkim vrstama, odnosno metalnim česticama Fe, Ni i Co i na temperaturama koje ne prelaze 1200 °C. U termičke metode sinteze spadaju:

- ❖ **metoda hemijske depozicije iz gasne faze – HDGF** (eng. chemical vapor deposition method – CVD method);

- ❖ *metoda sinteze sa ugljen-monoksidom pod visokim pritiskom* (eng. high-pressure carbon monoxide synthesis – HiPco method);
- ❖ *sinteza u plamenu* (eng. flame synthesis).

Sinteza UNC metodom hemijske depozicije iz gasne faze – HDGF metoda

Ugljenični nanofilamenti se još od 60-tih godina prošlog veka proizvode metodom termičke (hemijske) depozicije iz gasne faze, odnosno iz odgovarajućeg izvora ugljenika u prisustvu katalizatora [11, 38]. HDGF metoda je od tada znatno unapređena i optimizovana, tako da danas omogućava sintezu UNC visoke čistoće i u većim količinama u odnosu na druge metode sinteze. Zasniva se na protoku odgovarajućeg gasa (izvora ugljenika) kroz cevni reaktor u kojem se nalazi katalizator na temperaturi od 550-1200 °C. Gas reaguje sa metalnim nanočesticama katalizatora na kojima potom započinje rast nanocevi (slika 2.20).



Slika 2.20. Šema sistema za sintezu UNC HDGF metodom [38]

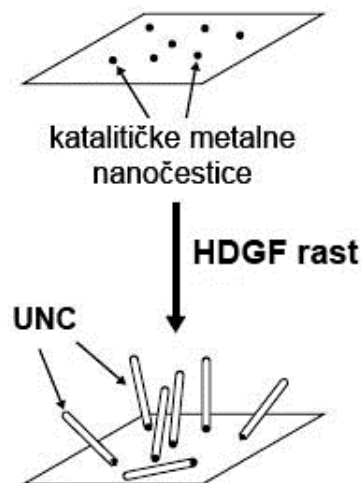
Oblik i veličina katalitičkih nanočestica, kao i njihova interakcija sa ostalim komponentama sistema (nosač katalizatora, izvor ugljenika) imaju ključnu ulogu u sintezi UNC. Opšte je prihvaćeno da u HDGF metodi aktivna nanočestica metala treba da katalizuje disocijaciju molekula izvora ugljenika, kao i da omogući difuziju nastalih ugljeničnih intermedijera [39]. Metali kao što su Fe, Ni i Co su najčešće korišćeni katalizatori za rast UNC metodom hemijske depozicije iz gasne faze. Međutim, tokom više od dve decenije proučavanja rasta nanocevi, i mnogi drugi elementi su se pokazali aktivnim. Rast višeslojnih nanocevi zabeležen je na nanočesticama Pd, Pt, Au, Mn, W, Ti, Mg, K, Cs, itd., dok su se jednoslojne dobijale na nekim metalima (Pd, Pt, Ru, Mn, Cr, Mo, Cu, Ag), kao i elementima iz familije ugljenika (Si, Ge, Sn, Pb) [40]. Pored monometalnih, bimetalni

katalizatori na bazi Fe, Ni i Co takođe su često korišćeni u reakciji sinteze UNC i uglavnom su pokazali bolju aktivnost u odnosu na monometalne katalizatore [41]. Iako je veliki broj elemenata testiran kao aktivna faza katalizatora za sintezu nanocevi, i dalje se u literaturi nameće pitanje odgovarajućih fizičkih i hemijskih osobina koje treba da poseduje aktivni metal da bi mogao da katališe rast nanocevi. Agregatno stanje katalitičke nanočestice (čvrsto ili tečno) na temperaturi sinteze je takođe od izuzetnog značaja jer utiče na rastvorljivost ugljenika, kao i njegovu brzinu difuzije unutar same čestice.

U reakciji sinteze nanocevi HDGF metodom koriste se dve vrste katalizatora:

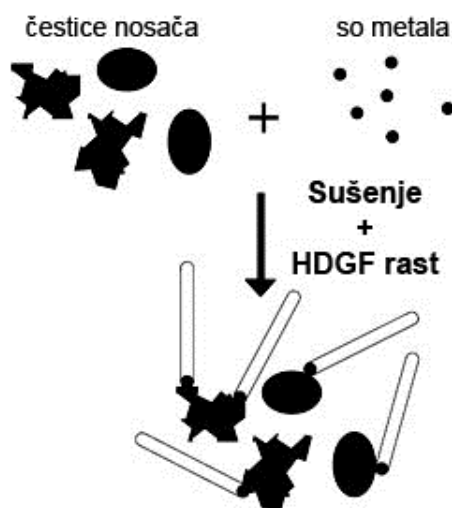
- **katalizator tipa metal/tanak sloj nosača;**
- **katalizator tipa metal/nosač.**

Katalizator tipa metal/tanak sloj nosača sastoji se od tankog sloja supstrata na kojem se nalaze katalitičke nanočestice metala (Fe, Co, Ni) na kojima u prisustvu odgovarajućeg izvora ugljenika dolazi do nukleacije nanocevi. Iz svake individualne nanočestice katalizatora raste po jedna nanocev (slika 2.21). Ovakav tip katalizatora može da se pripremi na više načina, na primer, depozicijom tankog filma metala na supstrat termičkim isparavanjem pod visokim vakuumom, ili potapanjem supstrata u rastvor soli metala i sušenjem ovako formiranog katalizatora.



Slika 2.21. Šematski prikaz rasta UNC na česticama katalizatora tipa metal/tanak sloj nosača

Katalizator tipa metal/nosač dizajniran je 1990. godine kako bi se povećao prinos ugljeničnih nanocevi sintetisanih metodom hemijske depozicije iz gasne faze. Poželjno je da specifična površina ovakvih katalizatora bude što veća kako bi se ostvario i veći prinos nanocevi. Katalizator tipa metal/nosač najčešće se priprema metodom vlažne impregnacije, odnosno kvašenjem nosača (SiO_2 , Al_2O_3 [42], zeoliti [43], MgO [44]) rastvorom metalne soli (slika 2.22).



Slika 2.22. Šematski prikaz rasta UNC na česticama katalizatora tipa metal/nosač [42]

Li i saradnici [45] su 1996. godine sintetisali ravne ugljenične nanocevi u velikim količinama HDGF metodom u prisustvu Fe/SiO₂ kao katalizatora. Ugljenične nanocevi sintetisane su u struji smeše acetilena i azota. Rezultati SEM analize potvrdili su prisustvo VSUNC dužine između 50 i 100 μm i spoljašnjeg prečnika oko 30 nm.

Ovom metodom mogu se sintetisati JSUNC prečnika od 0,4-5 nm, a u zavisnosti od uslova sinteze, izvora ugljenika i primenjenog katalizatora, može se postići prinos nanocevi i do 99 mas%.

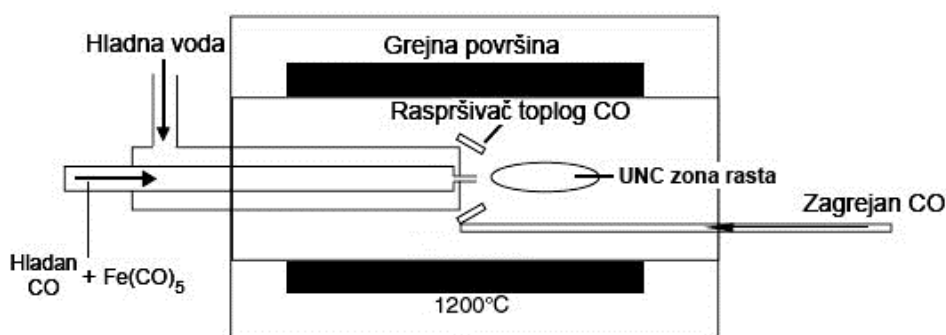
Prva sinteza UNC metodom HDGF je izvedena u prisustvu ugljen-monoksida kao izvora ugljenika [46]. Od tada, metan [47, 48], etilen [49], acetilen [50], etanol, metanol [43], benzen [51], kao i drugi izvori ugljenika uspešno se koriste za sintezu UNC na različitim temperaturama i u prisustvu različitih metalnih katalizatora. S obzirom da mehanizam rasta nanocevi još uvek nije u potpunosti razjašnjen, nijednom izvoru ugljenika se ne može dati prednost, već je osnova za izbor njegova reaktivnost u prisustvu datog katalizatora.

Na primer, metan je, u principu, manje reaktivan u odnosu na etilen i acetilen, a to je posledica poznate hemijske inertnosti metana [52]. UNC se u prisustvu etilena mogu sintetisati na temperaturama ispod 550 °C [53], a u prisustvu metana tek na temperaturi iznad 680 °C [54]. Pored toga, sadržaj kiseonika u izvoru ugljenika može uticati na kvalitet rasta nanocevi i njihov prinos. Neke metode sinteze, kao što je, na primer HiPco metoda [55] koriste CO kao izvor ugljenika, pri čemu se dobijaju visokokvalitetne nanocevi manjeg prečnika (0,7-1,5 nm) u odnosu na one dobijene u prisustvu nekog drugog ugljovodonika (1-5 nm). Prisustvo kiseonika u izvoru ugljenika može da smanji količinu formiranog nepoželjnog amorfno ugljenika. Etanol se pokazao kao veoma dobar izvor ugljenika za sintezu veoma dugih JSUNC [56], pri čemu se dobija i visok prinos nanocevi jer skoro svakoj nanočestici katalizatora odgovara po jedna sintetisana nanoccev.

Bez obzira na vrstu izvora ugljenika, reakcija sinteze UNC uglavnom se zasniva na upotrebi smeše odgovarajućeg izvora ugljenika sa nekim inertnim gasom, kao što je helijum, azot ili argon. Međutim, u poslednje vreme postoje naznake o upotrebi kiseonika ili vodene pare u smeši sa odgovarajućim izvorom ugljenika u cilju poboljšanja karakteristika sintetisanih nanocevi, pa samim tim i mogućnosti njihove jeftine i pouzdane proizvodnje [57].

Sinteza UNC sa ugljen-monoksidom pod visokim pritiskom – HiPco metoda

Metoda sinteze UNC sa ugljen-monoksidom pod visokim pritiskom (HiPco metoda) je jedna od novijih metoda koja se koristi uglavnom za sintezu većih količina JSUNC (slika 2.23) [58]. Iako usko povezana sa metodom hemijske depozicije iz gasne faze, HiPco metodi se u današnje vreme poklanja posebna pažnja s obzirom da se u poslednjih par godina koristi za dobijanje JSUNC visokog kvaliteta. Metalni katalizator formira se *"in situ"*, odnosno uvođenjem gvožđe-karbonila, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ili nikel-karbonila, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ u reaktor zajedno sa strujom CO pri temperaturi od 900-1100 °C i pritisku od 3000-5000 kPa. Sinteza nanocevi ovom metodom podrazumeva reakciju disproporcionisanja CO na metalnim nanočesticama katalizatora ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$). Prečnik ovako dobijenih nanocevi kreće se od 0,7-1,1 nm i zavisi od sastava katalizatora i pritiska CO u reaktoru [59].



Slika 2.23. Šema sistema za sintezu UNC HiPco metodom [58]

Sinteza UNC u plamenu

Sinteza UNC u plamenu je metoda kojom se još uvek ne mogu dobiti visokokvalitetne nanocevi, međutim postoji mogućnost da ova metoda postane izuzetno jeftin i jednostavan način za njihovu proizvodnju. Ovu metodu prvi su primenili Vander Wal i saradnici i sintetisali JSUNC u plamenu gasa koji sadrži 10% etilena, odnosno acetilena i u prisustvu čestica Fe, odnosno Co [48].

2.5.4. Sinteza UNC metodom depozicije iz gasne faze pomoću plazme

Depozicija iz gasne faze pomoću plazme (*eng.* plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD method) je metoda koja se koristi za sintezu kako JSUNC, tako i VSUNC. Kao izvor ugljenika za sintezu nanocevi ovom metodom koristi se CH₄, ili CO, koji se u prisustvu argonove plazme razlaže na reaktivne ugljenične vrste (C_xH_y) iz kojih započinje rast nanocevi.

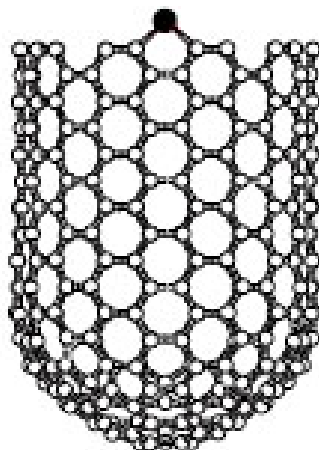
2.6. MEHANIZAM RASTA UGLJENIČNIH NANOCEVI METODOM ELEKTRIČNOG LUKA I LASERSKOG ISPARAVANJA

Poznavanje mehanizma rasta nanocevi je od izuzetnog značaja, kako zbog razvoja procesa njihove masovne proizvodnje, tako i zbog kontrole rasta koja bi omogućila dobijanje nanocevi tačno određene strukture i bez prisustva defekata.

2.6.1. Mehanizam rasta jednoslojnih ugljeničnih nanocevi

Kružni mehanizam rasta

Za sintezu jednoslojnih ugljeničnih nanocevi metodom električnog luka i laserskog isparavanja neophodno je prisustvo katalizatora, pri čemu se posebno naglašava njegova uloga u mehanizmu rasta nanocevi. Postoje razne pretpostavke o mehanizmu rasta JSUNC. Jedna od njih uzima u obzir metalne atome katalizatora koji kruže (*eng.* scoot) duž ivice otvorene nanocevi sprečavajući na ovaj način formiranje petouglova i njeno zatvaranje (slika 2.24).

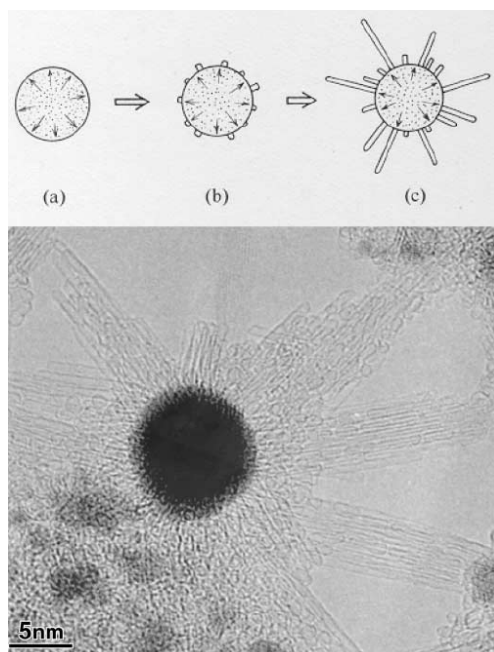


Slika 2.24. Šema jednoslojne ugljenične nanocevi sa metalnim atomom katalizatora hemisorbovanim na otvorenoj ivici cevi [35]

Atomi metala su vezani za ivicu otvorene nanocevi, ali ipak i vrlo mobilni na njoj. Na ovaj način oni posreduju u formiranju šestouglova koji se sastoje od C-atoma, pa samim tim učestvuju i u rastu nanocevi. Nakon izvesnog vremena, metalni atomi imaju tendenciju ka agregaciji i formiraju klastere čija se reaktivnost i mobilnost sve više smanjuje. Nakon što veličina formiranog metalnog klastera dostigne neku kritičnu vrednost, energija adsorpcije se toliko smanjuje da dolazi do otkidanja klastera sa otvorene ivice nanocevi. U odsustvu katalizatora, nanocev se zatvara. Ovakav mehanizam je saglasan sa eksperimentalnim rezultatima koji su pokazali da na vrhu ni jedne nanocevi nije pronađena metalna čestica [35].

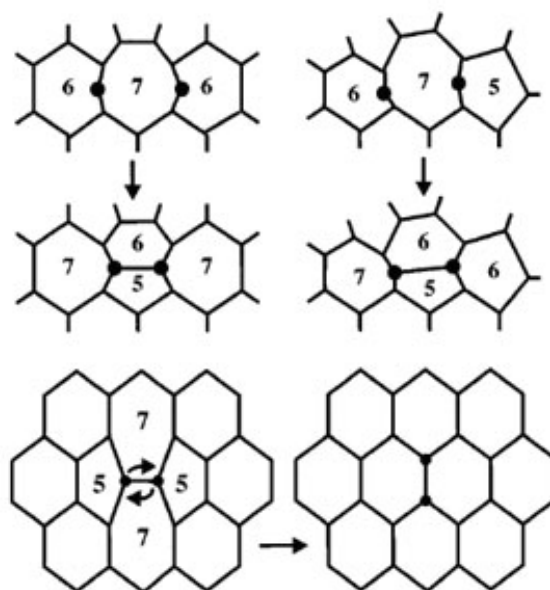
Bazni mehanizam rasta

Drugi pretpostavljeni mehanizam rasta jednoslojnih ugljeničnih nanocevi metodom električnog luka i laserskog isparavanja je katalitički bazni rast (*eng. catalyst-assisted base (root) growth*). Naime, eksperimenti katalitičkog rasta JSUNC ovim metodama, kao i TEM analiza dobijenih uzoraka ukazali su na postojanje nanočestica koje predstavljaju smešu ugljenika i metalnih atoma. Rast nanocevi baznim mehanizmom podrazumeva migraciju atoma ugljenika na površinu nanočestica gde se formiraju ispupčenja nanodimenzija koja katalizuju nukleaciju veoma uskih nanocevi, dok veća ispupčenja prouzrokuju nastanak grafitne ploče koja zaustavlja rast cevi [61]. Prema tome, JSUNC koegzistiraju sa katalitičkom nanočesticom iz koje izrastaju, pri čemu je prečnik nanočestice veći u odnosu na prečnik nastale nanocevi (slika 2.25) [62].



Slika 2.25. Pretpostavljeni proces rasta JSUNC iz katalitičke nanočestice: a) migracija ugljenika na površinu nanočestice; b) nukleacija JSUNC i c) TEM snimak JSUNC [62]

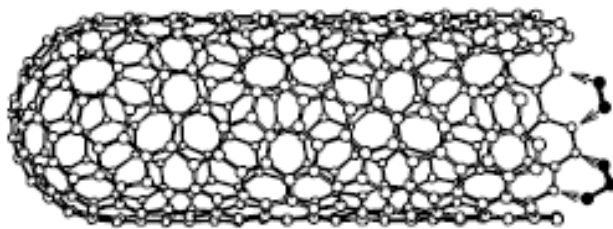
Prema modelu baznog mehanizma rasta JSUNC atomi ugljenika koji migriraju na površinu katalitičke nanočestice formiraju šestouglove koji se potom ugrađuju u strukturu cevi. U osnovi nanocevi nalaze se defekti strukture u vidu sedmouglova koji su nastali kao posledica formiranja ispupčenja na katalitičkoj nanočestici. Ugradnja novih šestouglova u osnovu nanocevi podrazumeva niz procesa koji započinju formiranjem veze (*eng. handle*) između dva novougrađena C-atoma sedmougla. Proračunima je pokazano da je energija jedne veze minimalna na mestu najveće zakrivljenosti nanostrukture, čime se objašnjava njeno formiranje u osnovi nanocevi gde se nalaze sedmouglovi [62]. Nastala veza se raskida što dovodi do formiranja dodatnih šestouglova i rasta nanocevi (slika 2.26).



Slika 2.26. Formiranje dodatnih šestouglova u osnovi JSUNC preko veze između dva novougrađena C-atoma sedmougla [62]

2.6.2. Mehanizam rasta višeslojnih ugljeničnih nanocevi

Višeslojne ugljenične nanocevi – VSUNC mogu se sintetisati na temperaturama iznad 1200 °C metodom električnog luka i laserskog isparavanja bez prisustva katalizatora. Tokom rasta sve koaksijalno postavljene nanocevi u sastavu jedne cevi rastu istovremeno, što favorizuje tzv. rast nanocevi sa otvorenim vrhom (*eng.* open-ended growth) [63] (slika 2.27). Longitudinalni rast nanocevi zasniva se na adsorpciji malih karbonskih klastera (C_2 dimera i C_3 trimera) na otvorenom kraju nanocevi na kojem se nalaze raskinute kovalentne veze, odnosno ugljenikovi atomi koji sa atomima klastera mogu formirati kovalentne veze. Na ovaj način se u strukturu nanocevi uvode dodatni šestouglovi, što vodi kontinualnom rastu nanocevi. Uvođenje petouglova u strukturu nanocevi dovodi do izvesne zakrivljenosti pri vrhu što ima za posledicu zatvaranje nanocevi i završetak njenog rasta. Sedmouglovi koji se takođe mogu formirati u procesu adsorpcije i ugraditi u strukturu cevi dovode do promene njene veličine i orijentacije [62].



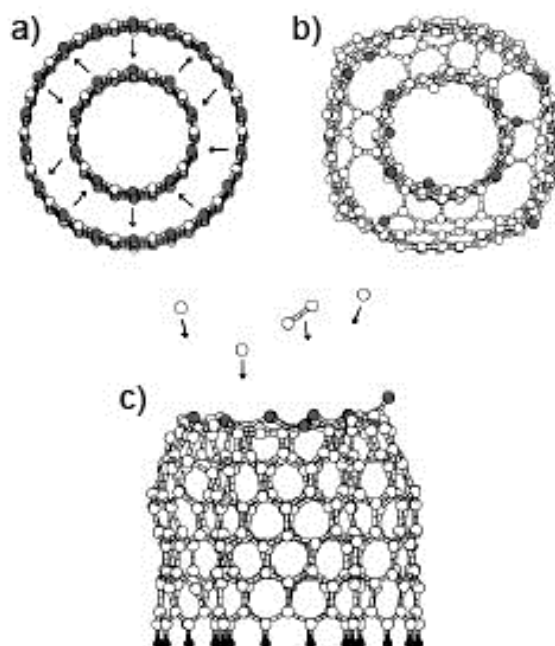
Slika 2.27. Mehaniizam rasta ugljenične nanocevi sa otvorenim vrhom adsorpcijom ugljeničnih klastera (C_2 dimera i C_3 trimera) [63]

Iako predloženi mehanizam rasta VSUNC ukazuje na njihov rast sa otvorenim vrhom, veliki broj raskinutih kovalentnih veza na vrhu cevi favorizuje njeno zatvaranje u određenoj fazi rasta. Jedan od predloženih mehanizama za stabilizaciju otvorene strukture npr. dvoslojne ugljenične nanocevi podrazumeva formiranje mostova koji nastaju ugradnjom dodatnih atoma ugljenika preko kojih se kovalentnim vezama povezuju unutrašnja i spoljašnja grafenska ploča nanocevi (slika 2.28).



Slika 2.28. Šematski prikaz otvorene strukture dvoslojne ugljenične nanocevi koja je stabilizovana mostovima formiranim između unutrašnje i spoljašnje grafenske ploče [63]

Nastanak kovalentnih mostova između dve koaksijalne grafenske ploče u nanocevi posledica je tzv. *lip-lip* interakcija, odnosno interakcija između atoma ugljenika jedne i druge grafenske ploče na otvorenom kraju rasta nanocevi. Naime, atomi ugljenika unutrašnjeg i spoljašnjeg zida nanocevi se kreću jedni prema drugima, formiraju kovalentne mostove i na ovaj način produžavaju stabilnost otvorene strukture nanocevi (slika 2.29). Ovo potvrđuje i studija o morfologiji i strukturalnoj stabilnosti rastućih ivica VSUNC [64].



Slika 2.29. a) Formiranje i b) stabilizacija otvorenog vrha dvoslojne ugljenične nanocevi *lip-lip* interakcijama; c) ugradnja pojedinačnih C-atoma i dimera u strukturu otvorenog rastućeg vrha nanocevi [63]

Modelom *lip-lip* interakcija objašnjen je stalni rast višeslojne nanocevi bez defekata strukture, a kao posledica sprečavanja formiranja petouglova koji bi ugradnjom u strukturu nanocevi doprineli njenom preranom zatvaranju.

2.7. MEHANIZAM I MODELI RASTA UGLJENIČNIH NANOCEVI METODOM HEMIJSKE DEPOZICIJE IZ GASNE FAZE

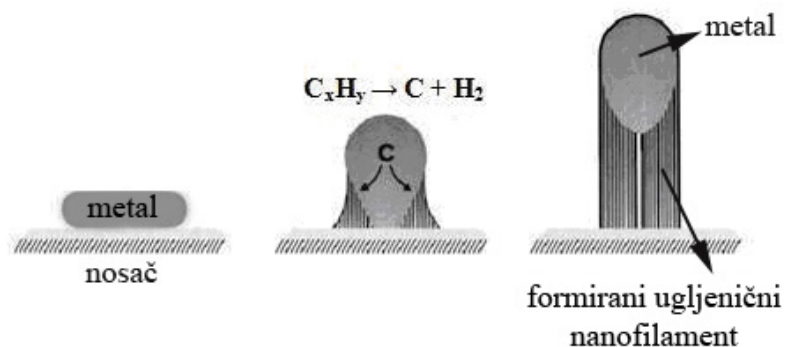
Od prve sinteze jednoslojnih i višeslojnih ugljeničnih nanocevi metodom katalitičke hemijske depozicije iz gasne faze, pa do danas je u literaturi predložen veliki broj mogućih mehanizama rasta, pri čemu se svi predloženi mehanizmi uglavnom slažu u sledećem [65]:

- *aktivna metalna nanočestica katalizatora i odgovarajući izvor ugljenika su ključni faktori u formiranju ugljeničnih nanocevi;*
- *prečnik nanocevi formiran na početku rasta se ne menja dalje tokom rasta;*
- *na pojedinačnoj nanočestici katalizatora obično se može formirati samo jedna nanocev jer je prečnik nanočestice približno jednak prečniku formirane nanocevi.*

2.7.1. Opšte prihvaćeni mehanizmi rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom na katalizatoru tipa metal/nosač

Iako danas u literaturi postoji veliki broj predloženih mehanizama rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom na katalizatoru tipa metal/nosač, postoje neki opšte prihvaćeni mehanizmi rasta koji su zajednički za većinu od njih.

Jedan od najčešće prihvaćenih mehanizama rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom predložen je još od strane Baker-a i saradnika [66] dvadesetak godina pre otkrića nanocevi. Ovaj mehanizam predložen je kako bi se objasnio rast punih filamentoznih oblika ugljenika metodom katalitičke dekompozicije izvora ugljenika, a kasnije je proširen i na šuplje strukture - cevi. Prema Baker-ovom mehanizmu, rast nanofilamenata je posledica hemisorpcije ugljovodonika iz gasne faze na površini metalne nanočestice i njegovog razlaganja na vodonik i ugljenik (disocijativna hemisorpcija). Ugljenik se odmah rastvara u metalnoj čestici, zatim kroz nju difunduje i konačno taloži na mestu dodira metalne čestice i nosača. Daljim umetanjem atoma ugljenika dolazi do rasta filameta sa metalnom česticom na njegovom vrhu, odnosno dolazi do izdizanja čestice katalizatora sa nosača (slika 2.30).



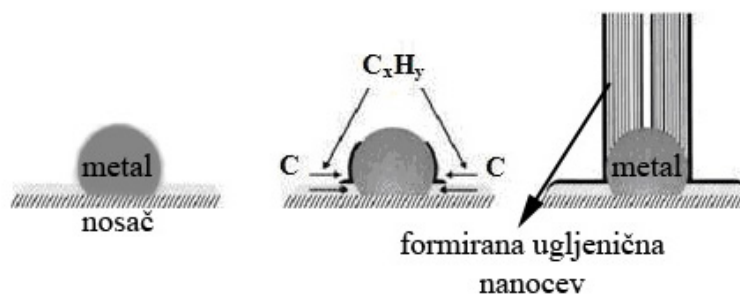
Slika 2.30. Mehanizam rasta ugljeničnog nanofilamenta difuzijom ugljenika kroz masu predložen od strane Baker-a i saradnika [66]

Reakcija dekompozicije ugljovodonika je egzoterman proces, što za posledicu ima temperaturni gradijent duž katalitičke nanočestice. S obzirom da rastvorljivost ugljenika u metalu zavisi od temperature, do njegove precipitacije dolazi u hladnijoj zoni metalne čestice. Proces rasta nanofilamenata odvija se sve dok ne dođe do deaktivacije katalizatora, odnosno "trovanja" katalitičke nanočestice ugljenikom koji se formira oko nje i na taj način sprečava njen kontakt sa gasnom fazom. U literaturi postoje i predloženi mehanizmi rasta koji nisu u saglasnosti sa Baker-

ovim mehanizmom po pitanju uzročnika difuzije ugljenika duž metalne nanočestice. Rostrup-Nielsen i saradnici [67] su predložili mehanizam po kome do difuzije ugljenika kroz metalnu nanočesticu dolazi usled postojanja koncentracionog gradijenta, a ne temperaturnog kako je to predložio Baker.

Mehanizam rasta ugljeničnih nanofilamenata koji su predložili Baker i saradnici zasniva se na tzv. **difuziji ugljenika kroz masu (eng. bulk carbon diffusion)** i proističe iz eksperimenata kinetike rasta ugljeničnih nanofilamenata iz acetilena (C_2H_2) na česticama Ni. Ovim eksperimentima je ustanovljeno da vrednost energije aktivacije za proces rasta filamenata iznosi 140 kJ/mol. Ova vrednost približno je jednaka vrednosti energije aktivacije za proces difuzije ugljenika kroz čvrst Ni (133 kJ/mol) [68]. Takođe, u drugim eksperimentima kinetike rasta filamenata ustanovljeno je da su vrednosti entalpije njihovog rasta slične vrednostima entalpije difuzije ugljenika [69], na osnovu čega je zaključeno da je u ovom mehanizmu rasta brzina difuzije ugljenika duž katalitičke nanočestice limitirajući faktor rasta nanofilamenata.

Drugi mehanizam rasta filamentoznih formi ugljenika predložili su Oberlin i saradnici [27]. Za razliku od prethodnog, Oberlin-ov model se zasniva na **površinskoj difuziji ugljenika (eng. surface carbon diffusion)** oko metalne nanočestice (slika 2.31).



Slika 2.31. Mehanizam rasta ugljenične nanocevi površinskom difuzijom ugljenika koji su predložili Oberlin i saradnici [27]

Atomi ugljenika nastali dekompozicijom izvora ugljenika difunduju preko površine katalitičke nanočestice usled čega dolazi do formiranja cevne strukture čiji prečnik odgovara prečniku čestice. U slučaju sinteze ugljeničnih filamenata nanodimenzija, formiranje cevne strukture favorizovano je u odnosu na formiranje strukture od naslaganih grafenskih ploča. Pojedinačna grafenska ploča poseduje veliki broj slobodnih veza kojima odgovaraju visoka energetska stanja, tako da se formiranjem cevne strukture, odnosno zatvaranjem grafenske ploče, ukupna energija sistema redukuje [69]. Prema Oberlin-ovom mehanizmu, proces rasta višeslojnih nanocevi je dvostepeni

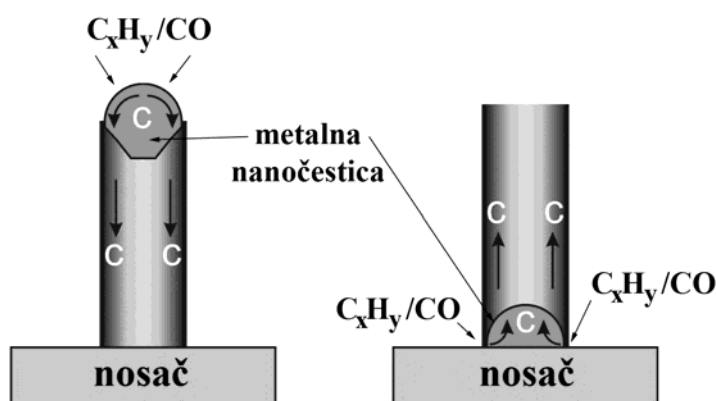
proces. U prvom stepenu formira se unutrašnja cev, dok se drugi stepen rasta sastoji od povećavanja debljine zida cevi pirolizom izvora ugljenika, pri čemu se grafenske ploče, odnosno slojevi ugljenika formiraju bočnim rastom prateći spoljašnju, kružnu površinu katalitičke nanočestice.

Mehanizam koji se bazira na minimizaciji površinske energije metalnih nanočestica predložili su Dai i saradnici [46]. Ugljenik nastao dekompozicijom izvora ugljenika doprinosi smanjenju površinske energije nanočestice formiranjem grafenske kape na njenoj površini, po kojoj je ovaj mehanizam rasta nanocevi nazvan *mehanizam grafenske kape (vid. yarmulke)*. Nakon formiranja grafenske kape rast ugljenične nanocevi odvija se daljom ugradnjom C-atoma između ivice cevi i katalitičke nanočestice.

2.7.2. Modeli rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom na katalizatoru tipa metal/nosač

U slučaju da se rast ugljeničnih nanocevi odvija na katalizatoru tipa metal/nosač, u literaturi postoje dva osnovna modela rasta koji se zasnivaju na različitoj jačini interakcije između metala i nosača katalizatora, a predložili su ih Baker [38] i Rodriguez [70]:

1. *vršni rast (eng. tip growth) i*
2. *bazni rast (eng. base growth) (slika 2.32).*



Slika 2.32. Modeli rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom na katalizatoru tipa metal/nosač: a) vršni rast; b) bazni rast

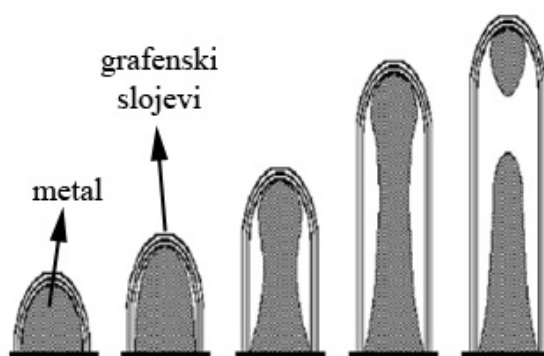
U poslednje vreme, u literaturi se predlaže i postojanje trećeg modela – *vršno-bazni model rasta* koji se dobija kombinacijom prethodna dva [71, 72].

Interakcija između metalne nanočestice i nosača katalizatora karakteriše se kontaktnim uglom na temperaturi sinteze, što je analogno hidrofobnim (slaba interakcija) i hidrofilnim (jaka interakcija) površinama. Na primer, između čestica Ni i SiO₂ postoji slaba interakcija na 700 °C, pa

je u ovom slučaju favorizovan vršni rast cevi [73], za razliku od Co, ili Fe, koji, s obzirom na jaku interakciju sa SiO_2 katališu bazni rast nanocevi [74].

Osnovna razlika između baznog i vršnog modela rasta ugljeničnih nanocevi zasniva se na položaju metalne nanočestice katalizatora. U slučaju slabe interakcije između metala i nosača, metalna čestica katalizatora prilikom rasta nanocevi ostaje na njenom vrhu (vršni rast). Bazni model rasta nanocevi karakteriše se metalnom česticom koja ostaje vezana za nosač, kao posledica jake inaterakcije metal-nosač. Vršni rast se smatra dominantnim modelom za rast VSUNC, dok se bazni rast pripisuje JSUNC-a [69]. Može se pretpostaviti da je rast nanocevi po jednom ili drugom modelu posledica različitog mehanizma rasta u inicijalnoj fazi, međutim, u literaturi i dalje ne postoji jedinstveno objašnjenje. Ono što je izvesno jeste da se inicijalna faza rasta sastoji od formiranja grafenske ploče između katalitičke nanočestice i nosača ili pak grafenske kape na površini katalitičke nanočestice. Verovatno je da se dalji rast odvija po istom mehanizmu bez obzira na model rasta, i to umetanjem C-atoma između katalitičke nanočestice i novoformirane nanocevi.

Vršno-bazni model rasta dobija se kombinacijom prethodna dva osnovna modela. Ugljenične nanocevi za koje je karakterističan ovaj model rasta sintetisane su HDGF metodom na visokoj temperaturi, usled čega se katalitička metalna nanočestica nalazi u agregatnom stanju bliskom tečnom (*eng.* liquid-like behavior) [75-78]. Pri ovome je veoma važan uticaj temperature, jer se obzirom na pokretljivost čestice, a saglasno Tamman-ovoj i Huttig-ovoj temperaturi, mogu očekivati različiti mehanizmi kretanja metalne čestice [79]. Tokom rasta nanocevi dolazi do izduživanja metalne kapljice i njenog cepanja na dva dela. Jedan deo kapljice ostaje vezan za površinu nosača katalizatora i katališe dalji rast nanocevi, dok je drugi deo pri vrhu nanocevi potpuno neaktivan zbog enkapsulacije grafenskim slojevima [71] (slika 2.33).



Slika 2.33. Šematski prikaz rasta ugljenične nanocevi prema vršno-baznom modelu rasta [80]

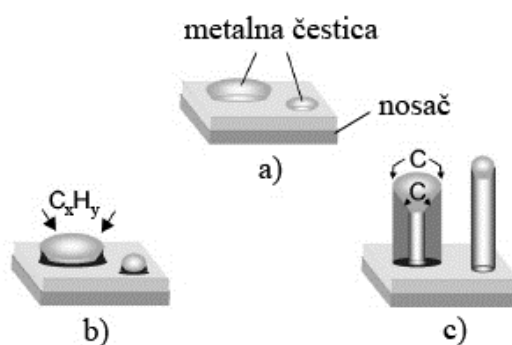
Gas-tečno-čvrsto model rasta ugljeničnih nanocevi

Od otkrića ugljeničnih nanocevi, u literaturi postoji veliki broj radova o načinima njihovog dobijanja, pa se može zapaziti i izuzetan napredak na tom polju. Međutim, mehanizam nastanka nanocevi i dalje je predmet polemike u naučnim krugovima. Danas se u literaturi nalaze brojni predloženi mehanizmi rasta ugljeničnih nanocevi, pri čemu se većina bazira na već pomenutom konceptu difuzije ugljenika kroz masu [69]. Osnovna ideja za nastanak mehanizma rasta nanocevi difuzijom kroz masu ustvari potiče iz tzv. *gas-tečno-čvrsto* – *GTČ modela* (*eng. vapor-liquid-solid* – *VLS model*) koji je uveden 1964. godine kako bi se objasnio mehanizam rasta nekih silikonskih struktura [81].

S obzirom na to da se većina danas predloženih mehanizama rasta nanocevi bazira na konceptu difuzije ugljenika kroz masu, odnosno GTČ modelu, u nastavku će biti prikazani osnovni principi ovog modela, kao i problemi vezani za njega.

Osnovni principi GTČ modela

Prilikom sinteze ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz gasne faze na katalizatoru tipa metal/nosač, C-atomi koji formiraju nanocev nastaju razlaganjem izvora ugljenika. Opšte je prihvaćeno da se metalna katalitička nanočestica nalazi u obliku klastera i da u ovom procesu ima dvostruku ulogu. Osim što katališe razlaganje izvora ugljenika, igra i ulogu rastvarača za adsorbovane C-atome pre i u toku rasta UNC [82]. Upravo za objašnjenje ove druge funkcije koristi se GTČ model [83-85], prema kome atomi ugljenika i metala formiraju tečnu metal-karbidnu česticu. Nakon što metalna čestica postane prezasićena ugljenikom, dolazi do izdvajanja čvrste faze u obliku nanocevi (slika 2.34).



Slika 2.34. GTČ model rasta ugljeničnih nanocevi difuzijom ugljenika kroz masu: a) katalizator; b) početak rasta nanocevi; c) fomirana nanocev – vršni model rasta

Seidel i saradnici [84] predložili su mehanizam rasta jednoslojnih nanocevi koji se zasniva na GTČ modelu. Rast nanocevi započinje iz malih grafitnih ostrva koja se formiraju na površini prezasićenog klastera. Pretpostavlja se da se veličina ovih ostrva povećava sa povećanjem broja C-atoma koji se talože na površini katalitičke nanočestice. U trenutku kada grafitno ostrvo prekrije polovinu metalnog klastera, ono se odvajaju od njegove površine formirajući jednoslojnu nanocев.

Nepravilnosti GTČ modela

U mehanizmu rasta ugljeničnih nanocevi difuzijom ugljenika kroz masu uočene su izvesne nepravilnosti. Prvo, nisu svi procesi dehidrogenacije ugljovodonika egzotermni. Za slučaj metana, ovaj proces je endoterman, a ipak eksperimentalni rezultati svedoče o rastu nanocevi i u njegovom prisustvu. S druge strane, malo je verovatno da duž toliko male metalne katalitičke čestice postoji temperaturni gradijent, s obzirom da ona poseduje visoku termičku provodljivost, tako da bi za prisustvo i izuzetno malog temperaturnog gradijenta bio potreban veliki protok toplote.

Takođe, jedno od pitanja koje se često postavlja jeste da li se katalitička nanočestica nalazi u tečnom ili čvrstom agregatnom stanju tokom rasta nanocevi i koji je stvarni sastav aktivne nanočestice. U slučaju da se reakcija sinteze nanocevi odvija u prisustvu katalizatora na bazi Fe, većina HDGF eksperimenata se izvodi na temperaturi koja je znatno niža od temperature topljenja Fe (1812 K na pritisku od 1 atm), kao i eutektičke tačke smeše Fe-C (1420 K na pritisku od 1 atm). Formiranje grafenskih ploča iz određenih kristalografskih ravni metalne nanočestice ukazuje da se ona nalazi u čvrstom agregatnom stanju. Takođe, o ovome svedoče i vrlo bliske vrednosti entalpije rasta nanocevi i entalpije difuzije ugljenika kroz metalnu nanočesticu. Međutim, katalitičke nanočestice ponašaju se tokom reakcije sinteze nanocevi potpuno drugačije u odnosu na njihov kompaktni (*eng.* bulk) oblik jer poseduju izuzetno veliku površinsku energiju i pokretljivost [69]. Takođe, kao što je već istaknuto, temperature koje se postižu u sintezi daleko su ispod temperatura topljenja metala, ali su sasvim dovoljne za prelazak metalne čestice iz čvrstog u agregatno stanje slično tečnom, za koje je karakteristična velika pokretljivost [79].

Na ova pitanja još uvek ne postoji jedinstven odgovor i ovo je i dalje predmet polemike u naučnim krugovima.

2.8. MOLEKULARNO-DINAMIČKE SIMULACIJE RASTA UGLJENIČNIH NANOCEVI

U poslednje vreme, u literaturi se mogu naći brojne molekularno-dinamičke – MD studije [85, 86] koje omogućavaju bolje razumevanje mehanizma rasta ugljeničnih nanocevi na atomskom nivou. Ding i saradnici [87] su svoju MD studiju bazirali na konceptu površinske energije i na osnovu dobijenih rezultata o mehanizmu rasta jednoslojnih nanocevi u prisustvu Fe uspeali da odgovore na neka od najčešće postavljanih pitanja vezanih za GTČ model:

- *Kako se grafitno "ostrvo" formira na površini katalitičke nanočestice i kako se odvaja od njene površine?*
- *Zašto formirana nanocev ima isti prečnik kao i metalna nanočestica?*
- *Da li do rasta nanocevi dolazi zbog postojanja temperaturnog ili koncentracionog gradijenta duž metalne nanočestice?*
- *Da li je neophodno da se katalitička nanočestica nalazi u tečnom agregatnom stanju da bi došlo do rasta nanocevi?*

2.8.1. Proces nukleacije ugljeničnih nanocevi na osnovu MD simulacija

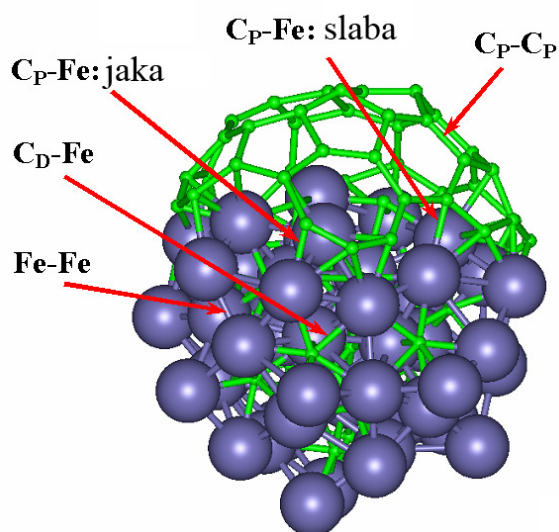
Molekularno-dinamička simulacija izvedena od strane Ding-a i saradnika [87] predstavlja imitaciju HDGF rasta jednoslojnih ugljeničnih nanocevi u prisustvu lebdećih Fe metalnih čestica, što svakako ukazuje da nije uzet u obzir efekat nosača katalizatora. Ovo prema autorima ne umanjuje verodostojnost predloženog mehanizma. Takođe, prikazani rezultati se ne odnose na veće Fe klustere (prečnik veći od 4 nm) gde, prema autorima, dominira površinska difuzija ugljenika.

Da bi se objasnio način formiranja grafitnog ostrva na površini Fe klastera, neophodno je uzeti u obzir interakcije koje se javljaju unutar metal-karbidne čestice. Interakcije između ugljenikovih atoma koji se rastvaraju u Fe-C čestici su veoma slabe u poređenju sa onima između C-atoma koji učestvuju u formiranju nanocevi. Stoga, rastvoreni C-atomi nisu ni skloni agregaciji sve dok Fe-C čestica ne postane prezasićena njima [88]. Na osnovu ove razlike, ugljenikovi atomi su podeljeni u dve vrste, gde prvu vrstu čini *rastvoreni* (*eng. dissolved* – C_D), a drugu *istaloženi* (*eng. precipitated* - C_P) ugljenik. Kriterijum prema kojem se određeni C-atom svrstava u jednu ili drugu vrstu jeste broj atoma Fe koji ga okružuju. Tako, C-atom koji je okružen sa manje od 5 Fe atoma spada u vrstu istaloženog.

Za proces nukleacije i rasta jednoslojnih nanocevi od najvećeg značaja su interakcije između C_P (istaloženi ugljenik) i Fe atoma. Prema sp^2 hibridizaciji, C_P atom koji se nalazi u centru grafitnog

ostrva formira tri veze sa susednim atomima, dok ostale interakcije ostvaruje preko slabe π veze. Stoga, C_P atomi koji formiraju deo JSUNC ili istaloženo grafitno ostrvo i nisu ivični atomi, odnosno atomi koji se nalaze na otvorenom kraju JSUNC, ostvaruju veoma slabe interakcije sa Fe atomima. S druge strane, ivični C_P atomi imaju bar jednu slobodnu vezu (*eng.* dangling bond), pa je njihova interakcija sa Fe atomima jaka.

Vrste ovih i drugih interakcija koje su prisutne unutar metal-karbidne nanočestice i nastalog grafitnog ostrva prikazane su na slici 2.35.



Slika 2.35. Vrste interakcija unutar metal-karbidne nanočestice i nastalog grafitnog ostrva [89]

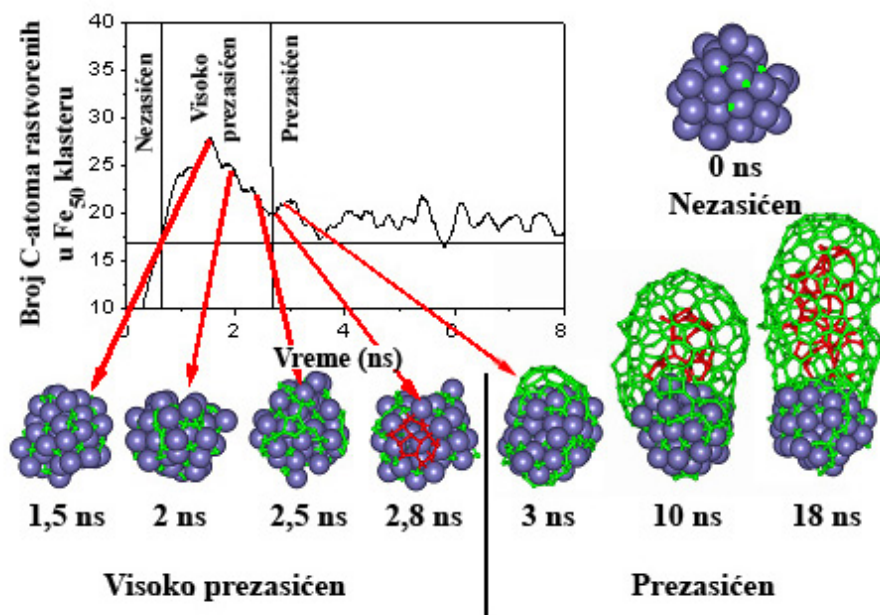
Postupak simulacije rasta jednoslojne ugljenične nanocevi izveden je na sledeći način: Fe klaster koji sadrži 50 atoma zagrejan je do temperature od 900 K. Nakon uspostavljanja termodinamičke ravnoteže, ugljenikovi atomi ubacivani su u centar klastera i to brzinom od 1 atoma na svakih 40 ps. Prema istraživanjima i drugih autora koji su radili slične simulacije [90, 91] brzina umetanja C-atoma određuje brzinu rasta nanocevi, ali ne utiče na sam mehanizam rasta.

Na slici 2.36. prikazan je izgled Fe_{50} klastera tokom nukleacije i rasta jednoslojne nanocevi na temperaturi od 900 K. Predložene su 3 faze rasta nanocevi:

- ❖ U prvoj fazi (0 – 0,7 ns), Fe-C klaster nije zasićen ugljenikom, tako da su svi C-atomi rastvoreni (pripadaju C_D vrsti) i njihov broj se linearno povećava sa brzinom ubacivanja C-atoma.
- ❖ Druga faza (0,7 – 2,6 ns) je ključna faza za nukleaciju nanocevi. Nakon 0,7 ns, Fe-C klaster je prezasićen atomima ugljenika. Bez obzira na ovo, koncentracija C_D se i dalje povećava sve dok Fe-C klaster ne dodje u stanje visoke prezasićenosti (nakon 1,5 ns). Iako je u intervalu

između 0,7 i 1,5 ns došlo do precipitacije nekoliko C-atoma, oni se uglavnom raspoređuju po površini klastera ili ponovo u njemu rastvaraju. Posle 1,5 ns, kada je broj rastvorenih C-atoma maksimalan, dolazi do njihove precipitacije i formiranja malih ugljeničnih klastera u obliku lanaca i mnogouglova. Nakon nukleacije ovih malih klastera, udeo C_D se smanjuje jer dolazi do precipitacije sve većeg broja C-atoma u obliku lanaca i mnogouglova koji potom rastu u grafitna ostrva.

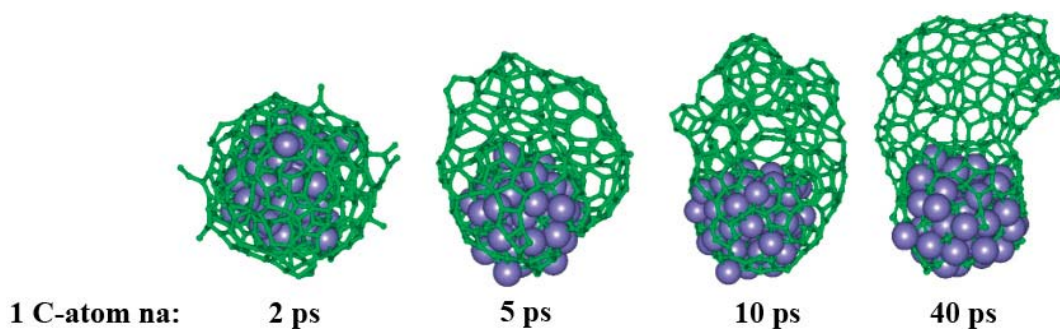
- ❖ Na početku treće faze koja počinje nakon 2,6 ns, grafitna ostrva su dovoljno velika da bi se omogućilo njihovo odvajanje sa površine Fe-C klastera. Kritična veličina "ostrva" neophodna za njegovo odvajanje iznosi 0,6 nm (15-20 C-atoma, odnosno 5-7 mnogouglova). Nakon odvajanja, grafitno ostrvo formira grafitnu kapu čiji se prečnik i dužina povećavaju sa povećanjem broja C-atoma koji se talože na otvorenom kraju nanocevi. Prečnik grafitne kape se povećava sve dok ne dostigne prečnik Fe-C klastera.



Slika 2.36. Proces rasta JSUNC na Fe klasteru na 900 K [89]

2.8.2. Enkapsulacija metal-karbidnog klastera i uticaj temperature na mehanizam rasta ugljeničnih nanocevi

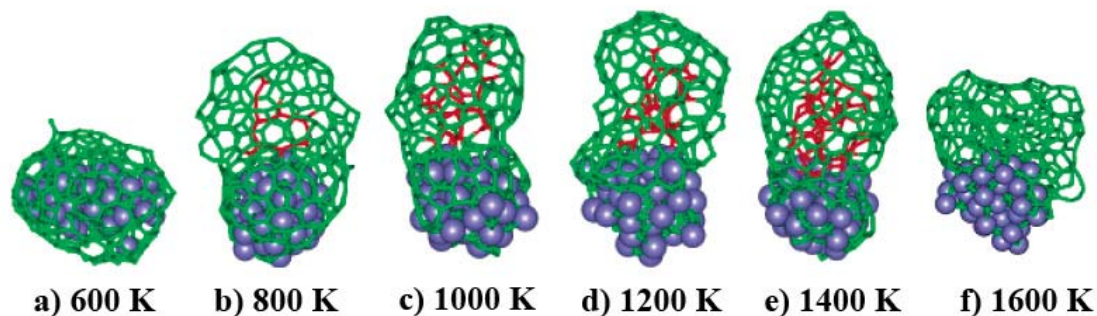
U HDGF ekperimentima sinteze nanocevi, brzina rastvaranja C-atoma u metalnom klasteru je veoma važan faktor koji utiče na kvalitet i prinos sintetisanih nanocevi [55]. U simulaciji koju su radili Ding i saradnici [89] prikazan je uticaj različite brzine ubacivanja C-atoma u klaster atoma Fe na strukturu dobijene nanocevi, na temperaturi od 800 K (slika 2.37).



Slika 2.37. Uticaj brzine ubacivanja C-atoma u Fe klaster na temperaturi od 800 K na strukturu dobijene nanocevi [89]

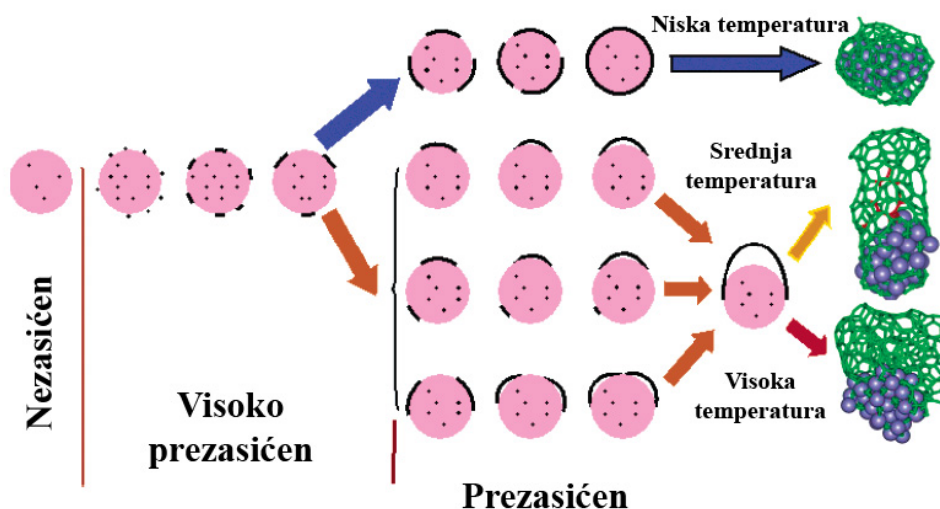
Na slici 2.37 prikazane su četiri različite strukture koje nastaju usled različitih brzina ubacivanja C-atoma u metalni klaster. Osnovni preduslov za formiranje nanocevi visokog kvaliteta (bez defekata strukture) je jednakost brzine ubacivanja C-atoma u metalni klaster i brzine precipitacije C-atoma na površinu klastera. U slučaju velike brzine ubacivanja (jedan C-atom na 2 ps), formirana grafitna kapa na površini klastera nema dovoljno vremena da se odvoji, tako da Fe-C klaster ubrzo postaje enkapsuliran od strane grafitnog sloja. Smanjenjem brzine ubacivanja C-atoma, formirana grafitna kapa se odvaja od površine metalnog klastera, ali nastala nanocev sadrži veliki broj defekata strukture. Daljim smanjenjem brzine ubacivanja C-atoma smanjuje se i broj defekata u strukturi formirane nanocevi [89].

Molekularno-dinamičke simulacije poslužile su i za ispitivanje uticaja temperature na mehanizam rasta nanocevi. Dosadašnje studije [89-91] ukazuju da se JSUNC formiraju u temperaturnom opsegu od 800-1400 K, a njihov mehanizam rasta se ne razlikuje u prve dve faze rasta, već razlika nastupa u trećoj. Na nižim temperaturama (ispod 800 K) ne dolazi do odvajanja grafitnog ostrva sa površine metalnog klastera, već ono nastavlja da raste sve dok ne enkapsulira klaster. S druge strane, na visokim temperaturama (iznad 1400 K), grafitno ostrvo se odvaja od površine metalnog klastera. Tom prilikom, međutim, usled formiranja velikog broja defekata strukture, umesto tubularne nastaje drugačija, 3D struktura, nalik strukturi čestica čađi (slika 2.38). Molekularno-dinamička simulacija ukazuje na važnost izbora optimalne temperature sinteze UNC, što je potvrđeno i u praksi. Ovde međutim treba istaći da izbor optimalne temperature u HDGF metodi zavisi, kako od prirode korišćenog izvora ugljenika, tako i od korišćenog katalizatora.



Slika 2.38. Uticaj temperature na mehanizam rasta JSUNC na primeru Fe klastera: a) enkapsuliran metalni klaster; b-e) JSUNC; f) 3D struktura nalik strukturi čestice čađi [89]

Na slici 2.39 prikazan je detaljan GTC model rasta jednoslojnih ugljeničnih nanocevi, odnosno njihov mehanizam rasta u zavisnosti od temperature sinteze. Šema je nastala kao rezultat izvedenih molekularno-dinamičkih simulacija rasta nanocevi.



Slika 2.39. GTC model rasta JSUNC na različitim temperaturama [89]

2.8.3. Rast pri otvorenom kraju ugljenične nanocevi

Na TEM snimcima ugljeničnih nanocevi koji su prisutni u literaturi [92-95] može se uočiti da sintetisane nanocevi sadrže manje ili više strukturnih defekata. Formiranje ovih defekata tokom rasta nanocevi svakako je nepovoljno, jer dovodi do zatvaranja nanocevi i prestanka rasta. Rezultati simulacije rasta jednoslojnih nanocevi u saglasnosti su i sa eksperimentalnim rezultatima, s obzirom na to da se i na snimcima simulacije rasta mogu uočiti razni defekti strukture [87, 90]. Prema tome,

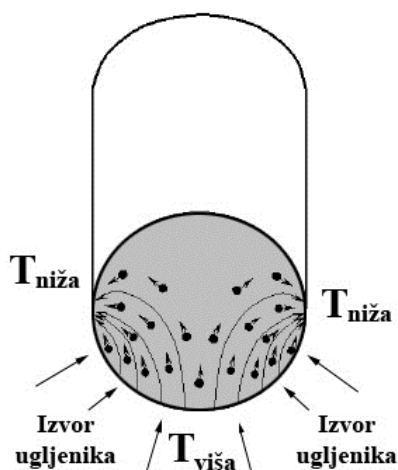
da bi nanocev nesmetano rasla, neophodno je da jedan njen kraj bude u dodiru sa metalnim klasterom. Upravo se ovde i nalazi odgovor na pitanje zašto prečnik rastuće nanocevi mora biti jednak prečniku metalnog klastera, što je svakako u saglasnosti, kako sa eksperimentalnim rezultatima, tako i sa rezultatima simulacije rasta.

C-atomi koji se nalaze na otvorenom kraju rastuće nanocevi imaju jednu ili dve slobodne veze i hemijski su mnogo aktivniji u odnosu na atome u sastavu nanocevi ili grafitne kape. Interakcija između ovih ivičnih C-atoma i metal-karbidnog klastera je izuzetno jaka, što i održava kraj nanocevi otvorenim [87, 90, 91].

2.8.4. Difuzija ugljenika kroz katalitičku nanočesticu

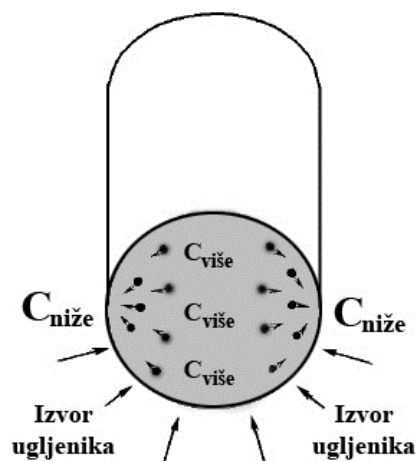
Za rast ugljeničnih nanovlakana od suštinskog značaja je difuzija ugljenika, međutim postoje neslaganja vezana za pokretačku silu difuzije, odnosno da li je to koncentracioni ili temperaturni gradijent.

Proučavajući rast ugljeničnih nanovlakana, Baker i saradnici [66] predložili su postojanje temperaturnog gradijenta duž katalitičke nanočestice kako bi objasnili smer kretanja C-atoma koji potom precipitacijom formiraju nanocev. Postojanje temperaturnog gradijenta proističe iz činjenice da do razlaganja izvora ugljenika prilikom sinteze nanocevi HDGF metodom dolazi samo na jednom delu katalitičke nanočestice. Ako se pretpostavi da je razlaganje izvora ugljenika i rastvaranje nastalih C-atoma u katalitičkoj nanočestici egzoterman proces, a njihova precipitacija i ugradnja u rastuću nanocev endoterman proces, jasno je da se temperaturni gradijent javlja između toplijeg dela nanočestice gde dolazi do rastvaranja C-atoma i hladnijeg dela gde dolazi do njihove precipitacije [96] (slika 2.40).



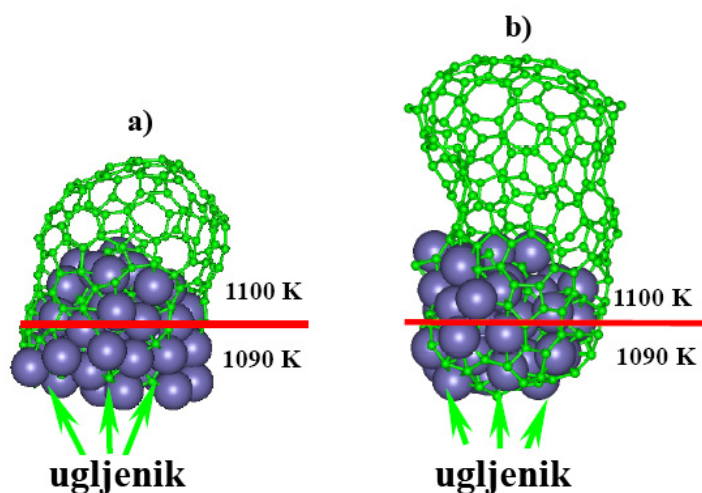
Slika 2.40. Temperaturni gradijent duž katalitičke nanočestice tokom rasta JSUNC (C-atomi su prikazani crnim tačkama)

Iako je uvođenje temperaturnog gradijenta u GTČ model neophodno kako bi se opisao rast nanocevi na većim katalitičkim nanočesticama, po istraživanjima nekih autora [69], prisustvo temperaturnog gradijenta nije neophodno kada je u pitanju rast JSUNC na malim metalnim česticama (klasterima). JSUNC uglavnom raste na česticama čiji je prečnik oko 1 nm, pa čak i na klasterima koji sadrže svega 20-30 atoma metala [97]. Malo je verovatno da duž ovako male čestice postoji temperaturni gradijent, s obzirom da ona poseduje izuzetno veliku termičku provodljivost, tako da bi i izuzetno mala temperaturna razlika zahtevala veliki protok toplote [69]. Takođe, dehidrogenacija nekih ugljovodonika, kao što je npr. metan, je endoterman proces [96], što bi prouzrokovalo suprotan smer temperaturnog gradijenta. Neki termodinamički proračuni prisutni u literaturi [98] ukazuju da je rast ugljeničnih nanocevi posledica postojanja koncentracionog, a ne temperaturnog gradijenta. Iako je u većini eksperimenata sinteze nanocevi HDGF metodom verovatno prisutan i jedan i drugi gradijent, za rast JSUNC na malim česticama smatra se da je prisustvo koncentracionog gradijenta dovoljno [87] (slika 2.41).



Slika 2.41. Koncentracioni gradijent duž katalitičke nanočestice tokom rasta JSUNC (C-atomi su prikazani crnim tačkama)

U cilju utvrđivanja važnosti temperaturnog gradijenta, Ding i saradnici [87] uradili su simulaciju rasta JSUNC na Fe_{50} klasteru tako što su uveli temperaturni gradijent duž metalnog klastera. Naime, jedan deo klastera (25 atoma) nalazio se na temperaturi od 1090 K, dok je temperatura drugog dela iznosila 1100 K. Za ovako mali klaster temperaturni gradijent od 10 K nije beznačajan. C-atomi su u simulaciji bili umetani u hladniji deo metalnog klastera, što bi značilo da bi trebalo da se kreću suprotno temperaturnom gradijentu i potom se talože iz toplijeg dela metalnog klastera. S obzirom da je i na ovaj način došlo do rasta nanocevi, autori zaključuju da u ovom slučaju prisutni temperaturni gradijent nije pokretač difuzije C-atoma, nego se ta uloga pripisuje koncentracionom gradijentu, što su povrdili i neki drugi autori [99, 100] (slika 2.42).



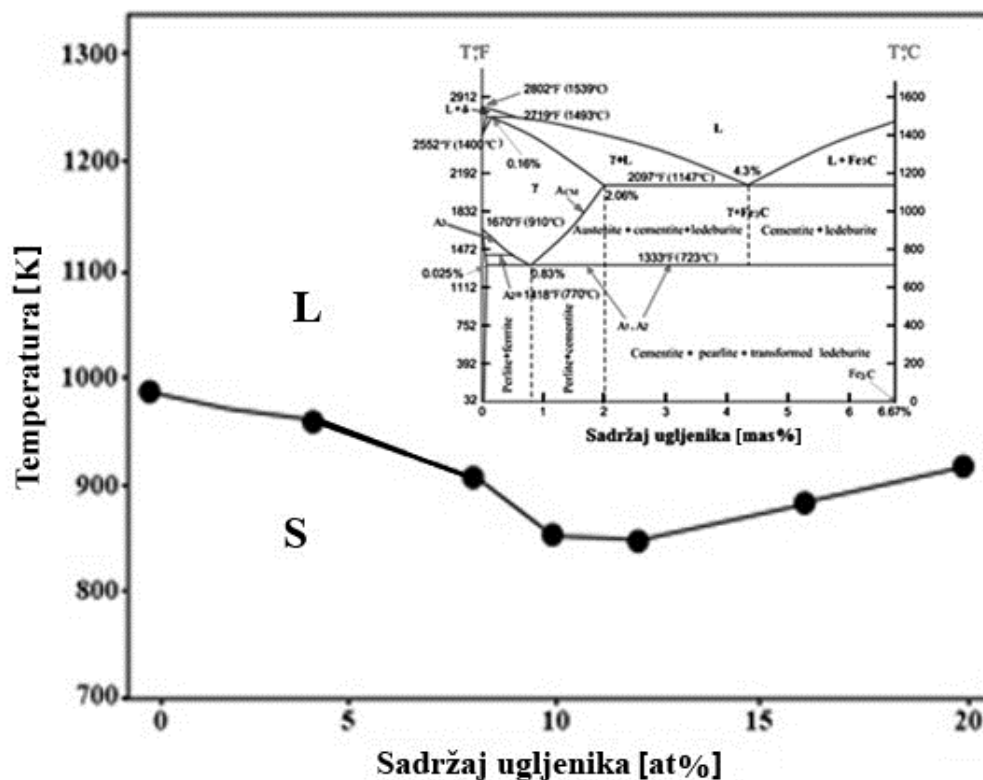
Slika 2.42. Rast JSUNC (od a do b) na Fe_{50} klasteru pri uvedenom temperaturnom gradijentu duž metalnog klastera [87]

2.8.5. Agregatno stanje katalitičke nanočestice tokom rasta nanocevi

U velikom broju naučnih radova u kojima se razmatra mehanizam rasta ugljeničnih nanocevi HDGF metodom po GTČ modelu, potvrđuje se pretpostavka koju su postavili Baker i saradnici [101], a to je da se tokom rasta nanocevi metal-karbidni klaster nalazi u tečnom agregatnom stanju i na taj način omogućava brzu difuziju C-atoma pre njihove precipitacije i formiranja nanocevi.

Tačke topljenja čistog, kompaktnog (*eng.* bulk) oblika Fe, Co i Ni iznose 1812 K, 1768 K i 1726 K, redom, i mnogo su više u odnosu na temperature koje se koriste u HDGF eksperimentima za sintezu ugljeničnih nanocevi (800-1500 K). Međutim, poznato je da su tačke topljenja malih klastera niže u odnosu na njihov kompaktni oblik [100], dok su tačke topljenja metal-karbidnih smeša niže u odnosu na čist metal. Na primer, eutektičke tačke Fe-C, Co-C i Ni-C iznose 1420 K, 1594 K i 1602 K, redom, što je za oko 100 K niže u odnosu na temperature topljenja čistih metala.

Termičke karakteristike metal-karbidnih klastera u reakciji sinteze ugljeničnih nanocevi ispitivane su molekularno-dinamičkim simulacijama, pri čemu su, npr. Ding i saradnici [102] ispitivali tačke topljenja $Fe_{500-m}C_m$ klastera, kako bi utvrdili da li se oni nalaze u tečnom ili čvrstom agregatnom stanju tokom sinteze ugljeničnih nanocevi HDGF metodom. Dobijeni fazni dijagram bio je sličan faznom Fe-Fe₃C dijagramu (slika 2.43).



Slika 2.43. Fazni dijagram $Fe_{500-m}C_m$ klastera (m – broj ugljenika u sastavu nanoklastera, $N = 500$ – ukupan broj atoma u nanoklasteru, L – tečna faza, S – čvrsta faza). Dijagram u gornjem desnom uglu je fazni Fe-Fe₃C dijagram [102]

Fazni Fe-Fe₃C dijagram izuzetno je složen i ukazuje na prisustvo različitih faza čelika i legura gvožđa, koje su stabilne pri različitim uslovima temperature i sastava, kao i na pojavu čitavog niza faznih transformacija. Tačka topljenja legure smanjuje se od 1812 K za čisto gvožđe, do 1420 K kada sadržaj ugljenika iznosi 4,3 mas% (17,4 at%). Nakon ove eutektičke tačke, temperatura topljenja se povećava sa povećanjem sadržaja C u leguri do temperature od 1525 K kada sadržaj C iznosi 6,67 mas%. Na faznom dijagramu $Fe_{500-m}C_m$ klastera koji je dobijen molekularno-dinamičkim simulacijama može se uočiti sličan trend smanjenja i potom povišenja temperature topljenja sa povećanjem sadržaja C kao i na Fe-Fe₃C dijagramu, pri čemu se u slučaju klastera eutektikum javlja na nižoj temperaturi (800-900 K) i pri manjem sadržaju C (10-12 at%). Neke teorijske studije [103, 104] ukazuju da agregatno stanje katalitičkog metalnog klastera tokom reakcije sinteze ugljeničnih nanocevi HDGF metodom ne zavisi samo od temperature sinteze, već i od prečnika klastera i ova zavisnost je potvrđena, kako ekperimentalno [105-107], tako i kompjuterskim simulacijama [102].

U Tabeli 2.1 je prikazan odnos temperatura topljenja nekih metalnih klastera (T_m), prečnika 5 i 10 nm, i njihovih odgovarajućih kompaktnih oblika (T_{bulk}). Kao što se može videti iz Tabele 2.1,

razlika između ove dve temperature povećava se sa smanjenjem prečnika klastera i za različite metale iznosi od 1-10% za klastera prečnika 10 nm i 10-20% za klastera prečnika 5 nm [108].

Tabela 2.1. Relativne tačke topljenja nekih metalnih klastera prečnika 5 i 10 nm [108]

| Materijal | 5 nm | 10 nm |
|------------------------------------|---|---|
| | $(T_{\text{bulk}} - T_m / T_{\text{bulk}})$ | $(T_{\text{bulk}} - T_m / T_{\text{bulk}})$ |
| Au | 0.18 | 0.08 |
| Al | 0.08 | 0.04 |
| Ni | 0.15 | 0.07 |
| Pb | 0.12 | 0.06 |
| Sn | 0.20 | 0.10 |
| Ag | 0.02 | 0.01 |
| Fe | 0.10 | 0.05 |
| Fe _{90%} C _{10%} | 0.09 | 0.04 |

U HDGF eksperimentima sinteze ugljeničnih nanocevi prečnik katalitičkog klastera kreće se u intervalu između 1-100 nm, dok je temperatura uglavnom između 800-1500 K [43, 46]. Podaci iz Tabele 2.1 ukazuju da će se na temperaturama HDGF rasta, veći Fe i Fe-C klasteri u toku sinteze nanocevi nalaziti u čvrstom agregatnom stanju, dok će oni manji (prečnik oko 1 nm) biti u stanju rastopa.

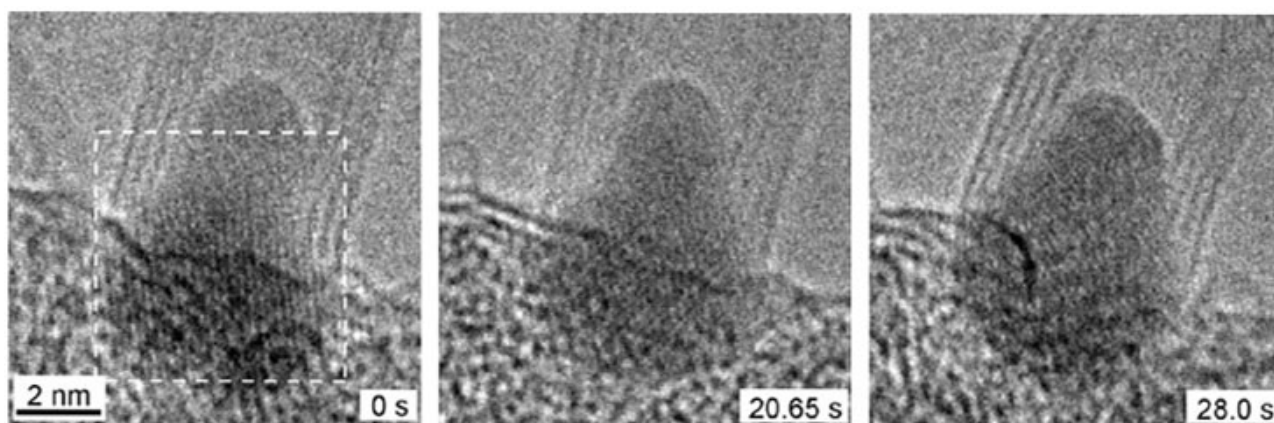
Poznato je da pojava površinskog topljenja ima važnu ulogu u topljenju klastera nanoveličina [109, 110]. Naime, i na temperaturi koja je niža od temperature topljenja, površinski atomi klastera su znatno mobilniji u odnosu na one koji se nalaze u centru klastera. I jedni i drugi, međutim, imaju temperature koje definišu njihovo ponašanje blisko ponašanju tečnosti (*eng.* liquid-like behavior), koje su daleko niže od temperatura topljenja metala u masi. To su Tamman-ova $T_T = 1/2 T_M$ (*eng.* melting, važi za atome u masi) i Huttig-ova $T_H = 1/3 T_M$ (važi za atome na površini) temperatura, koje su veoma važne za razumevanje uslova procesa sinterovanja [79]. Usled mobilnosti atoma metala, površina klastera menja svoju strukturu i na taj način nastaje delimično otopljeni nanoklaster, odnosno klaster sa otopljenim površinskim slojem. Prema tome, u zavisnosti od temperature izvođenja eksperimenta HDGF sinteze, kao i veličine nanoklastera, ugljenične nanocevi mogu rasti iz čvrste, tečne ili samo delimično otopljene nanočestice.

2.9. ODNOS USLOVA SINTEZE I STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA UGLJENIČNIH NANOCEVI DOBIJENIH METODOM HEMIJSKE DEPOZICIJE IZ GASNE FAZE

Strukturne karakteristike ugljeničnih nanocevi sintetisanih metodom hemijske depozicije iz gasne faze u mnogome zavise od eksperimentalnih uslova koji podrazumevaju sintezu odgovarajućeg katalizatora, kao i uslove sinteze samih nanocevi.

2.9.1. Spoljašnji prečnik UNC

Uzajamna zavisnost veličine katalitičke nanočestice i spoljašnjeg prečnika nanocevi koja na njoj raste predmet je brojnih naučnih studija. Većina autora slaže se u činjenici da je odnos ove dve veličine približno jednak jedinici [111, 112]. "*In situ*" posmatranja rasta UNC na transmissionom elektronskom mikroskopu daju najbolji uvid u ovu činjenicu [113-115]. Prvi rezultati "*in situ*" TEM studija pokazali su da je aktivna katalitička nanočestica retko pravilnog sferičnog oblika tokom rasta nanocevi i da uglavnom dolazi do promene njenog oblika, naročito u slučaju Fe, Co i Ni monometalnih katalizatora. Za rast VSUNC potrebne su katalitičke nanočestice većeg prečnika i njihov oblik je tokom rasta cevi kruškast, pri čemu veličina vrha odgovara unutrašnjem prečniku cevi, a donji deo čestice odgovara njenom spoljašnjem prečniku [116] (slika 2.44). Do danas, sva istraživanja bazirana na posmatranju rasta VSUNC na TEM-u pokazala su da spoljašnji prečnik rastuće nanocevi odgovara prečniku najvećeg dela katalitičke nanočestice. Kada su u pitanju JSUNC, neki generalni zaključak nije moguće izvesti, s obzirom da postoji mali broj "*in situ*" TEM studija. Zhu i saradnici [117] su na osnovu simulacija rasta JSUNC na nanočesticama Ni utvrdili da odnos spoljašnjeg prečnika cevi i prečnika čestice Ni mora biti manji od 0,8 kako bi se sprečilo spontano zatvaranje cevi i prestanak njenog rasta.



Slika 2.44. TEM snimci rasta četvoroslojne UNC na katalitičkoj nanočestici na bazi Fe i Mo [116]

Na osnovu dosadašnjih istraživanja o odnosu spoljašnjeg prečnika UNC i prečnika katalitičke nanočestice, može se zaključiti da se sintezom katalizatora tačno određene raspodele veličina čestica aktivne faze mogu dobiti i nanocevi odgovarajuće raspodele spoljašnjeg prečnika. Međutim, pokazano je da i drugi parametri, kao što su temperatura sinteze i primenjeni izvor ugljenika takođe značajno utiču na krajnji prečnik sintetisanih UNC. Većina autora slaže se u činjenici da se sa povećanjem temperature sinteze povećava i spoljašnji prečnik sintetisanih nanocevi [118-121]. Ovakav uticaj uglavnom se objašnjava pojavom sinterovanja katalizatora, odnosno povećanja veličine metalnih nanočestica usled povišene temperature. S druge strane, zavisnost spoljašnjeg prečnika UNC od primenjenog izvora ugljenika i dalje je predmet polemike u naučnim krugovima. Dok neki autori tvrde da se prečnik JSUNC smanjuje sa smanjenjem zapreminskog protoka izvora ugljenika [120, 122], drugi su potpuno suprotnog mišljenja [123, 124].

2.9.2. Unutrašnji prečnik UNC

Tibbetts je 1983. godine izučavao cevaste ugljenične filamente sintetisane HDGF metodom i ustanovio linearnu zavisnost između unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika filamenata [125]. Odnos ove dve veličine iznosio je 0,6. Novija istraživanja VSUNC sprovedena 2012. godine od strane Chiodarelli-a i saradnika [126] potvrdila su postojanje linearne zavisnosti, ali između prosečnog broja slojeva u sastavu zida cevi i spoljašnjeg prečnika cevi: $N_{slojeva} \cong d_{sp} [nm] - 2$, što odgovara odnosu unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika od 0,3-0,4. Ovo objašnjava zašto je sinteza katalizatora određene veličine metalnih čestica među najpopularnijim metodama za "diktiranje" spoljašnjeg prečnika UNC, pa samim tim i broja slojeva u sastavu njihovog zida. Međutim, kao i u slučaju spoljašnjeg prečnika, i unutrašnji prečnik UNC zavisi i od temperature sinteze i primenjenog izvora ugljenika. Kada je u pitanju zavisnost unutrašnjeg prečnika od temperature sinteze, u literaturi ne postoji jedinstveno mišljenje. Mudimela i saradnici [127] su zaključili da sa povećanjem temperature sinteze raste broj slojeva u zidu cevi, za razliku od Sharma i saradnika koji su suprotnog mišljenja [128]. Neslaganje po pitanju uticaja temperature sinteze može se objasniti, kako raznolikošću katalitičkih sistema, tako i drugih parametara sinteze koji su proučavani, kao i velikim brojem procesa koji se u toku sinteze odigravaju, a zavise od primenjene temperature. S druge strane, većina autora slaže se da se sa smanjenjem zapreminskog protoka izvora ugljenika smanjuje i broj slojeva u sastavu zida cevi [128, 129]. U slučaju razmatranja uticaja izvora ugljenika tačnije bi bilo govoriti o uticaju koncentracije ugljenika na/u katalitičkoj nanočestici jer ona zavisi od

zapreminskog protoka, a u slučaju difuzije ugljenika kroz nanočesticu i od njegove rastvorljivosti u istoj.

2.9.3. Udeo katalitičkih nanočestica aktivnih za rast UNC

Nakon završenog rasta UNC može se zapaziti da postoje katalitičke metalne nanočestice koje nisu pokazale aktivnost u reakciji sinteze. Stoga je u literaturi uobičajeno da se primenjeni katalizator karakteriše veličinom koja se naziva **udeo aktivnih katalitičkih nanočestica – UAKČ** (*eng.* proportion of active particles – PAP number). Ovaj broj se najlakše određuje na primeru katalizatora čije su metalne čestice međusobno razdvojene na odgovarajućem nosaču. Paillet i saradnici [130] su pri različitim uslovima rasta UNC određivali UAKČ broj Ni čestica prečnika $4,7 \pm 1,5$ nm i ustanovili da se on kreće između 0,5 i 20%. Niska vrednost UAKČ broja (~10%) zabeležena je i od strane Ishida i saradnika [131] za čestice Fe prečnika $1,7 \pm 0,6$ nm. Li i saradnici [132] posmatrali su na TEM-u visoke rezolucije JSUNC koje su rasle na česticama Fe prečnika 1-2 nm i 3-5 nm i takođe ustanovili nisku vrednost UAKČ broja. Samo nanočestice prečnika manjeg od 1,8 nm su bile aktivne u reakciji sinteze nanocevi, dok su ostale bile prekrivene grafenskim slojem. Nisku vrednost UAKČ broja ovi autori objašnjavaju nejednakom veličinom metalnih čestica. Naime, enkapsulacija metalnih čestica slojem grafena, čime čestice postaju neaktivne, je česta pojava u reakciji sinteze UNC metodom HDGF i započinje stvaranjem grafenske kape kao posledica precipitacije atoma ugljenika iz katalitičke nanočestice prezasićene ugljenikom. Većina autora se slaže u činjenici da su veće čestice, za koje je karakterističan veliki odnos zapremine i površine, sklonije enkapsulaciji [40]. S druge strane, još uvek ne postoji jedinstven odgovor na pitanje da li se grafenski slojevi formiraju tokom izlaganja katalizatora izvoru ugljenika, tj. na delu čestice sa višom temperaturom, ili tokom precipitacije ugljenika na njenom hladnijem delu. Mogućnost enkapsulacije metalnih nanočestica nije samo u funkciji njihovog prečnika, već i izvora ugljenika, s obzirom da reaktivnost odgovarajućeg izvora zavisi od hemijskog sastava i temperature sinteze. Prema tome, u cilju dobijanja visokog prinosa UNC potrebno je tokom sinteze sprečiti enkapsulaciju metalnih nanočestica, odnosno sinterovanje katalizatora. Najbolji primer za to su dali Futaba i saradnici koji su sintetisali tzv. "šumu" pravih vertikalno orijentisanih UNC metodom *super-rasta*. Koristeći Fe/Al₂O₃ katalizator i uz kontrolisano dodavanje vodene pare u etilen kao izvor ugljenika, dobijena vrednost UAKČ broja iznosila je 84% [133]. Autori su zaključili da se unosom kontrolisane količine kiseonika u struju izvora ugljenika aktivira katalizator čišćenjem ugljeničnog sloja koji u suprotnom deaktivira metalne nanočestice. Takođe, povećanje UAKČ

broja, odnosno katalitičke aktivnosti može se postići i izvođenjem reakcije sinteze u više ciklusa, pri čemu se između ciklusa sistem kratko vreme izlaže struji argona [134].

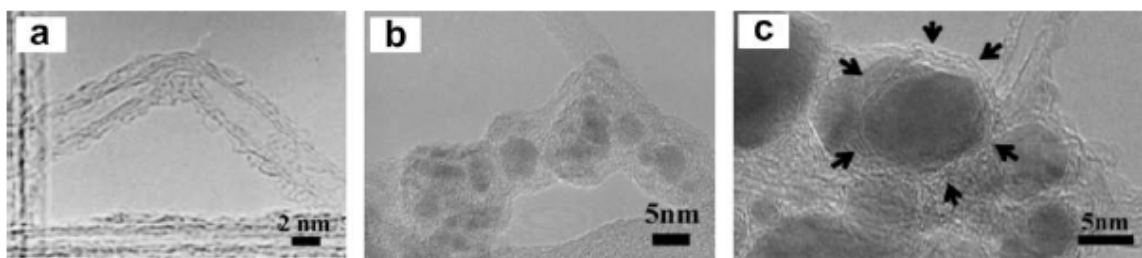
2.9.4. Brzina rasta i dužina UNC

Izučavajući kinetiku rasta ugljeničnih nanofilamenata iz acetilena (C_2H_2) na Ni česticama, Baker i saradnici [66] su predložili mehanizam rasta filamenata koji se zasniva na difuziji ugljenika kroz masu i zaključili da je u ovom mehanizmu rasta brzina difuzije ugljenika duž katalitičke nanočestice limitirajući faktor rasta nanofilamenata. Do današnjih dana još uvek ne postoji jedinstveno mišljenje po pitanju faktora koji određuje brzinu rasta nanocevi, pa samim tim i njenu dužinu. Jedan deo naučnika podržava teoriju postavljenu od strane Baker-a i saradnika, dok drugi smatraju da je brzina dekompozicije izvora ugljenika limitirajući faktor rasta UNC. Takođe, u literaturi se mogu naći i istraživanja vezana za uticaj katalitičkih nanočestica – njihovog prečnika i fizičko-hemijskih karakteristika na brzinu rasta UNC [135-137]. Na osnovu dosada izloženog može se zaključiti da je postojeća neusaglašenost po pitanju kinetike rasta posledica različitih uslova sinteze i primenjenih katalizatora za sintezu UNC, pa je samim tim i kinetika rasta specifična za svaki pojedinačni sistem, a brzina rasta cevi pod uticajem više različitih faktora.

2.10. PREČIŠĆAVANJE UGLJENIČNIH NANOCEVI

2.10.1. Nečistoće prisutne u sintetisanim uzorcima ugljeničnih nanocevi

Uzorci ugljeničnih nanocevi sintetisani jednom od prethodno navedenih metoda, u svom sastavu, pored čistih nanocevi, sadrže ugljenične nečistoće i metalne nanočestice katalizatora. Ugljenične nečistoće uglavnom obuhvataju amorfni ugljenik, fullerene i ugljenične nanočestice – UNČ (slika 2.45) [138].



Slika 2.45. TEM snimak a) amornog ugljenika i molekula fulerena na površini UNC [139]; b) metalnih nanočestica prekrivenih slojem amornog ugljenika; c) metalnih nanočestica prekrivenih grafenskim slojevima [140]

Molekuli fulerena koji se mogu naći u krajnjem proizvodu sinteze, bez obzira na primenjenu metodu, uklanjaju se lako zahvaljujući njihovoj dobroj rastvorljivosti u određenim organskim rastvaračima. Amorfni ugljenik se takođe lako eliminiše jer poseduje veliki broj defekata strukture koji su podložni oksidaciji već pri blagim uslovima, za razliku od grafitnih čestica koje uglavnom imaju uređenu strukturu i slične oksidacione osobine kao i UNC. Prisutne metalne nečistoće potiču od katalizatora koji je korišćen za sintezu UNC i mogu se ukloniti rastvaranjem u kiselini. Međutim, metalne nanočestice često su enkapsulirane od strane ugljeničnih slojeva - amornog ugljenika ili grafenskih slojeva (slika 2.45b i c), što ih čini nepristupačnim kiselini. S obzirom na raznovrsnost prisutnih nečistoća u finalnom proizvodu sinteze UNC, ne postoji jedinstvena metoda prečišćavanja koja bi omogućila dobijanje UNC visoke čistoće iz svakog finalnog proizvoda, bez obzira na metodu sinteze i uslove pod kojima je dobijen.

2.10.2. Metode prečišćavanja ugljeničnih nanocevi

Metode prečišćavanja sintetisanih uzoraka ugljeničnih nanocevi mogu se podeliti u tri kategorije:

- ❖ *hemijske;*
- ❖ *fizičke i*
- ❖ *kombinovane.*

Hemijske metode prečišćavanja UNC baziraju se na selektivnoj oksidaciji neželjenih ugljeničnih oblika u gasnoj fazi, tečnoj fazi ili elektrohemijским putem. Metalni ostaci katalizatora uklanjaju se tretmanom odgovarajućim kiselinama. Hemijskim metodama vrlo se efikasno iz uzoraka UNC uklanja amorfni ugljenik i metalne nanočestice, sa izuzetkom onih koje su enkapsulirane u grafenskim slojevima. *Fizičkim metodama prečišćavanja* postiže se razdvajanje

UNC od nečistoća na osnovu fizičkih osobina po kojima se razlikuju, kao što su veličina čestica, težina, magnetne osobine itd. Za razliku od hemijskih metoda, fizičke metode ne podrazumevaju reakciju oksidacije, pa samim tim ne dolazi do oštećenja strukture cevi. Nedostatak ovih metoda ogleda se u složenosti samog postupka, dužini trajanja i nedovoljnoj efikasnosti. Treća kategorija metoda prečišćavanja podrazumeva kombinaciju hemijskih i fizičkih metoda i u literaturi se sreće pod nazivom **višestepena metoda prečišćavanja** [138]. Ovom metodom mogu se dobiti UNC visoke čistoće pravilno odabranom kombinacijom hemijskih i fizičkih metoda u zavisnosti od karakteristika sintetisanih cevi i u njima prisutnih nečistoća.

Hemijske metode prečišćavanja – hemijska oksidacija

Ugljenične nečistoće prisutne u sintetisanim uzorcima UNC uglavnom čine amorfni ugljenik i ugljenične nanočestice. U poređenju sa UNC, ove nečistoće se brže oksiduju. U slučaju amornog ugljenika, to je posledica prisustva brojnih defekata strukture koji su podložni oksidaciji već pri blagim uslovima. Velika sklonost ugljeničnih nanočestica ka oksidaciji pripisuje se velikoj zakrivljenosti površine i prisustvu petočlanih prstenova u njihovoj strukturi [141]. Prema tome, hemijska oksidacija se bazira na selektivnoj oksidaciji, pri čemu se ugljenične nečistoće oksiduju na nižim temperaturama i većom brzinom u odnosu na UNC. Ova metoda obuhvata oksidaciju u gasnoj fazi, oksidaciju u tečnoj fazi i elektrohemijsku oksidaciju. Kao posledica ovakvog tretmana UNC, može doći do njihovog otvaranja na jednom kraju, cepanja (skraćivanja), oštećenja strukture, kao i uvođenja funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik ($-OH$, $-C=O$ i $-COOH$). Osim oštećenja strukture koje se može smatrati nedostatkom ove metode, ostale posledice hemijskog tretmana mogu biti i korisne u zavisnosti od oblasti primene prečišćenih UNC.

Oksidacija u gasnoj fazi

U postupku oksidacije u gasnoj fazi, UNC se prečišćavaju oksidacijom ugljeničnih nečistoća u opsegu temperatura od 225 °C do 760 °C. Najčešće korišćeni oksidanti su vazduh [142, 143], smeša Cl_2 , H_2O i HCl [144], smeša Ar , O_2 i H_2O [145], smeša O_2 , SF_6 i $C_2H_2F_4$ [146], H_2S i O_2 [147] i vodena para [148].

Oksidacija u vazduhu je najviše korišćena, jednostavna i uspešna metoda za prečišćavanje VSUNC sintetisanih metodom električnog luka ili laserskog isparavanja, s obzirom da dobijene nanocevi ne sadrže metalne čestice i poseduju malo defekata strukture. U cilju postizanja što bolje efikasnosti prečišćavanja ovom metodom, neophodna je jednaka izloženost uzorka struji gasa

tokom oksidacije, pa su u skladu sa tim, Park i saradnici [149] predložili upotrebu rotirajuće kvarcne cevi. Uzorak sintetisanih UNC uglavnom sadrži i izvesnu količinu grafitnih nečistoća koje se karakterišu približno istom oksidativnom stabilnošću kao i UNC. Povećanje razlike u njihovoj oksidativnoj stabilnosti može se postići umetanjem drugih hemijskih jedinjenja u strukturu grafita, pri čemu se povećava rastojanje između grafenskih ploča, pa samim tim ovakve strukture postaju reaktivnije u odnosu na čist grafit i UNC [143].

Metoda oksidacije u gasnoj fazi može se uspešno primeniti za uklanjanje većine ugljeničnih nečistoća i otvaranje UNC, ali se na ovaj način ne mogu ukloniti metalne nanočestice koje potiču od katalizatora. Stoga je ova metoda uvek dobar izbor kada su u pitanju VSUNC sintetisane nekom od nekatalitičkih metoda. JSUNC sintetisane bilo kojom metodom, kao i VSUNC sintetisane metodom hemijske depozicije iz gasne faze, moraju se prethodno prečistiti odgovarajućom kiselinom u cilju uklanjanja metalnih čestica katalizatora, tako da ovakav postupak spada u kategoriju višestepenog (kombinovanog) prečišćavanja.

Oksidacija u tečnoj fazi

Oksidacija u tečnoj fazi predstavlja metodu prečišćavanja UNC kojom se prevazilaze nedostaci oksidacije u gasnoj fazi. Naime, ovom metodom vrši se istovremeno uklanjanje amornog ugljenika i metalnih čestica iz sintetisanih uzoraka UNC. Najčešće korišćeni oksidanti za tečnu oksidaciju su HNO_3 [150, 151], H_2O_2 , ili smeša H_2O_2 i HCl [152, 153], smeša H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 i NaOH [154] i KMnO_4 [155]. Ovom metodom postiže se istovremeno i funkcionalizacija nanocevi, ali s druge strane može doći do oštećenja njihove strukture, ili neželjenog presecanja ili otvaranja.

Azotna kiselina (HNO_3) je najčešće korišćeno oksidaciono sredstvo za prečišćavanje UNC, s obzirom da je jeftina, netoksična i vrlo uspešno uklanja metalne čestice. Posедуje blaga oksidaciona svojstva zahvaljujući kojima se vrši selektivno uklanjanje amornog ugljenika. Čistoća i prinos UNC nakon tretmana azotnom kiselinom zavise od koncentracije kiseline, kao i dužine tretmana. Monchelaho i saradnici [156] su proučavali efikasnost prečišćavanja VSUNC azotnom kiselinom u zavisnosti od primenjenih uslova. Najoštriji uslovi prečišćavanja koji su podrazumevali tretman UNC kiselinom jačine 55 mas%, u trajanju od 6h, imali su za posledicu oštećenje spoljašnjih zidova cevi i smanjenje njihovog spoljašnjeg prečnika. Efikasnost prečišćavanja JSUNC azotnom kiselinom takođe je potvrđena od strane brojnih autora, ali su tačan odnos ostvarenog prinosa i čistoće cevi, dobijen kvantitativnim merenjima, prvi put objavili Hu i saradnici [150]. Oni su u svojim eksperimentima JSUNC tretirali u 3M HNO_3 tokom 12, 24 i 48h, u 7M HNO_3 tokom 6 i 12h

i u koncentrovanj HNO₃ tokom 6 i 12h. Svi prečišćeni uzorci su kvalitativno i kvantitativno karakterisani termogravimetrijskom analizom. Dobijeni rezultati su pokazali da je efikasnost prečišćavanja bila najbolja u slučaju uzoraka tretiranih u 3M HNO₃ tokom 12h i u 7M HNO₃ tokom 6h.

Vodonik-peroksid (H₂O₂) takođe spada u grupu blagih oksidacionih sredstava. Za razliku od azotne kiseline, primenom H₂O₂ se iz sintetisanih uzoraka UNC ne mogu ukloniti metalne čestice, pa se stoga uglavnom primenjuje u kombinaciji sa HCl [152]. U ovom slučaju prečišćavanje predstavlja dvostepeni proces u kome se UNC prvo tretiraju H₂O₂ uz refluks u cilju uklanjanja amorfno ugljenika, a potom se dodaje HCl radi uklanjanja metalnih čestica katalizatora. Neki autori predlažu i upotrebu mikrotalasa u kombinaciji sa nekom neorganskom kiselinom (HNO₃, HCl, H₂SO₄), jer ove brzo adsorbuju energiju mikrotalasa i efikasno uklanjaju metalne čestice za kratko vreme i bez oštećenja strukture cevi [157, 158].

Sintetisani uzorci UNC se postupkom oksidacije u tečnoj fazi mogu prečistiti i primenom jačih oksidacionih sredstava, kao što su smeša neorganskih kiselina i kalijum-permanganata (KMnO₄). Li i saradnici [154] su poredili efikasnost prečišćavanja UNC smešom koncentrovanih kiselina - H₂SO₄/HNO₃ (3:1) i 6M HNO₃. Na osnovu TEM snimaka prečišćenih UNC, autori zaključuju da je smeša kiselina efikasnija za uklanjanje prisutnih nečistoća u odnosu na čistu HNO₃, pri čemu se u prvom slučaju postiže 98% čistoće nanocevi. Ovo je potvrđeno i od strane drugih autora, ali bez obzira na dobru efikasnost prečišćavanja koja se postiže primenom smeša neorganskih kiselina, njihova primena, s druge strane, dovodi do cepanja cevi i oštećenja njihovih spoljašnjih zidova [159, 160].

Kalijum-permanganat se primenjuje za prečišćavanje sintetisanih UNC u kiselom ili baznom rastvoru. Colomer i saradnici [161] proučavali su efikasnost prečišćavanja VSUNC u kiselom rastvoru KMnO₄ uz refluks na 80 °C. Rezultati njihovog istraživanja pokazali su da su agregati amorfno ugljenika nakon ovakvog tretmana u potpunosti uklonjeni, a UNC ostale otvorene. Do sličnih zaključaka došli su i Hernadi i saradnici [155] koji su potvrdili i prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa u strukturi prečišćenih cevi. Bazni rastvor KMnO₄ je slabije oksidaciono sredstvo u odnosu na kiseli. Primenom baznog rastvora ne može se postići otvaranje nanocevi, ali se one mogu uspešno funkcionalizovati. Nedostatak primene ovog rastvora za oksidaciju se ogleda u nastanku MnO₂ koji je neophodno potom ukloniti nekim dodatnim tretmanom [138].

Oksidacija u tečnoj fazi predstavlja metodu prečišćavanja koja zbog brojnih prednosti ima perspektivu. Ovom metodom se postiže površinska modifikacija UNC - funkcionalizacija, usled čega se povećava njihova hemijska aktivnost, kao i rastvorljivost u brojnim rastvaračima. Na ovaj način se poboljšavaju fizičke i hemijske osobine UNC koje su od značaja za njihovu dalju primenu,

npr. proizvodnju kompozita poboljšanih mehaničkih osobina, kao i drugih UNC derivata sa izmenjenom elektronskom strukturom i osobinama [162, 163]. Takođe, primenom odgovarajućih uslova oksidacije, UNC se mogu pocepati na manje fragmente dekorisane funkcionalnim grupama čime se u znatnoj meri povećava njihova disperznost i mogućnost primene [164]. Bez obzira na brojne prednosti metode oksidacije u tečnoj fazi, neophodno je istaći da ona može dovesti i do oštećenja same strukture UNC, naročito ako su u pitanju JSUNC. Stoga je, u zavisnosti od vrste UNC i načina na koje su one dobijene, ovu metodu prečišćavanja neophodno optimizovati u smislu postizanja maksimalnog prinosa i uklanjanja nečistoća uz minimalno oštećenje strukture cevi.

Elektrohemijska oksidacija

Elektrohemijska oksidacija je metoda prečišćavanja sintetisanih uzoraka UNC koja se zasniva na različitoj oksidacionoj otpornosti ugljeničnih materijala tokom elektrolize. Naime, amorfni ugljenik i druge ugljenične nečistoće koje sadrže mnogo strukturnih defekata podložnije su elektrohemijskoj oksidaciji u odnosu na UNC. Elektroliza se može izvoditi u rastvoru kiselog ili baznog elektrolita. U slučaju primene rastvora baznog elektrolita, kao što je npr. KOH, postupak prečišćavanja UNC postaje kompleksniji, s obzirom da se na ovaj način ne mogu ukloniti metalne nanočestice, pa je potreban dodatni tretman kiselinom. Takođe, većina autora se slaže i u činjenici da se primenom baznog elektrolita ne može postići ni otvaranje nanocevi [140, 165]. Upotreba rastvora kiselog elektrolita, s druge strane, omogućava, kako uklanjanje amornog ugljenika, tako i metalnih nanočestica, a u isto vreme dovodi i do otvaranja cevi [165]. Metoda elektrohemijske oksidacije uglavnom se primenjuje za prečišćavanje vertikalno uređenih nizova nanocevi, jer se na ovaj način ne remeti njihova orijentacija koja je od izuzetne važnosti prilikom primene UNC u elektronici.

Fizičke metode prečišćavanja

Hemijske metode prečišćavanja sintetisanih uzoraka UNC se vrlo uspešno primenjuju za uklanjanje prisutnih nečistoća, ali s druge strane često dovode do oštećenja strukture nanocevi i promene nekih njihovih karakteristika. Shodno tome, u slučaju kada je potrebno dobiti čiste UNC sa prvobitnim fizičkim i hemijskim karakteristikama, fizičke metode prečišćavanja predstavljaju bolji izbor, s obzirom da ne uključuju oksidativni tretman. Morfologija nanocevi i neke njihove fizičke karakteristike, kao što su odnos dužine i prečnika, rastvorljivost, brzina taloženja, magnetne osobine, razlikuju se u odnosu na prisutne nečistoće. Upravo zahvaljujući ovim razlikama UNC se

moгу odvojiti od nečistoća fizičkim metodama prečišćavanja. U fizičke metode prečišćavanja spadaju filtracija, hromatografija, centrifugiranje, elektroforeza i žarenje na visokim temperaturama (1400-2800 °C). Bez obzira što ove metode nisu destruktivne, one ipak imaju neke nedostatke zbog kojih se uglavnom još uvek kombinuju sa hemijskim metodama. Naime, efikasnost uklanjanja prisutnih nečistoća fizičkim metodama još uvek je mnogo manja u odnosu na hemijske. Takođe, primena bilo koje od ovih metoda zahteva dispergovanje sintetisanih UNC u nekom rastvaraču, što podrazumeva dodatak površinski aktivne materije ili prethodni hemijski tretman cevi radi funkcionalizacije i/ili cepanja. Dodatni problem fizičkih metoda se nalazi i u ograničenoj količini sintetisanih UNC koje se mogu na ovaj način tretirati [138].

Kombinovane metode prečišćavanja

Kao što je već prethodno napomenuto, i hemijske i fizičke metode prečišćavanja imaju svoje prednosti i nedostatke. Bez obzira na vrstu sintetisanih UNC, njihove osobine i količinu prisutnih nečistoća, primenom samo jedne metode prečišćavanja nije moguće postići, s jedne strane željenu čistoću nanocevi i visok prinos čistih cevi, a s druge strane odgovarajuću modifikaciju ili zadržavanje prvobitnih osobina bez oštećenja strukture. Shodno tome, u literaturi postoji mnogo predloženih metoda prečišćavanja koje uglavnom predstavljaju kombinaciju neke hemijske i fizičke metode, a sam odabir metoda i načina na koji se one kombinuju zavisi, ne samo od početnog uzorka UNC, nego i od dalje namene čistih nanocevi.

2.11. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI

Ugljenične nanocevi su privukle ogromnu pažnju naučne i stručne javnosti zbog svojih izuzetnih osobina. Mali prečnik (nekoliko nm), zajedno sa pravilnom atomskom strukturom, veliki odnos dužine i prečnika, izvanredne mehaničke osobine, jedinstvena električna svojstva, visoka hemijska i termička stabilnost neke su od osobina zahvaljujući kojima je ovaj materijal našao primenu u mnogim oblastima nauke i tehnike. S obzirom na trenutni naučni i tehnološki progres, ovaj materijal ima dobru perspektivu.

UNC su našle široku primenu u oblasti kompozitnih materijala – polimernih i metalnih kompozita za potrebe aero-kosmonautičke i automobilske industrije, kao i industrije sportske opreme. Kompozitni materijali koji se sastoje od plastičnih materijala i UNC imaju znatno poboljšane osobine u odnosu na čiste plastične materijale. Dodatak UNC kao provodnog punioca povećava električnu provodljivost materijala. S obzirom na dužinu nanocevi i njihovu tendenciju ka

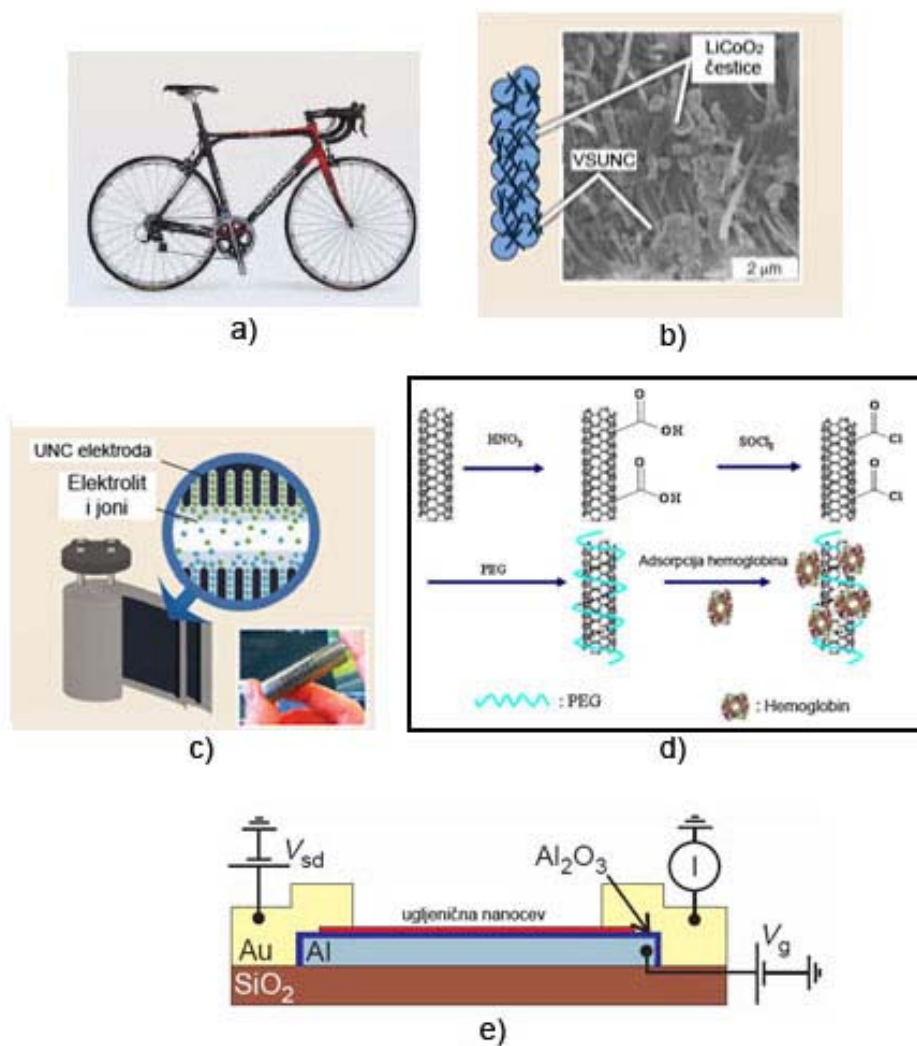
formiranju snopova, dodatak UNC i u veoma malom udelu obezbeđuje odgovarajuću provodljivost materijala, a pri tome ne menja ostala svojstva. Dobre mehaničke osobine UNC iskorišćene su takođe u oblasti kompozitnih materijala za proizvodnju vlakana poboljšane čvrstoće i jačine [166].

Očekuje se da će primena UNC u nanoelektronici u budućnosti biti najvažniji aspekt njihove primene. Postojeća primena u ovoj oblasti već obuhvata proizvodnju displeja ravnih ekrana (FED), a posebno elektronskih senzora u obliku otpornika, kondenzatora, nanoelektromehaničkih sistema i tranzistora sa efektom polja (FET). UNC se koriste i kao elektrohemijski i biološki senzori. Elektrode na bazi UNC našle su primenu u oblasti hemijskih senzora. Naime, za razliku od tradicionalnih ugljeničnih elektroda, elektode na bazi UNC poseduju bolju provodljivost i veću hemijsku stabilnost [167]. Takođe, utvrđeno je da se električna otpornost UNC menja u prisustvu nekih gasova, tako da se praćenjem ovih promena može detektovati prisustvo određenih gasova [168]. Dobra električna provodljivost VSUNC iskorišćena je i pri izradi skenirajućih sonda za vrhove (*eng. tip*) elektronskih mikroskopa. S obzirom na visoku osetljivost UNC, elektronski mikroskopi visoke rezolucije su u mogućnosti da obezbede informacije o rasporedu atoma i elektronskoj strukturi, kao i da identifikuju hemijske elemente prisutne u ispitivanim uzorcima [169]. Utvrđeno je da su UNC i odlični emiteri elektrona zbog čega se koriste i u proizvodnji cevi za pražnjenje gasova, generatora za rendgen, izvora za elektronski mikroskop, izvora osvetljenja hladnom katodom, svetlosnih osigurača, itd. [170, 171].

UNC su se zahvaljujući velikoj specifičnoj površini pokazale kao odlični materijali za izradu elektroda kod tzv. *superkondenzatora*. Ovi kondenzatori poseduju mnogo veću kapacitivnost u odnosu na obične dielektrične kondenzatore, što je posledica velike površine nanocevi koja je dostupna elektrolitu [172]. U oblasti skladištenja energije, UNC se primenjuju i za izradu elektroda za litijum-jonske baterije za lap-topove i mobilne telefone, jer u odnosu na ostale ugljenične materijale poseduju najveći reverzibilni kapacitet [172]. Mogućnosti UNC za skladištenje vodonika još uvek su u fazi razmatranja. Bez ozira na prisustvo velikog broja studija o skladištenju vodonika na površini ili u unutrašnjosti UNC, sam mehanizam ovog procesa još uvek nije dovoljno poznat [168].

Naučna i stručna javnost sve više je zainteresovana za primenu UNC kao komponenti biosenzora i medicinskih uređaja. Ovo je motivisano, pre svega, dimenzionalnom i hemijskom kompatibilnošću nanocevi i biomolekula, kao što su DNA i proteini [166]. U poslednje vreme zapažena je i uloga UNC kao nosača biološki važnih molekula. Dopremanje ovih molekula do ćelija u živim organizmima iskorišćeno je u dijagnostičke svrhe [173]. Takođe, odgovarajuće funkcionalizovane UNC koriste se i za dopremanje lekova do ćelija, pri čemu stabilnost i strukturna fleksibilnost nanocevi može produžiti dejstvo i biološku dostupnost vezanog leka [174]. Upotreba

nanocevi u medicinske svrhe podstakla je u isto vreme i ispitivanje njihove toksičnosti. Za sada postoji mali broj studija koje ukazuju da UNC predstavljaju moguću pretnju živim organizmima ako se unesu preko respiratornih organa, odnosno putem zagađenog vazduha [175, 176]. Njihov uticaj na zdravlje ljudi i životinja unošenjem preko kože ili digestivnog trakta još uvek nije utvrđen. Prema tome, oblast toksikologije UNC tek treba da se upotpuni novim studijama, a do tada, ono što je sigurno jeste potreba za pažljivim rukovanjem nanocevima, kao i uvođenje mera bezbednosti u prostorije za njihovu proizvodnju i ispitivanje.



Slika 2.46. Razne primene UNC: a) industrija sportske opreme; b) elektode za litijum-jonske baterije; c) elektrode tzv. *superkondenzatora*; d) dopremanje biološki važnih molekula; e) tranzistor sa efektom polja (FET)

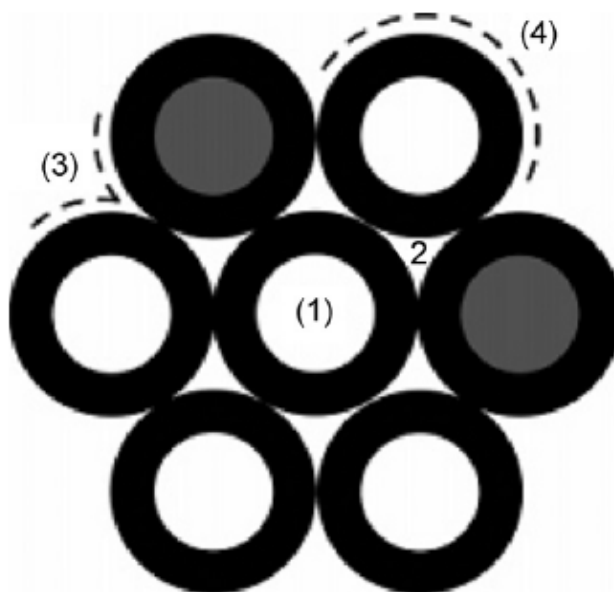
2.11.1. Ugljenične nanocevi kao adsorbenti u zaštiti životne sredine

Popularizacija ugljeničnih nanocevi u poslednjoj deceniji dovela je do znatnog širenja mogućnosti njihove primene, pa samim tim i njihovog brzog dospevanja u životnu sredinu. Kao što je već ranije napomenuto, nekoliko studija pokazalo je da su UNC toksične za ljude i neke druge organizme, a njihovo prisustvo u životnoj sredini utiče na fizičko-hemijske osobine polutanata, a to su pre svega, teški metali i neka organska jedinjenja [177, 178]. Zbog funkcionalnih grupa prisutnih na njihovoj površini, kao i hidrofobnosti površine, UNC pokazuju snažnu interakciju sa pomenutim polutantima. Upravo proučavanje ove interakcije je polazni korak ka sagledavanju ukupnog uticaja UNC na životnu sredinu i zdravlje ljudi.

Adsorpcione osobine UNC

Primena UNC kao adsorbenta u cilju rešavanja problema vezanih za zagađenje životne sredine predmet je brojnih istraživanja poslednjih godina. UNC su relativno nova vrsta adsorbenta i zbog nekih adsorpcionih karakteristika im se daje prednost u odnosu na ostale vrste ugljeničnih materijala. Pre svega, njihova površina je hemijski inertna što omogućava fizičku adsorpciju. Takođe, struktura UNC na atomskom nivou je tačno definisana i uniformna, za razliku od npr. aktivnog uglja. Zahvaljujući velikoj poroznosti i specifičnoj površini, maloj gustini i jakoj interakciji sa molekulima polutanata [179], primena UNC za uklanjanje opasnih polutanata iz gasova i vodenih rastvora intenzivno se proučava putem teorijskih proračuna, eksperimentalnih merenja i molekularnih simulacija. Veliki broj studija već je obuhvatio adsorpciju teških metala [180, 181] i organskih jedinjenja [182, 183] na različitim vrstama UNC (JSUNC, VSUNC, zatvorene ili otvorene na jednom kraju).

Adsorpcione karakteristike UNC zavise od mnogo faktora, od kojih je na prvom mestu udeo adsorpcionih centara, odnosno mesta u strukturi UNC na kojima može doći do adsorpcije. Ukoliko se posmatra snop JSUNC može se zapaziti da postoje 4 moguća adsorpciona centra: 1) unutrašnji centri – unutrašnje šupljine individualnih nanocevi (dostupni samo u slučaju kada su nanocevi otvorene na jednom kraju; 2) intersticijalni kanali – kanali između individualnih nanocevi u snopu; 3) žljebovi – mesta susreta dve susedne UNC na spoljašnjoj površini snopa; 4) spoljašnja površina UNC – zakrivljena površina individualnih nanocevi koje su prisutne sa spoljašnje strane snopa [184] (slika 2.47).



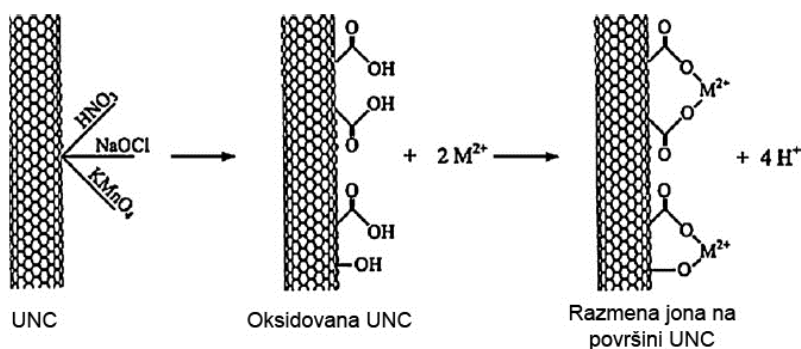
Slika 2.47. Centri adsorpcije na snopu JSUNC: 1) unutrašnji kanal; 2) intersticijalni kanal; 3) spoljašnji žljeb; 4) spoljašnja površina cevi [184]

Istraživanja su pokazala da se ravnotežno stanje tokom procesa adsorpcije mnogo brže uspostavlja u slučaju adsorpcije na spoljašnjim centrima u odnosu na unutrašnje. Spoljašnji centri su direktno izloženi molekulima koji se adsorbuju, dok adsorpciji na unutrašnjim centrima mora prethoditi difuzija [185].

Adsorpcione osobine UNC takođe zavise od udela cevi koje su otvorene na jednom kraju. Otvaranje cevi povećava njihov adsorpcioni kapacitet jer se povećava broj potencijalnih centara na koje se mogu vezati molekuli adsorbata [186]. S obzirom da su u sintetisanim uzorcima UNC uglavnom prisutne i nečistoće ugljenične prirode, adsorpcioni kapacitet čistih UNC zavisi i od prirode i udela ovih nečistoća. Ugljenične primese uglavnom prekrivaju spoljašnju površinu nanocevi i na ovaj način blokiraju spoljašnje centre adsorpcije [187]. Adsorpcione osobine UNC mogu se znatno poboljšati hemijskom modifikacijom, odnosno uvođenjem funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik [188]. Prisustvo funkcionalnih grupa u strukturi UNC menja ugao kvašenja njihove površine i povećava hidrofилnost, pa samim tim povećava sposobnost adsorpcije polarnih jedinjenja [189, 190].

Primena ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta za uklanjanje teških metala i organskih jedinjenja iz vodenih rastvora

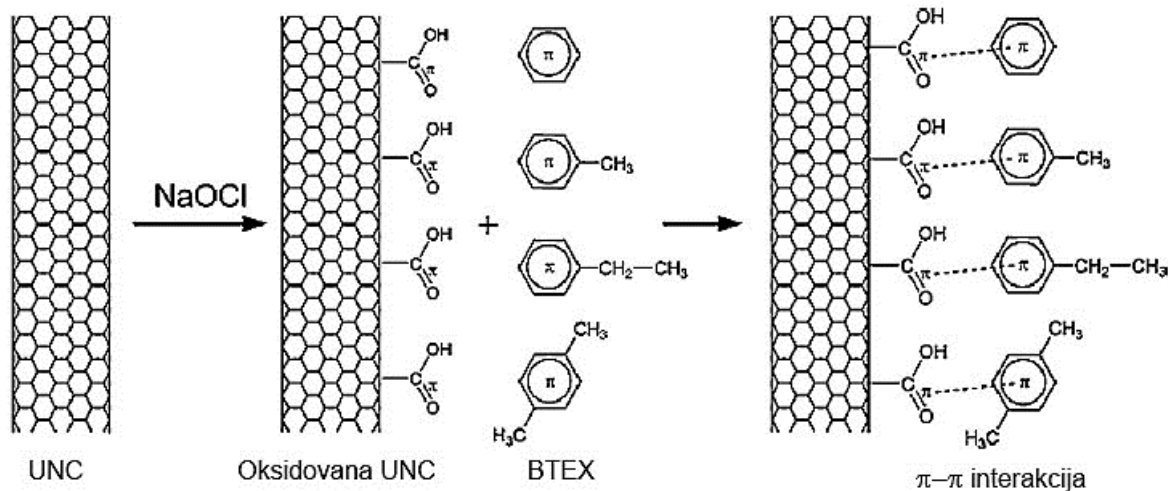
Prisustvo teških metala u ekosistemu kao posledica industrijalizacije podstaklo je na istraživanje novih materijala za njihovo uklanjanje. UNC su se pokazale kao odlični adsorbenti za jone metala kao što su Cd^{2+} [191], Cu^{2+} [192], Ni^{2+} [193], Pb^{2+} [194], Zn^{2+} [195], Fe^{3+} [196], itd. Adsorpcija jona teških metala ugljeničnim nanocevima u mnogome zavisi od pH vrednosti, a adsorpcioni kapacitet UNC je mnogo veći u odnosu na druge adsorbente pri sličnim eksperimentalnim uslovima. Mehanizmi adsorpcije jona teških metala na UNC su složeni i različiti za različite jone, ali se uglavnom baziraju na fizičkoj adsorpciji, elektrostatičkom privlačenju, ili hemijskoj interakciji između jona teških metala i površinskih funkcionalnih grupa UNC. Hemijska interakcija je najčešći mehanizam adsorpcije za većinu jona teških metala (slika 2.48) [195]. Gustina površinskih funkcionalnih grupa je primarni faktor koji određuje kapacitet adsorpcije neorganskih polutanata. Stoga je aktivacija UNC pre adsorpcije izuzetno važna u cilju postizanja maksimalnog kapaciteta adsorpcije, jer dovodi do modifikacije površinske morfologije i funkcionalizacije nanocevi [197]. Broj uvedenih funkcionalnih grupa može se dodatno povećati korišćenjem UNC sa više defekata strukture.



Slika 2.48. Šema mehanizma adsorpcije dvovalentnog jona metala na površini oksidovane UNC [177]

UNC su pokazale i odličan kapacitet adsorpcije za organske polutante, kao što su dioksin [198], benzen [199], 1,2-dihlorbenzen [190], trihalometani [200], policiklični aromatični ugljovodonici [201], itd. Aromatična jedinjenja poseduju veći adsorpcioni afinitet prema UNC u odnosu na nearomate [202]. Veliki kapacitet adsorpcije UNC za organske polutante uglavnom se pripisuje njihovoj poroznoj strukturi, odnosno udelu mezo- i makropora, kao i velikoj zapremini pora [203]. Neke studije ukazuju i na mogućnost selektivne adsorpcije od strane UNC, odnosno

razdvajanja različitih molekula aromata, kako po veličini, tako i po obliku [204]. U slučaju pojedinačnih UNC, mogući centri adsorpcije za organske polutante su spoljašnja površina UNC, unutrašnja šupljina, kao i prostor između grafenskih ploča unutar jedne VSUNC. Istraživanja su pokazala da se većina organskih polutanata vezuje za spoljašnju površinu individualnih cevi. Ukoliko su u pitanju snopovi UNC kao adsorbenti, potencijalni centri adsorpcije mogu biti i intersticijalni kanali i žljebovi [202]. Interakcija između UNC i molekula organskog polutanta zavisi od osobina cevi (prečnik, dužina, specifična površina, zapremina pora, morfologija, prisustvo funkcionalnih grupa), osobina polutanta (veličina molekula, polarnost, polarizabilnost, prisustvo funkcionalnih grupa), kao i eksperimentalnih uslova (pH, jonska jačina) [205-207]. Mehanizmi interakcije između UNC i organskih polutanata tokom adsorpcije uglavnom se zasnivaju na hidrofobnim interakcijama, π - π vezama (slika 2.49), elektrostatičkim interakcijama ili vodoničnim vezama, pri čemu se u nekim slučajevima i više vrsta interakcija može odigravati simultano. Dominantan mehanizam adsorpcije je tada teško predvideti, s obzirom na to da je različit za različite vrste organskih jedinjenja (polarna ili nepolarna) [178]. Jačina π - π interakcije uglavnom zavisi od veličine aromatičnog dela molekula polutanta, kao i njegove supstitucione jedinice [208]. Brojne studije potvrdile su da se jačina ove interakcije povećava sa povećanjem broja aromatičnih prstenova u molekulu, kao i broja supstituenata na njima, bilo da su elektron-donorske ili akceptorske prirode [209, 210].



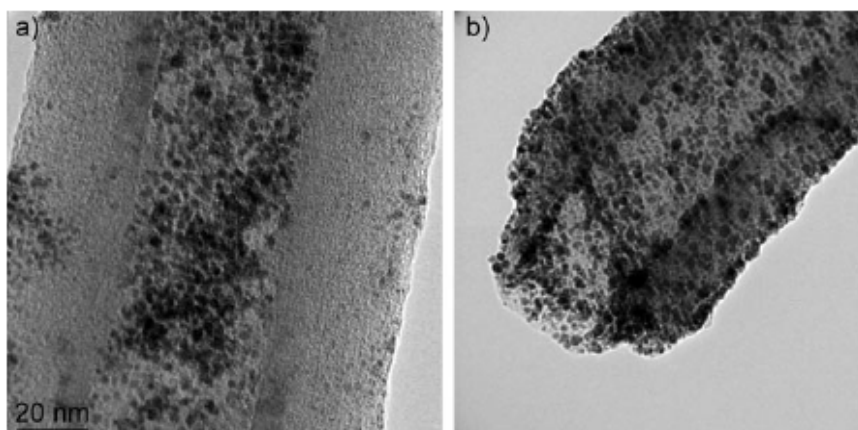
Slika 2.49. Šema mehanizma adsorpcije BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) na površini oksidovane UNC [211]

U poslednjih nekoliko godina može se videti značajan napredak na polju primene UNC kao adsorbenata u zaštiti životne sredine. Uprkos velikim troškovima primene UNC u ovoj oblasti, ovaj

materijal se i dalje smatra veoma perspektivnim, s obzirom da poseduje mnogo veći kapacitet adsorpcije u odnosu na druge konvencionalne adsorbente. Takođe, mnogi istraživači su se posvetili detaljnijem proučavanju postupaka modifikacije samih cevi kako bi povećali njihovu disperznost u rastvoru, odnosno sprečili moguću agregaciju i na taj način još više povećali njihov adsorpcioni kapacitet. Ako se tome doda i mogućnost masovnog korišćenja onih postupaka modifikacije cevi u kojima se ne troše velike količine hemikalija, pa su samim tim poželjni sa stanovišta zaštite životne sredine (*eng. environmental friendly*), onda će potreba za primenom UNC u ovoj oblasti u budućnosti biti još veća.

2.11.2. Katalitička primena ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi su poslednjih godina našle svoju primenu i u oblasti katalize. O tome svedoči i veliki broj objavljenih radova i patenata. Većina njihovih autora se slaže u činjenici da upotreba ovih materijala kao nosača katalizatora obezbeđuje bolje performanse katalizatora u odnosu na konvencionalne nosače. Neki od razloga za to su sledeći: a) visoka čistoća UNC sprečava samotrovanje katalizatora; b) UNC poseduju odlične mehaničke osobine, visoku električnu provodljivost i termičku stabilnost; c) UNC imaju veliku specifičnu površinu dostupnu za čestice aktivne faze; d) postoji mogućnost kontrolisane interakcije metal-nosač koja u mnogome utiče na aktivnost i selektivnost katalizatora; e) postoji mogućnost pojave *efekta kaveza* u unutrašnjosti UNC, čime se postižu efekti analogni uslovima pod povišenim pritiskom; f) mezoporoznost UNC doprinosi boljem prenosu mase. Takođe, u poređenju sa tradicionalnim nosačima, UNC poseduju fleksibilnost za disperziju aktivne faze, s obzirom da postoji mogućnost: a) dizajniranja njihovog prečnika tokom sinteze (tzv. *efekat replike*), pa samim tim i specifične površine; b) hemijske modifikacije (funkcionalizacije) njihove površine; c) promene njihovog hemijskog sastava (UNC dopirane molekulima bora ili azota); d) depozicije aktivne faze na spoljašnjoj površini i/ili u unutrašnjosti UNC (tzv. *dekoracija* UNC nanočesticama aktivne faze) [212] (slika 2.50).



Slika 2.50. TEM snimak Pt-Ru bimetalnih nanočestica deponovanih: a) u unutrašnjosti UNC i b) na spoljašnjoj površini UNC [212]

Jedna od važnih oblasti katalitičke primene UNC je oblast gorivnih ćelija. U poslednje vreme su značajni naponi uloženi u razvoj različitih vrsta gorivnih ćelija, kao što su direktne i indirektno metanolske gorivne ćelije [213-215]. Bez obzira na vrstu gorivne ćelije, elektrohemijaska aktivnost nanokatalizatora ima veoma važnu ulogu i određuje performanse elektoda ovih elektrohemijaskih uređaja. Ustanovljeno je da je platina jedan od najpodesnijih katalizatora za adsorpciju i desorpciju vodonika koji se koristi u gorivnim ćelijama [216-218]. Međutim, zbog visoke cene i sklonosti ka trovanju od strane međuproizvoda (npr. CO), ovaj metal se uglavnom kombinuje sa Ru, Sn ili Co koji imaju ulogu promotora elektrokatalitičke aktivnosti, a pored toga smanjuju i intenzitet trovanja Pt. Još jedan od načina da se poveća elektrohemijaska aktivnost nanokatalizatora je upotreba poroznih ugljeničnih materijala kao nosača, a u skorije vreme i ugljeničnih nanocevi. Neke studije su pokazale da se depozicijom Pt i Pt-Ru na UNC ostvaruje mnogo veća elektrohemijaska aktivnost katalizatora u poređenju sa primenom drugih ugljeničnih materijala kao nosača [214, 219, 220].

Do danas, katalizatori na bazi UNC se, pored u gorivnim ćelijama, koriste i u reakcijama u tečnoj (hidrogenacija, hidroformilacija, denitracija vode) i gasovitoj fazi (Fišer-Tropš sinteza, razgradnja amonijaka), kao i fotokatalizi. U svim ovim katalitičkim sistemima, čestice aktivne faze uglavnom su smeštene na spoljašnjoj površini UNC. Ipak, definisana struktura unutrašnjih kanala nanocevi pruža mogućnost ispitivanja tzv. *efekta kaveza* aktivne faze na katalitičku aktivnost i selektivnost [221]. Deponovanje nanočestica aktivne faze katalizatora unutar kanala UNC otvara mogućnost modifikacije osobina i performansi katalizatora, kao i odigravanja hemijskih reakcija u tzv. *nanoreктору* [212], što je i pravac daljeg razvoja nanotehnologije u budućnosti.

2.12. LITERATURA

1. H. Hahn, Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, M. J. Zehetbauer, R. Z. Valier (editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2004.
2. <http://en.wikipedia.org>
3. <http://www.newscientist.com>
4. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.
5. H. Gleiter, Acta Mater. 48 (2000) 1.
6. V. Skorokhod, A. Ragulya, I. Uvarova, Physico-chemical Kinetics in Nanostructured Systems, p. 180, Academperiodica, Kyiv, 2001.
7. V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, Physica E 40 (2008) 2521.
8. http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloadaddocument/9781402061196-c6.pdf?SGWID=0-0-45-410429-p173732029
9. D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming, Chem. Mater. 18 (2006) 547.
10. I. Martin-Gullon, J. Vera, J. Conesa, J. Gonzalez, C. Merino, Carbon 44 (2006) 1572.
11. G. G. Tibbetts, Carbon 27 (1989) 745.
12. G. Zheng, K. Kouda, H. Sano, Y. Uchiyama, Y. Shi, H. Quan, Carbon 42 (2004) 635.
13. M. Rodriguez, A. Chambers, R. Baker, Langmuir 11 (1995) 3862.
14. S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. Hansen, B. Clausen, J. Rostrup-Nielsen, et al., Nature 427 (2004) 426.
15. A. Tanaka, S. Yoon, I. Mochida, Carbon 42 (2004) 591.
16. N. Krishnankutty, C. Park, N. Rodriguez, R. Baker, Catal. Today 37 (1997) 295.
17. F. Winter, G. Bezemer, C. van der Spek, J. Meeldijk, A. van Dillen, J. Geus, et al., Carbon 43 (2005) 327.
18. P. Nolan, D. Lynch, A. Cutler, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 4165.
19. S. Yoon, S. Lim, S. Hong, W. Qiao, D. Whitehurst, I. Mochida, et al., Carbon 43 (2005) 1828.
20. H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M. Terrones, Y. Kim, N. Grobert, et al., Chem. Phys. Lett. 343 (2001) 241.
21. M. Endo, Y. Kim, T. Hayash, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, et al., Appl. Phys. Lett. 80 (7) (2002) 1267.
22. L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, Zurn. Fisc. Chim. 26 (1952) 88.
23. S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
24. S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363 (1993) 603.

25. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605.
26. R. Bacon, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 283.
27. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 335.
28. T. Belin, F. Epron, *Mater. Sci. Eng. B* 119 (2005) 105.
29. S. Amelinckx, A. Lucas, P. Lambin, *Rep. Prog. Phys.* 62 (1999) 1471.
30. X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, J. Van Landuyt, *J. Cryst. Growth* 130 (1993) 368.
31. Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 1907.
32. M. Bretz, B. Demczyk, L. Zhang, *J. Cryst. Growth* 141 (1994) 304.
33. X. Sun, C. Kiang, M. Endo, K. Takeuchi, T. Furuta, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R12629.
34. C. Kiang, M. Endo, P. Ajayan, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1869.
35. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomane'k, J. E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
36. M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 202.
37. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* 388 (1997) 756.
38. R. T. K. Baker, *Carbon* 27 (1989) 315.
39. A. Moisala, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, *J. Phys.: Condens. Matter.* 15 (2003) S3011.
40. V. Jourdain, C. Bichara, *Carbon* 58 (2013) 2.
41. W. H. Chiang, R. M. Sankaran, *Nat. Mat.* 8 (2009) 882.
42. A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. J. Dai, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6484.
43. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 229.
44. S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen, K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* 350 (2001) 19.
45. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* 274 (1996) 1701.
46. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471.

47. J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. J. Dai, *Nature* 395 (1998) 878.
48. R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, V. E. Curtis, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 7209.
49. W. Kim, H. C. Choi, M. Shim, Y. M. Li, D. W. Wang, H. J. Dai, *Nano Lett.* 2 (2002) 703.
50. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 293 (1998) 47.
51. S. Bai, F. Li, Q. H. Yang, H. M. Cheng, J. Bai, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 83.
52. G. Boskovic, E. Kiss, A. Zarubica, S. Ratkovic, Methane utilization in the scope of sustainable development, A. Edelstein, D. Bar (editors): *Handbook of Environmental research*, p. 225, Nova Sci. Publishers, New York 2010.
53. H. W. Liao, J. H. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6941.
54. A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, G. G. Chen, P. C. Eklund, *Nano Lett.* 2 (2002) 525.
55. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 91.
56. L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadov, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, Y. T. Zhu, *Nat. Mater.* 3 (2004) 673.
57. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 306 (2004) 1362.
58. M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1800.
59. M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* 297 (2002) 593.
60. M. J. Height, J. B. Howard, J. W. Tester, J. B. V. Sande, *Carbon* 42 (2004) 2295.
61. A. Maiti, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. B* 55 (1997) R6097.
62. J. C. Charlier, S. Iijima, Growth mechanisms of carbon nanotubes, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (editors): *Carbon Nanotubes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, *Topics Appl. Phys.* 80 (2001) 55.
63. S. Iijima, P. M. Ajayan, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3100.
64. Y. K. Kwon, Y. H. Lee, S. G. Kim, P. Jund, D. Tomanek, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2065.
65. M. O'Connell, *Carbon nanotubes – properties and applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 2006.
66. R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *J. Catal.* 30 (1973) 86.
67. J. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *J. Catal.* 28 (1977) 155.

68. G. G. Tibbetts, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 666.
69. K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chowalla, W. I. Milne, *Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibres*, H. S. Nalwa (editor): *Encyclopedia of Nanoscience and Technology*, vol. 1, 2004.
70. N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3233.
71. V. Jourdain, H. Kanzow, M. Castignolles, M. Loiseau, A. Bernier, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 27.
72. X. Li, Y. Zhang, K. J. Smith, *Appl. Catal. A* 264 (2004) 81.
73. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5308.
74. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, S. H. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2767.
75. C. H. Bartholomew u B. Delmon, G. F. Froment (editors): *Catalyst Deactivation 1994*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994) 1.
76. P. Putanov, *Uvod u heterogenu katalizu*, SANU-Prosveta, Novi Sad, 1995.
77. J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A: General* 212 (2001) 3.
78. G. Bošković, M. Baerns, *Catalyst deactivation*, M. Baerns (editor): *Basic Principles in Applied Catalysis*, p. 478, Springer, Berlin, 2004.
79. G. Bošković, *Heterogena kataliza u teoriji i praksi*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2007.
80. X. Chen, R. Wang, J. Xu, D. Yu, *Micron* 35 (2004) 455.
81. R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89.
82. H. Dai, *Surf. Sci.* 500 (2002) 218.
83. G. Y. Zhang, X. C. Ma, D. Y. Zhong, E. G. Wang, *J. App. Phys.* 91 (2002) 9324.
84. R. Seidel, G. Duesberg, E. Unger, A. P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1888.
85. J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, J. C. Charlier, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 275504.
86. Y. Shibuta, S. Maruyama, *Physica B* 323 (2002) 187.
87. F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 2775.
88. O. I. Ostrovskii, V. A. Grigoryan, A. F. Visharev, *Svoystva metalliticheskikh rasplavov*, Metallurgiya, Moskva, 1988.
89. F. Ding, K. Bolton, A. Rosen, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17369.
90. S. Maruyama, Y. Murakama, Y. Shibuta, Y. Miyauchi, S. Chaishi, *J. Nanosci. Nanotech.* 4 (2004) 360.

91. Y. Shibuta, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 381.
92. B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, Catal. Today 102 (2005) 23.
93. N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J. B. Nagy, J. Mol. Catal. A: Chem. 181 (2002) 57.
94. I. Willems, Z. Kónya, J. F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 71.
95. J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, Chem. Phys. Lett. 292 (1998) 567.
96. H. Kanzow, A. Schmalz, A. Ding, Chem. Phys. Lett. 295 (1998) 525.
97. D. Ciuparu, Y. Chen, S. Lim, G. L. Haller, L. Pfefferle, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 503.
98. C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, Preprint: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0307197>.
99. S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, Chem. Phys. Lett. 315 (1999) 25.
100. O. A. Louchev, Phys. Stat. Sol. 193 (2002) 585.
101. R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, J. Catal. 26 (1972) 51.
102. F. Ding, K. Bolton, A. Rosén, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 1471.
103. R. R. Vanfleet, J. M. Mochel, Surf. Sci. 341 (1995) 40.
104. H. Reiss, P. Mirabel, R. L. Wetten, J. Phys. Chem. 92 (1988) 7241.
105. P. A. Buffat, J. P. Borel, Phys. Rev. A 13 (1976) 2287.
106. S. L. Lai, J. R. A. Carlsson, L. H. Allen, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1098.
107. K. F. Peters, J. B. Cohen, Y. W. Chung, Phys. Rev. B 57 (1998) 13 430.
108. F. Ding, A. Rosén, K. Bolton, Phys. Rev. B 70 (2004) 075416.
109. K. F. Peters, Y.-W. Chung, J. B. Cohen, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2391.
110. Y. J. Lee, E. K. Lee, S. Kim, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 999.
111. C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2429.
112. F. Schäffel, M. H. Rummeli, C. Kramberger, U. Queitsch, E. Mohn, R. Kaltofen, et al. Phys. Status Solidi A 205(6) (2008) 1382.
113. S. Hofmann, R. Sharma, G. Du, C. Matteri, C. Cepek, M. Cantoro, et al., Nano. Lett. 7 (2007) 602.
114. M. Lin, J. P. Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, Y. L. Foo, Nano. Lett. 7 (2007) 2234.
115. H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, Nano. Lett. 8(7) (2008) 2082.
116. H. Yoshida, T. Shimizu, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma, S. Takeda, Nano Lett. 9 (2009) 3810.
117. W. Zhu, A. Börjesson, K. Bolton, Carbon 48 (2010) 470.

118. W. L. Wang, X. D. Bai, Z. Xu, S. Liu, E. G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 419 (1-3) (2006) 81.
119. N. Li, X. Wang, F. Ren, G. L. Haller, L. D. Pfefferle, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 10070.
120. K. Tanioku, T. Maruyama, S. Naritsuka, *Diamond Rel. Mat.* 17 (2008) 589.
121. N. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Iakoubovskii, N. Minami, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9918.
122. C. Lu, J. Liu, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20254.
123. T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 6153.
124. B. Wang, L. Wei, L. Yao, L.-J. Li, Y. Yang, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14612.
125. G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* 66 (1984) 632.
126. N. Chiodarelli, O. Richard, H. Bender, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, et al., *Carbon* 50 (2012) 1748.
127. P. Mudimela, A. Nasibulin, H. Jiang, T. Susi, D. Chassaing, E. Kauppinen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2212.
128. R. Sharma, P. Rez, M. Brown, G. Du, M. M. Treasy, *Nanotechnology* 18 (2007) 125602.
129. H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang, Z. Shi, Z. Gu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12706.
130. M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J. L. Sauvajol, A. Zahab, J. C. Meyer, et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17112.
131. M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey, Y. Ochiai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 1356.
132. Y. Li, W. Kim, Y. Zang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11424.
133. D. N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamaka, K. Mizuno, Y. Hayamizu, et al., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8035.
134. W. Zhou, L. Ding, S. Yang, J. Liu, *ACS Nano* 5 (2011) 3849.
135. E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, S. Maruyama, *Carbon* 46 (2008) 923.
136. A. Puretzky, D. B. Geohegan, S. Jesse, I. N. Ivanov, G. Eres, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 223.
137. A. J. Page, S. Minami, Y. Ohta, S. Irle, K. Morokuma, *Carbon* 48 (2010) 3014.
138. P-X. Hou, C. Liu, H-M. Cheng, *Carbon* 46 (2008) 2003.
139. W. C. Ren, F. Li, J. Chen, S. Bai, H. M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 196.
140. H. T. Fang, C. G. Liu, C. Liu, F. Li, M. Liu, H. M. Cheng, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5744.
141. H. P. Chang, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5588.
142. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature* 367 (1994) 519.
143. P. X. Hou, S. Bai, Q. H. Yang, C. Liu, H. M. Cheng, *Carbon* 40 (2002) 81.
144. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1361.

145. R. Sen, S. M. Rickard, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4273.
146. Y. Q. Xu, H. Q. Peng, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* 5 (2005) 163.
147. T. Jeong, W. Y. Kim, Y. B. Haha, *Chem. Phys. Lett.* 344 (2001) 18.
148. G. Tobias, L. D. Shao, C. G. Salzmann, Y. Huh, M. L. H. Green, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22318.
149. Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D. C. Chung, D. J. Bae, K. H. An, et al., *Carbon* 39 (2001) 655.
150. H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13838.
151. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 29.
152. X. L. Zhao, M. Ohkohchi, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, Y. Ando, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 1098.
153. T. Suzuki, K. Suhama, X. L. Zhao, S. Inoue, N. Nishikawa, Y. Ando, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 1116.
154. Y. Li, X. B. Zhang, J. H. Luo, W. Z. Huang, J. P. Cheng, Z. Q. Luo, et al., *Nanotechnology* 15 (2004) 1645.
155. K. Hernadi, A. Siska, L. Thien-Nga, L. Forro, I. Kiricsi, *Solid State Ionics* 141 (2001) 203.
156. A. M. Monchelaho, H. Xiong, M. Moyo, L. L. Jewell, N. J. Coville, *J. Mol. Catal. A* 335 (2011) 189.
157. C. M. Chen, M. Chen, Y. W. Peng, C. H. Lin, L. W. Chang, C. F. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 798.
158. F. H. Ko, C. Y. Lee, C. J. Ko, T. C. Chu, *Carbon* 43 (2005) 727.
159. J. Liu, A. G. Rinzler, H. G. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, et al., *Science* 280 (1998) 1253.
160. J. G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S.G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Chem. Phys. Lett.* 386 (2004) 239.
161. J. F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Synthetic met.* 103 (1999) 2482.
162. D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 4001.
163. C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *Chem. Phys. Chem.* 2 (2001) 78.
164. Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, W. J. Huang, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1096.
165. X. R. Ye, L. H. Chen, C. Wang, J. F. Aubuchon, I. C. Chen, A. I. Gapin, et al., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12938.
166. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* 339 (2013) 535.
167. Q. Zhao, Z. Gan, Q. Zhuang, *Electroanalysis* 23 (2002) 1609.
168. M. Paradise, T. Goswami, *Materials and Design* 28 (2007) 1477.

169. M. Yumura, Carbon nanotube industrial applications, Research Center for Advanced Carbon Materials, No. 10., 2004.
170. R. Rosen, W. Simendinger, C. Debbault, H. Shimoda, L. Fleming, B. Stoner, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1668.
171. H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2578.
172. R. Baugham, A. Zakhidov, W. Heer, *Science* 297 (2002) 787.
173. J. Chen, S. Chen, X. Zhao, L. V. Kuznetsova, S. S. Wong, I. Ojima, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16778.
174. Z. Liu, W. Cai, L. He, N. Nakayama, K. Chen, X. Sun, X. Chen, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007) 47.
175. C. W. Lam, J. T. James, R. McCluskey, R. L. Hunter, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 126.
176. D. B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. M. Reynolds, T. R. Webb, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 117.
177. G. P. Rao, C. Lu, F. Su, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 224.
178. B. Pan, B. S. Xing, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 9005.
179. C. L. Chen, J. Hu, D. D. Shao, J. X. Li, X. K. Wang, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 923.
180. Y. H. Li, J. Ding, Z. K. Luan, Z. C. Di, Y. F. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, *Carbon* 41 (2003) 2787.
181. C. L. Chen, X. K. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 9144.
182. J. Goering, E. Kadossov, U. Burghaus, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10114.
183. H. Hyung, J. H. Kim, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4416.
184. S. Agnihotri, J. P. B. Mota, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7640.
185. J. T. Burde, M. M. Calbi, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5057.
186. H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos, T. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 252.
187. S. Agnihotri, J. P. B. Mota, M. Rostam-Abadi, M. J. Rood, *Carbon* 44 (2006) 2376.
188. C. Lu, H. Chiu, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 462.
189. C. S. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 304.
190. X. J. Peng, Y. H. Li, Z. K. Luan, Z. C. Di, H. Y. Wang, B. H. Tian, Z. P. Jia, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 154.
191. S. H. Hsieh, J. J. Horng, C. K. Tsai, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 1269.
192. Y. H. Li, Z. C. Di, Z. K. Luan, J. Ding, H. Zuo, X. Q. Wu, C. L. Xu, D. H. Wu, *J. Environ. Sci. China* 16 (2004) 208.
193. C. Y. Lu, C. Liu, G. P. Rao, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 239.

194. Y. H. Li, Z. C. Di, J. Ding, D. H. Wu, Z. K. Luan, Y. Q. Zhu, *Water Res.* 39 (2005) 605.
195. C. S. Lu, H. Chiu, C. T. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2850.
196. H. B. Li, L. K. Pan, Y. P. Zhang, Z. Sun, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 1657.
197. Y. H. Li, S. G. Wang, Z. K. Luan, J. Ding, C. L. Xu, D. H. Wu, *Carbon* 41 (2003) 1057.
198. R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2058.
199. F. Tournus, J. C. Charlier, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 165421.
200. C. S. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang, *Water Res.* 39 (2005) 1183.
201. S. Gotovac, H. Honda, Y. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.* 7 (2007) 583.
202. X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, X. Wang, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 395.
203. C. Ye, Q. M. Gong, F. P. Lu, J. Liang, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 2.
204. H. Takaba, M. Katagiri, M. Kubo, R. Vetrivel, A. Miyamoto, *Micropor. Mater.* 3 (1995) 449.
205. K. Yang, W. H. Wu, Q. F. Jing, L. Z. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7931.
206. K. Yang, B. Xing, *Chem. Rev.* (2010), doi:10.1021/cr100059s.
207. W. Chen, L. Duan, D. Q. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8295.
208. S. L. Cockroft, J. Perkins, C. Zonta, H. Adams, S. E. Spey, C. M. R. Low, J. G. Vinter, K. R. Lawson, C. J. Urch, C. A. Hunter, *Org. Biomol. Chem.* 5 (2007) 1062.
209. L. M. Woods, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155415.
210. A. Star, T. R. Han, J. C. P. Gabriel, K. Bradley, G. Grüner, *Nano Lett.* 3 (2003) 1421.
211. C. Lu, F. Su, S. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7035.
212. P. Serp, E. Castillejos, *Chem. Cat. Chem.* 2 (2010) 41.
213. J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, Y. Kuang, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11775.
214. Z. Liu, J. Y. Lee, W. Chen, M. Han, L. M. Gan, *Langmuir* 20 (2004) 181.
215. G. G. Park, T. H. Yang, Y. G. Yoon, W. Y. Lee, C. S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 645.
216. Y. Xing, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19255.
217. D. A. Stevens, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 770.
218. H. J. Wang, H. Yu, F. Peng, P. Lv, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 499.
219. Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1093.
220. M. Gangeri, G. Centi, A. La Malfa, S. Perathoner, R. Vieira, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Catal. Today* 102 (2005) 50.
221. F. Goettmann, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 24.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom delu ove doktorske disertacije prikazani su postupci sinteze različitih katalizatora, kao i ugljeničnih nanocevi dobijenih u njihovom prisustvu metodom hemijske depozicije iz tri vrste izvora ugljenika. Takođe, opisana je metoda za prečišćavanje i funkcionalizaciju UNC, kao i postupak njihove primene u dva procesa od značaja za oblast zaštite životne sredine – procesima adsorpcije tiametoksama iz vode i katalitičke denitracije vode.

3.1. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI U STRUJI CO I CH₄ KAO IZVORA UGLJENIKA U PRISUSTVU MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ KAO NOSAČEM

3.1.1. Sinteza I serije monometalnih katalizatora sa Al₂O₃ kao nosačem

Preliminarni eksperimenti sinteze ugljeničnih nanocevi započeti su izborom monometalnih katalizatora na bazi Fe, Co i Ni na Al₂O₃ kao nosaču. Za katalizator sa Ni kao aktivnim metalom korišćen je komercijalni 13%Ni/Al₂O₃ (Ketjen Catalysts), dok su katalizatori na bazi Fe i Co sintetisani metodom kontrolisane adsorpcije tako da sadrže isti maseni procenat metala kao i komercijalni katalizator na bazi Ni. Svi katalizatori su nakon kalcinacije po potrebi usitnjeni tako da je prečnik čestica bio u opsegu od 0,5-1 mm. Ograničenje prečnika čestica katalizatora bilo je uslovljeno prečnikom otvora mrežice od nerđajućeg čelika korišćene kao nosač katalizatora u reaktoru za sintezu UNC. Kao prekursori, u postupku sinteze katalizatora, korišćeni su rastvori nitratnih soli Fe i Co odgovarajućih koncentracija.

Postupak sinteze katalizatora sastojao se u sledećem:

U pripremljenu suspenziju γ -Al₂O₃ (Alumina pellets 000-3p, Ketjen Catalysts, frakcija prečnika čestica u opsegu od 0,5-1 mm), na sobnoj temperaturi, laganim ukapavanjem uz konstantno mešanje (350 obrtaja/min) dodavani su vodeni rastvor odgovarajuće soli i rastvor NH₄OH (25 mas%, Centrohem, Srbija) koji ima za cilj održavanje pH vrednosti u intervalu od 7,0 - 7,5. Nakon 2h intenzivnog mešanja na sobnoj temperaturi, dobijeni uzorci katalizatora su profiltrirani kroz Büchner-ov levak, isprani destilovanom vodom i sušeni na 110 °C tokom 24h. Osušeni uzorci su kalcinirani u statičkim uslovima (vazduh) na 600 °C tokom 5h, po potrebi usitnjeni i stavljeni u eksikator (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. I serija monometalnih katalizatora sa Al_2O_3 kao nosačem

| Katalizator | Prekursor aktivne faze | Oznaka uzorka katalizatora |
|---|--|----------------------------|
| 13%Fe/ γ - Al_2O_3 | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 13Fe-A |
| 13%Co/ γ - Al_2O_3 | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 13Co-A |
| 13%Ni/ γ - Al_2O_3 , komercijalni | / | 13Ni-A |

3.1.2. Sinteza ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz CO i CH_4 kao izvora ugljenika

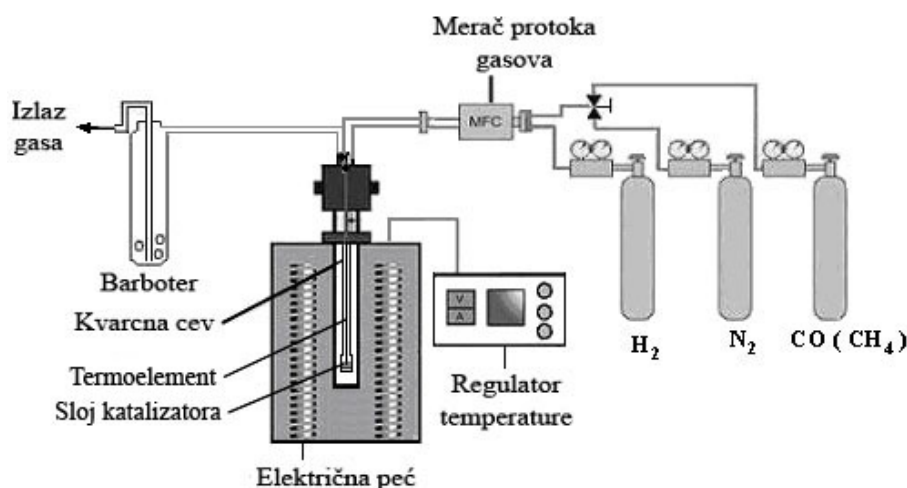
Prinos, struktura i morfologija sintetisanih ugljeničnih nanocevi zavise, kako od prirode upotrebljenog izvora ugljenika i katalizatora, tako i od reakcionih uslova, odnosno temperature sinteze, vremena trajanja reakcije sinteze i zapreminskog protoka izvora ugljenika. Izbor optimalnih reakcionih parametara podrazumeva sintezu ugljeničnih nanocevi visokog stepena kristalizacije u što većem prinosu i sa što manjom količinom amornog ugljenika kao sporednog proizvoda. Prema literaturnim podacima [1-4], optimalna temperatura za sintezu ugljeničnih nanocevi kreće se u opsegu od 600-1000 °C, dok je optimalno vreme sinteze oko 1h. Takođe, u metodi hemijske depozicije iz gasne faze – HDGF, odabrani izvor ugljenika koristi se u smeši sa nekim inertnim gasom (N_2 , He) kako bi se sprečilo taloženje nepoželjnog amornog ugljenika u većim količinama. Koncentracija izvora ugljenika u smeši sa inertnim gasom uglavnom se kreće u opsegu od 25-50 zapr% i reguliše se zapreminskim protocima oba gasa [5, 6].

Na osnovu ovih literaturnih podataka odabrani su sledeći preliminarni reakcioni uslovi :

- ❖ temperatura sinteze: 700 °C;
- ❖ vreme trajanja reakcije sinteze: 1h;
- ❖ ukupan zapreminski protok smeše izvora ugljenika (CO ili CH_4) i N_2 : 80 ml/min (protok smeše je odabran na osnovu prečnika cevnog reaktora), pri čemu je koncentracija CO ili CH_4 u smeši iznosila 25 zapr%.

Ugljenične nanocevi sintetisane su metodom hemijske depozicije ugljenika iz CO i CH_4 u prisustvu metalnog katalizatora na temperaturi od 700 °C i atmosferskom pritisku. Preliminarni eksperimenti sinteze UNC izvedeni su u vertikalnom cevnom kvarcnom reaktoru unutrašnjeg prečnika 3 mm postavljenom u vertikalnu električnu peć (slika 3.1). Temperatura sinteze merena je termoelementom Ni-Cr-Ni uronjenim u katalitički sloj, a regulisana je temperaturnim

programatorom Eurotherm 2204e. Protok gasova regulisan je meračem masenog protoka (Mass Flow Controller, MKS PR – 4000). Masa od 1 g katalizatora veličine čestica 0,5-1 mm stavljena je u reaktor na držač od nerđajućeg čelika. Visina formiranog sloja katalizatora iznosila je oko 1 cm. Masa katalizatora za sintezu UNC odabrana je na osnovu prečnika cevnog reaktora, tako da formirani sloj bude optimalne visine (bez velikog pada pritiska ili mogućnosti odnošenja čestica katalizatora strujom gasa). Reakciji sinteze UNC prethodi korak redukcije katalizatora u struji čistog H_2 protoka 50 ml/min, na temperaturi od $700\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2h. Nakon redukcije struja H_2 zamenjuje se smešom gasova - izvora ugljenika (CO ili CH_4) i azota (zapreminski odnos 1:3). Reakcija sinteze UNC odvijala se na temperaturi od $700\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1h, nakon čega je ceo sistem hlađen do sobne temperature u struji N_2 .



Slika 3.1. Šema aparature sa vertikalnim cevnom reaktorom sa protokom odozgo-naniže za sintezu ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz CO i CH_4 kao izvora ugljenika

3.2. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI U STRUJI C_2H_4 KAO IZVORA UGLJENIKA U PRISUSTVU MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al_2O_3 I SiO_2 KAO NOSAČIMA

U literaturi, većina autora daje prednost horizontalnom sistemu za sintezu UNC, HDGF metodom, koji se sastoji od horizontalne peći i horizontalne kvarcne cevi kao reaktora. Razlog je mogućnost dobijanja što tanjeg i po površini većeg sloja katalizatora u ovakvom reaktoru, pa je samim tim i prostor iznad ovog sloja dovoljno velik za nesmetan rast UNC. Takođe, shodno literaturi, kada je u pitanju prinos sintetisanih UNC, prednost se daje nezasićenim ugljovodonicima kao izvorima ugljenika, posebno etilenu i acetilenu. Shodno ovome, a i na osnovu rezultata preliminarnih eksperimenata koji će biti prikazani u poglavlju diskusije rezultata, postojala je

opravdanost zamene vertikalnog kvarcnog reaktora horizontalnim, kao i CO i CH₄ drugim izvorom ugljenika – etilenom (C₂H₄). Pri tome, neki parametri sinteze su promenjeni u cilju prilagođavanja novoj aparaturi i postizanja što većeg prinosa UNC, kao što je dato dalje u tekstu.

3.2.1. Sinteza II serije monometalnih katalizatora sa Al₂O₃ i SiO₂ kao nosačima

Svi katalizatori II serije sintetisani su metodom kontrolisane adsorpcije po postupku opisanom u delu 3.1.1., pri čemu su nosači pre postupka sinteze katalizatora spraseni. Praškast oblik katalizatora mnogo je bolji sa aspekta prinosa sintetisanih UNC, jer obezbeđuje bolji kontakt čestica aktivne faze i izvora ugljenika, a i horizontalni oblik reaktora, koji je korišćen u ovoj fazi dobijanja UNC, pogoduje korišćenju ovakvog oblika katalizatora. U postupku sinteze katalizatora kao prekursori aktivne faze korišćene su nitratne soli Fe, Co i Ni u obliku vodenih rastvora odgovarajućih koncentracija u cilju postizanja nominalnih 5 mas% metala. Maseni udeo metala u II seriji monometalnih katalizatora smanjen je na 5% u odnosu na 13% koliko je iznosio u katalizatorima I serije, a razlozi ovog smanjenja biće prikazani u diskusiji rezultata. Takođe, II serija katalizatora proširena je u odnosu na seriju I sa tri katalizatora sa SiO₂ kao nosačem (Kieselgur, Kemika, Zagreb) u cilju ispitivanja uticaja nosača na prinos i osobine sintetisanih UNC (Tabela 3.2).

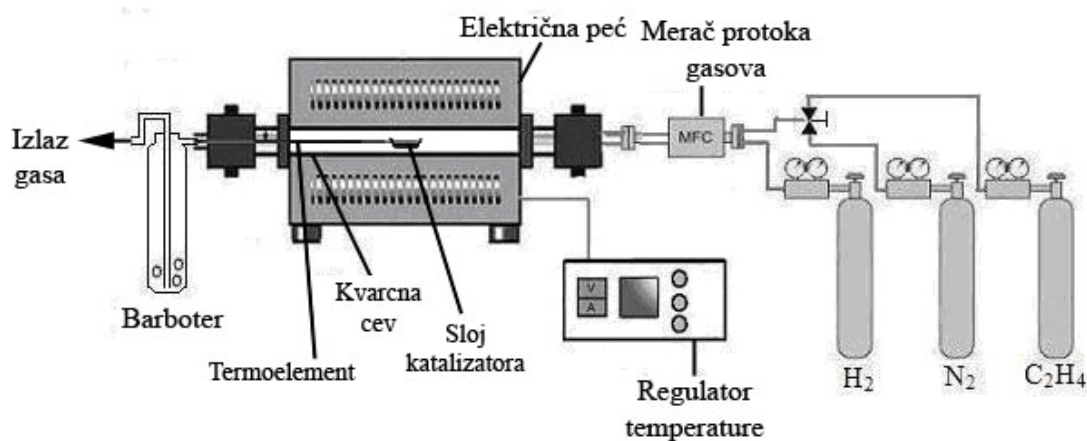
Tabela 3.2. II serija monometalnih katalizatora na sa Al₂O₃ i SiO₂ kao nosačima

| Katalizator | Prekursor aktivne faze | Oznaka uzorka katalizatora |
|--|--|----------------------------|
| 5%Fe/ γ -Al ₂ O ₃ | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 5Fe-A |
| 5%Co/ γ -Al ₂ O ₃ | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 5Co-A |
| 5%Ni/ γ -Al ₂ O ₃ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 5Ni-A |
| 5%Fe/SiO ₂ | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 5Fe-S |
| 5%Co/SiO ₂ | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 5Co-S |
| 5%Ni/SiO ₂ | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 5Ni-S |

3.2.2. Sinteza ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz C₂H₄ kao izvora ugljenika

Ugljenične nanocevi sintetisane su metodom hemijske depozicije iz C₂H₄ kao izvora ugljenika u prisustvu II serije monometalnih katalizatora na temperaturi od 700 °C i atmosferskom pritisku. Eksperimentalni sistem sastojao se od horizontalne kvarcne cevi (reaktora) dužine 1 m i spoljašnjeg

prečnika 42 mm koja se nalazi unutar horizontalne električne peći. Temperatura u katalitičkom sloju, kao i zapreminski protok gasova regulisani su odgovarajućim kontrolerima (slika 3.2). Masa od 0,7 g sprasnenog katalizatora stavljena je u kvarcnu lađicu u sredinu reaktora u vidu sloja debljine oko 1 mm. Reakciji sinteze UNC prethodi korak redukcije katalizatora u struji čistog H₂ tokom 2h na temperaturi od 700 °C i pri zapreminskom protoku H₂ od 110 ml/min. Nakon redukcije katalizatora, struja H₂ zamenjuje se smešom etilena i azota (zapreminski odnos 1:1) ukupnog zapreminskog protoka 220 ml/min. Rast UNC odvijao se na temperaturi od 700 °C tokom 1h, nakon čega je ceo sistem hlađen do sobne temperature u struji N₂. U cilju optimizacije parametara sinteze UNC, varirani su parametri kontaktnog vremena između etilena i katalizatora, kao i zapreminskog udela etilena u smeši sa azotom.



Slika 3.2. Šema aparature sa horizontalnim cevnim reaktorom za sintezu ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz C₂H₄ kao izvora ugljenika

Finalni proizvod sinteze je sunderasta, čvrsta materija, crne boje, nalik čađi, koja pored sintetisanih ugljeničnih nanocevi sadrži i izvesnu količinu nečistoća u vidu amornog ugljenika i drugih ugljeničnih vrsta (slika 3.3). Stoga je postupkom prečišćavanja iz uzorka neophodno ukloniti ove sporedne proizvode, kao i sam katalizator.

Postupak prečišćavanja sintetisanih UNC sastojao se u tretiranju uzoraka 3M NaOH rastvorom na temperaturi ključanja tokom 6h u cilju uklanjanja nosača katalizatora (slika 3.4). Nakon filtracije i sušenja na temperaturi od 110 °C tokom 24h, uzorci su pri istim uslovima tretirani 3M HNO₃ rastvorom kako bi se uklonile zaostale metalne čestice katalizatora i eventualno prisutne ugljenične nečistoće. Prečišćeni uzorci su potom profiltrirani i sušeni na temperaturi od 110 °C tokom 24h, a zatim stavljeni u eksikator do narednih ispitivanja.



Slika 3.3. Izgled finalnog proizvoda sinteze UNC sintetisanog na 5Fe-S katalizatoru



Slika 3.4. Izgled finalnog proizvoda sinteze UNC sintetisanog na 5Fe-S katalizatoru nakon tretmana 3M NaOH rastvorom

3.3. SINTEZA UGLJENIČNIH NANOCEVI U STRUJI C_2H_4 KAO IZVORA UGLJENIKA U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA SA Al_2O_3 I SiO_2 KAO NOSAČIMA

3.3.1. Sinteza serije bimetalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima

Nakon testiranja I i II serije monometalnih katalizatora u reakciji sinteze UNC, tok eksperimenta kretao se u smeru dalje optimizacije prinosa nanocevi. Shodno tome, sintetisana je serija bimetalnih katalizatora metodom precipitacije. Mnoge studije o sintezi UNC, HDGF metodom ukazuju na opravdanost korišćenja bimetalnih katalizatora u odnosu na monometalne kada je u pitanju prinos i kvalitet dobijenih nanocevi. Takođe, prinos UNC koji se može ostvariti je u velikoj meri u funkciji disperznosti aktivne faze katalizatora, pa je shodno tome za metodu sinteze ove serije katalizatora odabrana metoda precipitacije. Primenom ove metode prevazilazi se nedostatak metode kontrolisane adsorpcije koji se odnosi na ograničenu količinu aktivne komponente koja se može naneti na nosač. Naime, metoda precipitacije ne zahteva toliko strogu

kontrolu pH vrednosti sredine i celokupna količina aktivne faze se može izdvojiti u vidu taloga. Serija sintetisanih bimetalnih katalizatora sastojala se od katalizatora na bazi Fe, Co i Ni na Al_2O_3 i SiO_2 kao nosaču. Kao prekursori aktivne faze korišćene su nitratne soli Fe, Co i Ni u obliku vodenih rastvora odgovarajućih koncentracija u cilju postizanja nominalnih 5 mas% metala (2,5 mas% pojedinačnih metala).

Postupak sinteze katalizatora sastojao se u sledećem:

U pripremljenu suspenziju sprasene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alumina pellets 000-3p, Ketjen Catalysts) ili SiO_2 (Kieselgur, Kemika, Zagreb), na sobnoj temperaturi, laganim ukapavanjem uz konstantno mešanje (350 obrtaja/min) dodavani su istovremeno vodeni rastvori odgovarajućih soli i rastvor NH_4OH (25 mas%, Centrohema, Srbija) koji ima za cilj održavanje pH vrednosti u intervalu od 8,0 - 8,5 kako bi došlo do taloženja odgovarajućih metalnih hidroksida. Dobijeni talozi profiltrirani su kroz Büchner-ov levak, isprani destilovanom vodom i sušeni na $110\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24h. Osušeni uzorci su kalcinirani u statičkim uslovima (vazduh) na $600\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 5h i stavljeni u eksikator (Tabela 3.3).

Tabela 3.3. Serija bimetalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima

| Katalizator | Prekursor 1. aktivne faze | Prekursor 2. aktivne faze | Oznaka uzorka katalizatora |
|---|--|--|----------------------------|
| 5%Fe-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5Fe-Co-A |
| 5%Fe-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5Fe-Ni-A |
| 5%Co-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5Co-Ni-A |
| 5%Fe-Co/ SiO_2 | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5Fe-Co-S |
| 5%Fe-Ni/ SiO_2 | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5Fe-Ni-S |
| 5%Co-Ni/ SiO_2 | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5Co-Ni-S |

3.3.2. Sinteza ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz C_2H_4 kao izvora ugljenika

Postupak sinteze UNC na bimetalnim katalizatorima, kao i postupak prečišćavanja finalnog proizvoda identičan je postupku opisanom u delu 3.2.2. Na slici 3.5 prikazan je izgled finalnog proizvoda sintetisanog na 5Fe-Co-A katalizatoru.



Slika 3.5. Izgled finalnog proizvoda sinteze UNC sintetisanog na 5Fe-Co-A katalizatoru

3.4. ADSORPCIJA INSEKTICIDA TIAMETOKSAMA PRIMENOM UGLJENIČNIH NANOCEVI

3.4.1. Priprema ugljeničnih nanocevi za eksperiment adsorpcije tiametoksama

U procesu adsorpcije insekticida tiametoksama su kao adsorbent korišćene prečišćene ugljenične nanocevi prethodno sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora, a po postupku opisanom u delu 3.2.2. Postupak prečišćavanja sintetisanih UNC se od postupka prečišćavanja opisanog u delu 3.2.2. razlikovao samo u koncentraciji primenjene HNO_3 . Naime, u ovom slučaju je umesto 3M HNO_3 rastvora korišćena koncentrovana HNO_3 . Primena koncentrovane HNO_3 u procesu prečišćavanja UNC je odabrana u cilju bolje funkcionalizacije cevi. Shodno rezultatima brojnih autora, koncentracija oksidacionog sredstva primenjenog u postupku prečišćavanja ima uticaj, ne samo na efikasnost uklanjanja katalizatora, već i na strukturu nanocevi, pa samim tim i stepen njihove funkcionalizacije [7-10].

3.4.2. Eksperiment adsorpcije tiametoksama iz vodenog model sistema

U zapreminu od 100 ml vodenog rastvora tiametoksama određene koncentracije (50 ili 150 mg/l) i pH vrednosti (5,0 ili 9,0), dodata je odgovarajuća masa prečišćenih ugljeničnih nanocevi (50 ili 150 mg). Dobijena suspenzija je potom intenzivno mešana određeni vremenski period (10-

240 min) na različitim temperaturama (25 °C, 35 °C i 45 °C). Nakon filtracije, koncentracija tiametoksama u supernatantu je merena na UV-VIS spektrofotometru (Cecil Instruments 2021) pri talasnoj dužini, $\lambda = 254$ nm [11].

Adsorbovana količina tiametoksama, q_t [mg/g], računata je na osnovu sledećeg izraza:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

gde su c_0 i c_t početna koncentracija vodenog rastvora tiametoksama [mg/ml] i koncentracija tiametoksama u supernatantu nakon vremena t [mg/ml], redom, V je zapremina vodenog rastvora tiametoksama [ml], a m je masa ugljeničnih nanocevi [g].

3.5. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI U REAKCIJI KATALITIČKE DENITRACIJE VODENOG MODEL SISTEMA

3.5.1. Sinteza bimetalnog Pd-Cu katalizatora sa ugljeničnim nanocevima kao nosačem

Za sintezu bimetalnog Pd-Cu katalizatora kao nosač korišćene su prečišćene ugljenične nanocevi prethodno sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora. Postupak sinteze UNC je opisan u delu 3.2.2., a metoda prečišćavanja u delu 3.4.1. Prečišćene UNC su potom tretirane u struji N_2 tokom 1h na temperaturi od 700 °C i pri zapreminskom protoku N_2 od 110 ml/min u cilju uklanjanja funkcionalnih grupa uvedenih u strukturu UNC kao posledica oksidativnog tretmana kiselinom. Razlozi za uklanjanje funkcionalnih grupa će detaljnije biti objašnjeni u poglavlju diskusije rezultata.

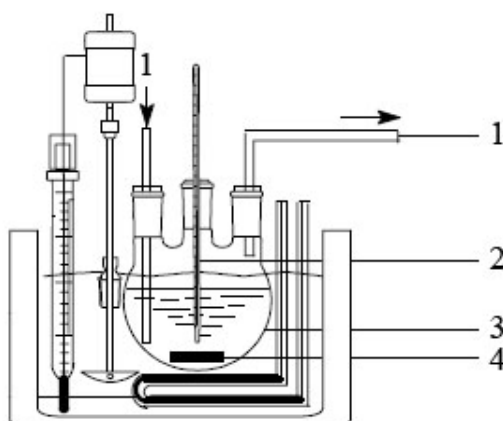
Postupak sinteze katalizatora se sastojao u sledećem:

Plemeniti metal (Pd) i prelazni metal (Cu) naneti su na prethodno pripremljeni UNC nosač, na sobnoj temperaturi, metodom vlažne impregnacije iz vodenih rastvora $PdCl_2$ (Alfa Aesar GmbH & CoKG, Nemačka) i $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (Centrohem, Srbija) u cilju postizanja nominalnih 2 mas% Pd i 1 mas% Cu. Dobijena suspenzija je potom tretirana u ultrazvučnom kupatilu tokom 3h, profiltrirana kroz Büchner-ov levak, a talog ispran destilovanom vodom i sušen na 110 °C tokom 24h. Sintetisan uzorak katalizatora je kalcinisan u struji N_2 tokom 1h na temperaturi od 200 °C i pri zapreminskom protoku N_2 od 110 ml/min, a potom redukovan (aktiviran) "ex situ" u struji H_2 pri istom zapreminskom protoku tokom 3h, na temperaturi od 100 °C. Primenjeni uslovi kalcinacije i

redukcije katalizatora odabrani su na osnovu literaturnih podataka i detaljnije će biti objašnjeni u poglavlju diskusije rezultata.

3.5.2. Test reakcija – katalitička denitracija

Performanse sintetisanog katalizatora testirane su u reakciji katalitičke denitracije vodenog model sistema u polušaržnom sistemu sa suspendovanim katalitičkim slojem. Struja gasa za redukciju (H_2) je barbotirana kroz konstantnu zapreminu tečne faze, a simultano je u sistem uveden i CO_2 u cilju kontrole pH vrednosti u reakcionom medijumu. Uslovi izvođenja test reakcije su prikazani u Tabeli 3.4, dok je šema reakcionog sistema prikazana na slici 3.6 [12, 13]. Polušaržni reaktor predstavlja stakleni balon (3) sa ulazom i izlazom za gasnu fazu (1), barbotaznim raspršivačem gasne faze i magnetnim mešačem (4) (slika 3.6). Takođe, reaktor je spojen vakuum linijom sa sudom manje zapremine za periodično uzorkovanje u određenim vremenskim intervalima.



Slika 3.6. Laboratorijski reaktor za denitraciju: (1) ulaz/izlaz struje $H_2 + CO_2$, (2) termometar, (3) stakleni balon sa tečnom fazom i (4) magnetni mešač

Tabela 3.4. Uslovi izvođenja reakcije denitracije

| | |
|--|-----|
| Reakciona temperatura [°C] | 25 |
| Radni pritisak [bar] | 1 |
| Početna koncentracija nitrata [mg/l] | 100 |
| Masa katalizatora [mg] | 400 |
| Zapremina tečne faze [ml] | 800 |
| Zapreminski protok H ₂ [ml/min] | 110 |
| H ₂ /CO ₂ odnos | 1 |
| pH | 6,0 |
| Brzina mešanja [obrtaj/min] | 650 |

Postupak izvođenja reakcije katalitičke denitracije se sastojao u sledećem:

Prethodno redukovani katalizator mase 400 mg je unesen u reaktor koji sadrži zadatu zapreminu destilovane vode uz neprekidno mešanje konstantnom brzinom. U cilju eliminisanja kiseonika (oksidujuće atmosfere), sadržaj reaktora je izložen struji N₂ pri zapreminskom protoku od 110 ml/min tokom 30 min. Nakon toga, katalitička suspenzija je zasićena atmosferom smeše H₂ i CO₂ pri ukupnom zapreminskom protoku od 220 ml/min tokom 1h. Željeni početni nivo kontaminacije vodenog model sistema od 100 mg/l NO₃⁻ je postignut unošenjem u sistem 80 mg NaNO₃ (Centrohem, Srbija). U određenim vremenskim intervalima (nakon 30, 60, 120, 180 i 240 min), a uz konstantan protok smeše H₂ i CO₂, izvršeno je uzorkovanje i analiza sastava reakcione smeše, odnosno određivanje koncentracije nitratnih jona, nitritnih jona kao međuproizvoda i amonijačnih jona kao neželjenog proizvoda. Sadržaj pomenutih jona je analiziran pomoću Lovibond ChecKit komparatora uz upotrebu odgovarajućih reagenasa za izazivanje bojenih reakcija [13, 14].

3.6. FIZIČKO-HEMIJSKE METODE KARAKTERIZACIJE KATALIZATORA I UGLJENIČNIH NANOCEVI

3.6.1. Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM)

Morfologija uzoraka ugljeničnih nanocevi je ispitivana skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM-6460LV na 25 kV. Moć uvećanja mikroskopa se nalazi u

intervalu od 20-200000 x, dok je moć razdvajanja oko 5 nm. Princip metode se sastoji u tome da se snop elektrona prečnika 10 nm fokusira pomoću elektromagnetnih sočiva prema površini uzorka i pomerajući se tačku po tačku, izbija sa njegove površine odgovarajuće elektrone. Sinhrono primarnom elektronskom snopu, sekundarni snop elektrona stiže na kolektor, signali se pojačavaju u katodnoj cevi, a na ekranu se pojavljuje trodimenzionalna slika uzorka. Radi postizanja električne provodljivosti, uzorci su, pre snimanja, naparavani zlatom u vakuumu.

3.6.2. Metoda transmisione elektronske mikroskopije (TEM) i transmisione elektronske mikroskopije visoke rezolucije (TEM-VR)

Morfologija uzoraka katalizatora i ugljeničnih nanocevi ispitivana je transmisionim elektronskim mikroskopom (TEM) (Philips CM20 200 kV), kao i transmisionim elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (TEM-VR, JEOL-3010 300 kV).

3.6.3. Metoda mikroanalize pomoću disperzije energija X-zraka (EDS)

Metoda mikroanalize pomoću disperzije energija X-zraka (EDS) izvodi se u kombinaciji sa SEM metodom i omogućava uvid u sastav površine, odnosno elementarni sastav uzorka. Primarni snop *udarnih* elektrona generiše sekundarne elektrone, povratne *back scattered* elektrone i X-zrake. Sekundarni elektroni daju informaciju o morfologiji površine, povratni elektroni o sastavu površine, a na osnovu X-zraka se dobija informacija o elementarnom sastavu uzorka.

3.6.4. Metoda difrakcije X-zraka (XRD)

Kristalna struktura uzoraka katalizatora i ugljeničnih nanocevi ispitana je rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) na difraktometru SEIFERT MZIV korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja talasne dužine $\lambda = 0,15406$ nm, sa karakteristikama 30 kV i 30 mA. Snimanje je vršeno u intervalu od $10-60^\circ 2\theta$, sa korakom od 0,05 i pri vremenu zadržavanja od 2 s. Princip metode je zasnovan na primeni Bragg-ove jednačine koja omogućava izračunavanje rastojanja između grafenskih ploča unutar ugljeničnih nanocevi pod uslovom da je poznata talasna dužina upadnog (rendgenskog) zračenja, kao i njegov upadni ugao [15]. Veličina kristalita određena je pomoću Scherrer-ove jednačine, na osnovu širine na polovini visine najintenzivnije trake, β [16].

$$\text{Bragg-ov zakon: } d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \Theta} \quad (3.2)$$

$$\text{Scherrer-ova jednačina: } D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (3.3)$$

Simboli u prethodnim jednačinama imaju sledeća značenja:

- d - rastojanje između grafenskih ploča unutar ugljeničnih nanocevi [nm];
- n - ceo broj, red difrakcije;
- λ - talasna dužina XRD zračenja [nm];
- Θ - Bragg-ov ugao difrakcije posmatranog pika [°];
- D - veličina kristalita [nm];
- β - širina pika na polovini njegove visine [rad].

3.6.5. Metoda niskotemperaturne adsorpcije N₂ na temperaturi tečnog azota (LTNA)

Teksturalne osobine uzoraka katalizatora i ugljeničnih nanocevi (specifična površina, srednji prečnik pora, distribucija pora po veličini, ukupna zapremina pora) određivane su metodom niskotemperaturne adsorpcije N₂ na temperaturi tečnog N₂ (-196 °C) u struji He kao nosećeg gasa. Za merenje je korišćen instrument Micromeritics ASAP-2000. Merenje se zasniva na statičkoj monomolekularnoj adsorpciji N₂ na temperaturi njegovog tečnog agregatnog stanja. Za izračunavanje specifične površine korišćena je Brunauer-Emmett-Teller – BET jednačina, pri čemu je za specifičnu površinu jednog molekula adsorbata – tečnog N₂ uzeta vrednost od $16,2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$. Ukupna zapremina pora, kao i srednji prečnik pora su određeni na osnovu desorpcione grane adsorpciono-desorpcione izoterme (histerezisa) i izračunati koristeći Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu [17]. Ispitivani uzorci su pre merenja degasirani na temperaturi od 250 °C.

3.6.6. Metode za određivanje termičkih osobina - diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna skening kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TG)

Termičko ponašanje ispitivanih uzoraka ugljeničnih nanocevi u struji vazduha pri brzini zagrevanja od 10 °C/min od sobne temperature do 1000 °C praćeno je na uređaju za diferencijalnu termičku i termogravimetrijsku analizu (DTA/TG) (Derivatograph MOM-1).

Termičke osobine uzoraka ugljeničnih nanocevi ispitane su i na uređaju SDT Q600 TA za diferencijalnu termičku analizu (DTA), diferencijalnu skening kalorimetriju (DSC) i termogravimetrijsku analizu (TG) u režimu temperaturno-programirane oksidacije (TPO) i temperaturno-programirane redukcije (TPH). Merenja su izvršena u temperaturnom intervalu od 25-1000 °C pri brzini zagrevanja od 10 °C/min i zapreminskom protoku od 100 ml/min gasne smeše 5%O₂/He pri TPO režimu i 10%H₂/Ar pri TPH režimu. Dinamika zagrevanja, kao i zapreminski protok smeše gasova regulisani su odgovarajućim kontrolerima u sastavu opreme.

3.6.7. Metoda Raman spektroskopije u kombinaciji sa mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM)

Metoda Raman spektroskopije ispitivanih uzoraka ugljeničnih nanocevi u kombinaciji sa mikroskopijom atomskim silama (Raman Spectroscopy - Atomic Force Microscopy – RS-AFM) je izvedena na spektrometru LabRam HR-800 Horiba Jobin Yvon. Za ekscitaciju je korišćeno zraćenje talasne dužine 532,2 nm iz dvofrekventnog Nd:YAG lasera. Odgovarajući spektri snimljeni su na osnovu geometrije pozadinskog rasipanja pri rezoluciji od 2 cm⁻¹ pomoću Peltier-cooled kamere [18].

3.6.8. Metoda infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

Metoda infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) ispitivanog uzorka ugljeničnih nanocevi izvedena je na instrumentu Bruker Vertex 70 u intervalu talasnih brojeva od 4000 cm⁻¹ do 1000 cm⁻¹ sa rezolucijom od 2 cm⁻¹. Uzorak UNC je za FTIR ispitivanje pripremljen KBr tehnikom za čvrste uzorke, pri čemu je pomenuti uzorak pomešan sa spektroskopski čistim KBr u odnosu 1 : 10.

3.7. LITERATURA

1. V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, Carbon 33 (1995) 1727.
2. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas, Carbon 34 (1996) 124.
3. I. Willems, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 71.
4. B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, Catal. Today 102 (2005) 23.
5. N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J. B. Nagy, J. Mol. Catal. A: Chem. 181 (2002) 57.
6. A. Serquis, X. Z. Liao, J. Y. Huang, Q. X. Jia, D. E. Peterson, Y. T. Zhu, Carbon 41 (2003) 2635.
7. H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 13838.
8. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, Appl. Phys. A 67 (1998) 29.
9. J. Liu, A. G. Rinzler, H. G. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, et al., Science 280 (1998) 1253.
10. J. G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S.G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, Chem. Phys. Lett. 386 (2004) 239.
11. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/newactive/thiamethoxam_en.pdf (2014)
12. W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, Appl. Catal. B 46 (2003) 341.
13. G. Boskovic, S. Ratkovic, M. Kovacevic, P. Putanov, Favorable Pd-SnO₂ entities for water denitration reaction, 20th Congress of the Society of Chemists and Technologies of Macedonia, CHE-19-E, Ohrid 2008.
14. G. Boskovic, M. Kovacevic, E. Kiss, J. Radnik, M. Pohl, M. Schneider, U. Bentrup, A. Bruckner, Int. J. Environ. Sci. Technol. 9 (2012) 235.
15. M. Corrias, B. Caussat, A. Ayrat, J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4475.
16. D. Jiménez, X. Cartoixa, E. Miranda, J. Suñé, F. A. Chaves, S. Roche, Nanotechnology 18 (2007) 125201.
17. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
18. N. Peica, S. Röhrig, A. Rüdiger, K. Brose, C. Thomsen, J. Maultzsch, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 2708.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI CO I CH₄ U PRISUSTVU I SERIJE MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ KAO NOSAČEM

4.1.1. Prinos ugljenika

Aktivnost katalizatora u reakciji sinteze ugljeničnih nanocevi izražava se preko prinosa ugljenika [%] koji se računa na osnovu mase katalizatora posle redukcije i mase uzorka UNC nakon sinteze po sledećoj formuli [1]:

$$\text{prinos ugljenika [\%]} = \frac{(m_{\text{tot.}} - m_{\text{red.kat.}})}{m_{\text{red.kat.}}} \times 100 \quad (4.1)$$

gde su:

$m_{\text{tot.}}$ - ukupna masa uzorka UNC nakon sinteze (uključuje nastale UNC, katalizator i eventualno prisutne ugljenične nečistoće), [g];

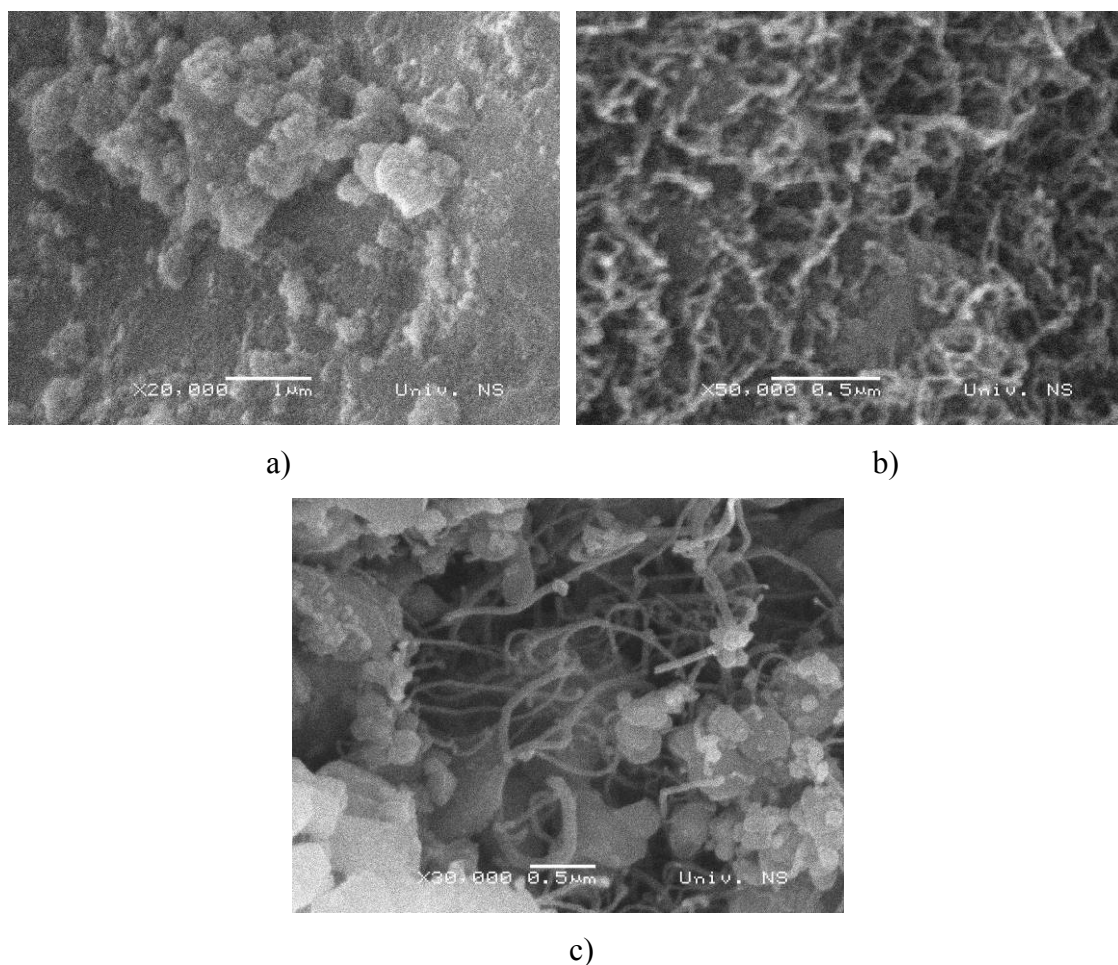
$m_{\text{red.kat.}}$ - masa katalizatora nakon redukcije (izmerena u posebnom eksperimentu), [g].

Pod prinosom ugljenika se podrazumeva procenat sintetisanih ugljeničnih nanocevi i eventualno nastalih ugljeničnih nečistoća, u odnosu na masu redukovanog katalizatora.

Ukupna masa svih uzoraka UNC sintetisanih u struji CO i CH₄ u prisustvu I serije monometalnih katalizatora sa Al₂O₃ kao nosačem bila je približno jednaka masi odgovarajućih katalizatora nakon redukcije. Ovo ukazuje da ni na jednom katalizatoru nije ostvaren merljiv prinos ugljenika, ali s obzirom da su svi finalni proizvodi sinteze bili crne boje može se zaključiti da su primenjeni katalizatori pokazali izvesnu aktivnost.

4.1.2. SEM i EDS karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

U cilju određivanja aktivnosti pojedinačnih katalizatora, finalni proizvodi sinteze UNC karakterisani su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) u kombinaciji sa metodom mikroanalize pomoću disperzije X-zraka (EDS). Na slici 4.1 su prikazani SEM snimci UNC sintetisanih u struji CO u prisustvu I serije monometalnih katalizatora.

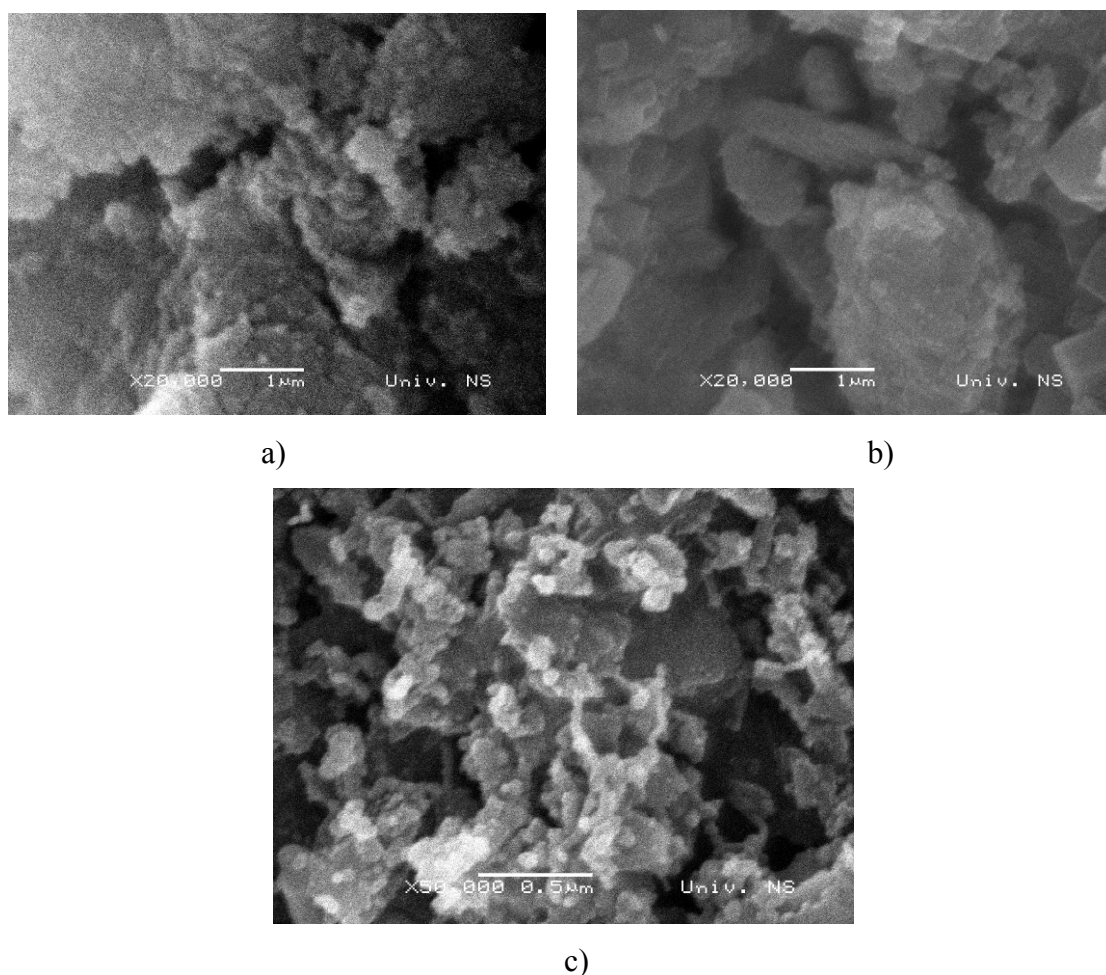


Slika 4.1. SEM snimci UNC sintetisanih u struji CO u prisustvu a) $^{13}\text{Fe-A}$; b) $^{13}\text{Co-A}$ i c) $^{13}\text{Ni-A}$ katalizatora

Kvalitet i prinos sintetisanih UNC zavise, kako od parametara sinteze, tako i od vrste primenjenog katalizatora, odnosno interakcije između metala i nosača [2]. Kao što se može uočiti sa SEM snimaka, katalizatori na bazi Co i Ni pokazali su relativno malu aktivnost u reakciji sinteze UNC, dok je katalizator na bazi Fe bio potpuno neaktivan. Prečnici nanocevi sintetisanih na $^{13}\text{Co-A}$ i $^{13}\text{Ni-A}$ katalizatorima kretali su se u širokom opsegu (20-80 nm). Poznato je da se HDGF metodom dobijaju ugljenične nanocevi čiji je spoljašnji prečnik približno jednak prečniku metalnih čestica katalizatora, što je u literaturi poznato kao tzv. *replika efekat* [3, 4]. Prema tome, može se zaključiti da su i prečnici aktivnih metalnih čestica katalizatora bili u približno istom opsegu. Takođe, na slikama 4.1b i 4.1c u pozadini sintetisanih UNC mogu se uočiti ostaci katalizatora, što ukazuje da je formirana mreža nanocevi bila izuzetno retka, dok se na nekim delovima katalizatora UNC uopšte nisu formirale. Ovo ukazuje na neravnomernu raspodelu metalnih čestica na površini nosača katalizatora ili njihovu smanjenu dostupnost molekulima CO. Razlika u morfologiji UNC sintetisanih na $^{13}\text{Co-A}$ i $^{13}\text{Ni-A}$ katalizatorima koja se može uočiti na osnovu SEM snimaka

odnosi se na njihov stepen uvijenosti, pri čemu su nanocevi sintetisane na ovom prvom znatno zamršenije, što ukazuje na prisustvo većeg broja strukturnih defekata koji su odgovorni za savijanje i uvijanje cevi [1]. Ermakova i saradnici [5] ukazali su da katalitička metalna čestica optimalne veličine omogućava dobar balans između brzine dekompozicije primenjenog izvora ugljenika i brzine precipitacije nastalih atoma ugljenika. Takođe, jednakost ove dve brzine omogućava i selektivni rast UNC, odnosno sprečavanje nastanka amornog ugljenika na površini katalizatora koji dovodi do njegove deaktivacije [1]. Prema tome, može se zaključiti da u slučaju pomenutih katalizatora na bazi Co i Ni ovakav balans nije postignut, s obzirom na izuzetno malu količinu sintetisanih UNC na površini katalizatora.

Na slici 4.2 prikazani su SEM snimci I serije monometalnih katalizatora nakon pokušaja sinteze UNC iz CH_4 kao izvora ugljenika.

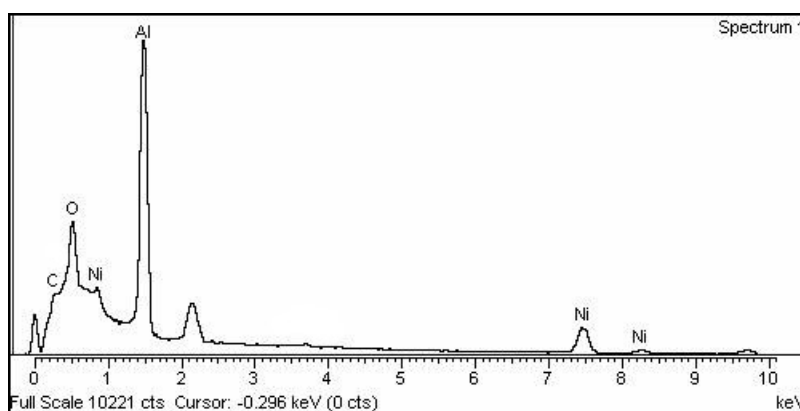


Slika 4.2. SEM snimci UNC sintetisanih u struji CH_4 u prisustvu a) 13Fe-A; b) 13Co-A i c) 13Ni-A katalizatora

Kao što se može uočiti sa SEM snimaka (slika 4.2), katalizatori na bazi Fe i Co bili su, u prisustvu CH_4 kao izvora ugljenika, potpuno neaktivni u reakciji sinteze UNC. Za razliku od njih, komercijalni 13Ni-A katalizator pokazao je izuzetno malu aktivnost o čemu svedoči po koja pojedinačna nanocev koja se može uočiti na površini katalizatora. Metan je relativno često ispitivan kao izvor ugljenika za sintezu nanocevi [5, 6]. Termodinamički je najstabilniji ugljovodonik i do njegove dekompozicije dolazi tek na temperaturi oko $900\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. U reakciji sinteze UNC, metan se uglavnom koristi u smeši sa H_2 umesto inertnog gasa, jer prema rezultatima mnogih autora prisustvo vodonika u velikoj meri sprečava povećano taloženje amornog ugljenika na visokoj temperaturi koje dovodi do deaktivacije katalizatora [6]. Naime, H_2 redukuje prekursore ugljeničnih naslaga i na taj način smanjuje šansu za veću depoziciju ugljenika. Ukoliko se reakcija sinteze odigrava na nižim temperaturama, za sprečavanje nastanka ugljeničnih naslaga dovoljno je prisustvo H_2 koji nastaje dekompozicijom izvora ugljenika. S druge strane, u slučaju primene metana, za izbegavanje procesa deaktivacije neophodna je dodatna količina H_2 . Prema tome, shodno ovim literaturnim podacima, neaktivnost ili izuzetno mala aktivnost primenjenih katalizatora u reakciji sinteze UNC u prisustvu CH_4 može se, pre svega, pripisati neadekvatnim reakcionim parametrima, odnosno nedovoljno visokoj temperaturi za dekompoziciju metana.

Na osnovu dobijenih SEM rezultata može se zaključiti da je u odabranim reakcionim uslovima najuspešnija sinteza UNC izvršena u struji CO u prisustvu komercijalnog 13Ni-A katalizatora (slika 4.1c).

U kombinaciji sa SEM metodom, uzorci sintetisanih UNC analizirani su metodom mikroanalize pomoću disperzije energija X-zraka (EDS) kojom je potvrđeno da je najveći procenat ugljenika bio prisutan u uzorku nanocevi sintetisanom u struji CO u prisustvu 13Ni-A katalizatora. Na slici 4.3 prikazan je odgovarajući EDS spektar. Elementarni sastav uzorka izražen je preko masenog udela svakog pojedinačnog elementa, pri čemu je udeo C u analiziranom uzorku iznosio 20,14 mas%.

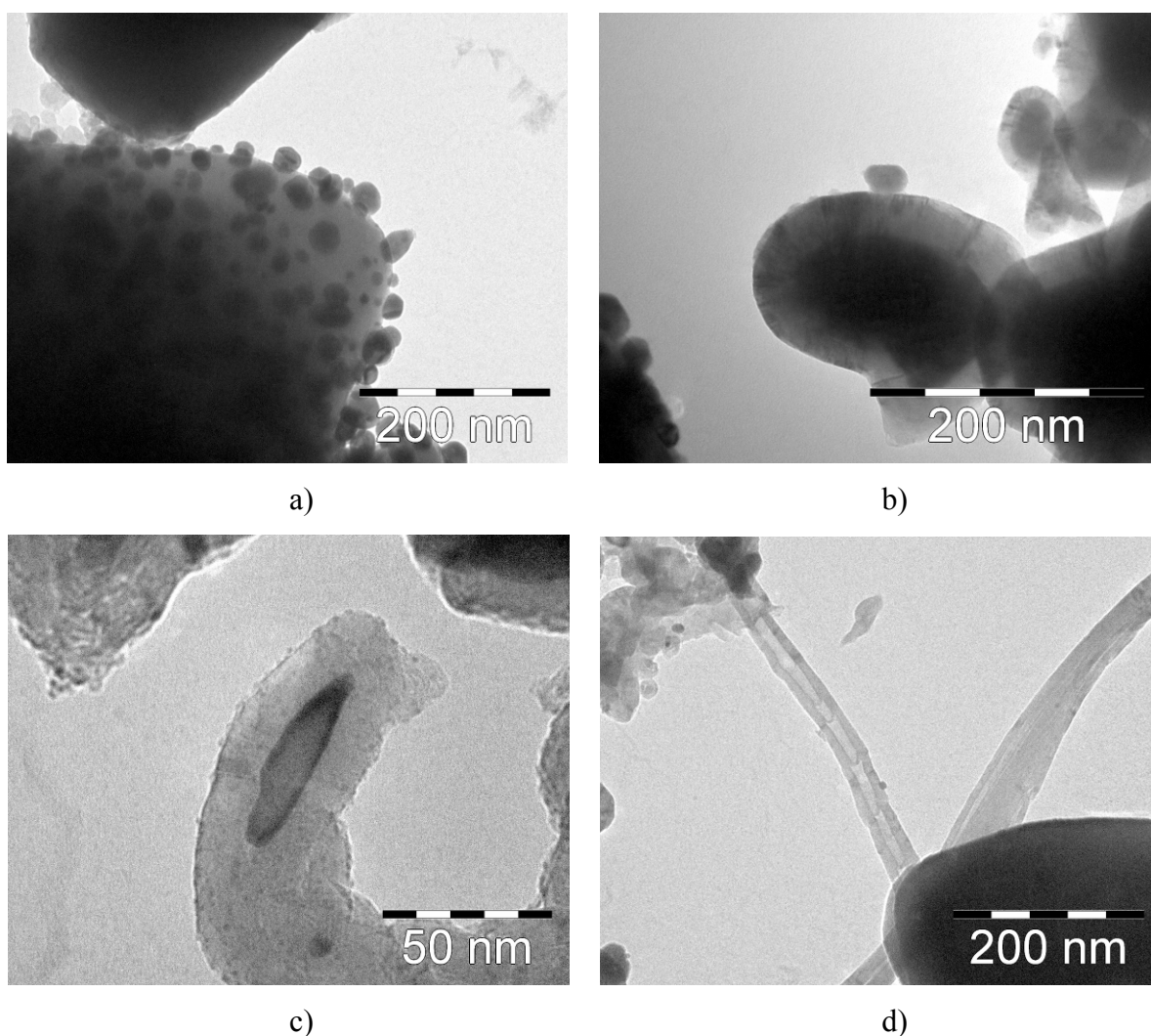


Slika 4.3. EDS spektar UNC sintetisanih u struji CO u prisustvu 13Ni-A katalizatora

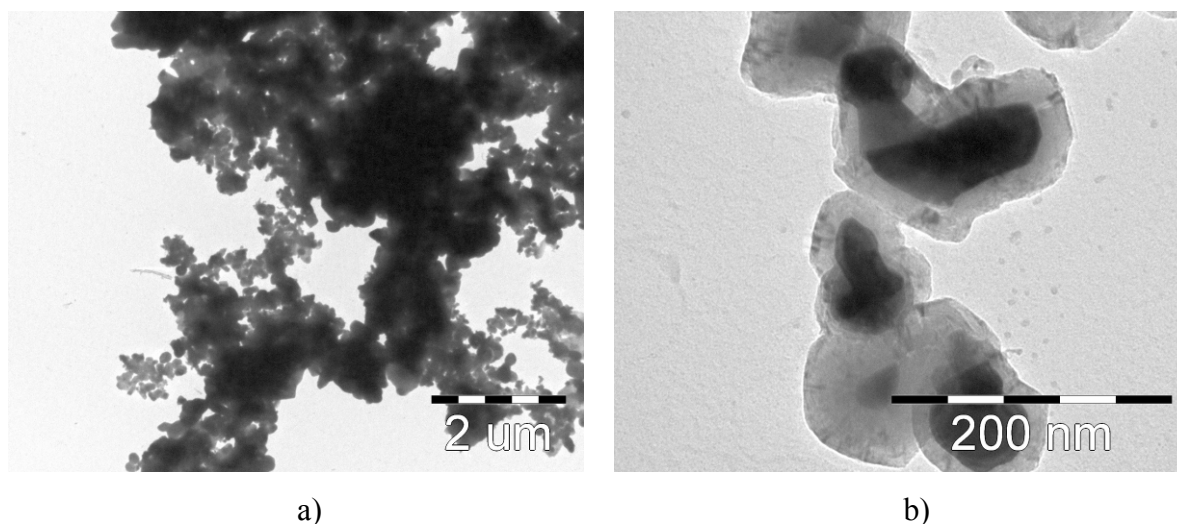
4.1.3. TEM karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Transmisiona elektronska mikroskopija jedna je od veoma važnih metoda karakterizacije ugljeničnih nanocevi. Omogućava uvid u njihov prečnik, dužinu i mehanizam rasta. Primenom transmisione mikroskopije visoke rezolucije mogu se dobiti informacije i o broju grafenskih ploča u sastavu zida VSUNC, rastojanju između njih, kao i kvalitetu, odnosno stepenu kristalizacije sintetisanih nanocevi.

U cilju detaljnije karakterizacije, uzorci UNC formirani na komercijalnom 13Ni-A katalizatoru u struji oba izvora ugljenika, analizirani su na transmisionom elektronskom mikroskopu. Na slikama 4.4 i 4.5 su prikazani odgovarajući TEM snimci.



Slika 4.4. TEM snimci UNC sintetisanih u struji CO u prisustvu 13Ni-A katalizatora: a) metalne čestice Ni na površini nosača; b) deaktivirane metalne čestice katalizatora; c) nanocjev sa metalnom nanočesticom na vrhu; d) *bambus* struktura UNC



Slika 4.5. TEM snimci UNC sintetisanih u struji CH_4 u prisustvu $^{13}\text{Ni-A}$ katalizatora: a) izgled finalnog proizvoda sinteze; b) deaktivirane metalne čestice katalizatora

Na osnovu urađene TEM analize uzoraka ugljeničnih nanocevi sintetisanih na komercijalnom Ni katalizatoru, može se zaključiti da je aktivnost katalizatora u reakciji bila izuzetno mala u prisustvu oba izvora ugljenika. Na snimcima prikazanim na slikama 4.4 i 4.5 može se uočiti prisustvo nekoliko nanocevi formiranih u struji CO, dok proizvod sinteze u struji CH_4 uglavnom sadrži ostatke katalizatora sa deaktiviranim metalnim česticama (slika 4.5a). TEM analiza ispitanih uzoraka omogućava razmatranje mogućih razloga neaktivnosti katalizatora. Naime, kao što se može videti sa slike 4.4a, metalne čestice Ni relativno su uniformno raspoređene na površini nosača i njihov prečnik je u opsegu od 5-40 nm. S obzirom na činjenicu, da ovaj snimak predstavlja deo finalnog proizvoda sinteze, a shodno izgledu metalnih čestica, može se zaključiti da one nisu ni došle u dodir sa molekulima CO. Prema tome, jedan od razloga neaktivnosti katalizatora svakako se može pripisati njegovom neodgovarajućem obliku za reakciju formiranja nanocevi, kako u smislu veličine katalitičkih čestica, tako i načina njegovog punjenja u reaktoru. Takođe, veći deo metala, potencijalno aktivnog za nastanak UNC, ostao je deaktiviran (enkapsuliran) grafenskim slojevima (slike 4.4b i 4.5b). Kao što se može uočiti sa odgovarajućih TEM snimaka, enkapsulirane metalne čestice imaju mnogo veći prečnik u odnosu na one koje nisu učestvovala u reakciji (slika 4.4a), tako da se može pretpostaviti da su nastale procesom aglomeracije tokom redukcije katalizatora ili sinteze UNC. Ovako velike metalne čestice ne predstavljaju odgovarajuće aktivne centre za rast UNC i tokom reakcije dolazi do njihove enkapsulacije, odnosno zatvaranja grafenskim slojevima [7]. Proces aglomeracije na temperaturi redukcije i/ili reakcije ($700\text{ }^\circ\text{C}$) potpomognut je i prisustvom čestica malog prečnika koje su mnogo mobilnije na povišenoj temperaturi u odnosu na one veće [8, 9]. Takođe, odabrani katalizator na bazi Ni sadrži 13 mas% metala, što u slučaju

uniformne raspodele čestica na nosaču znači i da se one nalaze relativno blizu jedna drugoj (slika 4.4a), pa je time i veća verovatnoća da će doći do njihove aglomeracije. Proces deaktivacije katalizatora u reakciji sinteze UNC može se posmatrati sa dva aspekta, pri čemu se oba baziraju na odnosu brzine dekompozicije izvora ugljenika i precipitacije nastalih C atoma. Naime, u slučaju aglomeracije metalnih čestica, novoformirane čestice su većeg prečnika i samim tim ne predstavljaju odgovarajuće aktivne centre za rast UNC [7]. Disbalans između brzine razgradnje izvora ugljenika i brzine precipitacije formiranih C atoma na ovako velikim česticama ima za posledicu nastanak grafenske kape koja ne poseduje dovoljnu kinetičku energiju da bi se odvojila od metalne čestice, tako da nastavlja da raste na njoj i postepeno je zatvara, odnosno enkapsulira [10]. Katalizator ostaje deaktiviran mehanizmom koji bi najviše odgovarao deaktivaciji koksom. Drugi aspekt deaktivacije katalizatora povezan je sa neselektivnim rastom UNC koji se javlja, takođe kao posledica disbalansa između pomenutih brzina. U ovom slučaju, usled homolitičke dekompozicije izvora ugljenika dolazi do nakupljanja amorfnog ugljenika na površini katalitičkih metalnih čestica koje se na ovaj način deaktiviraju. Prema istraživanju Fonseca i saradnika [11], ova pojava je uzrokovana niskim sadržajem metala u sastavu katalizatora, odnosno malim brojem čestica koje po svojoj veličini predstavljaju potencijalne aktivne centre za rast UNC. Nastali neselektivni oblici ugljenika prekrivaju metalne čestice i na taj način sprečavaju njihov kontakt sa izvorom ugljenika. Pomenuti oblici deaktivacije ne isključuju jedan drugog, što znači da na jednom uzorku katalizatora pri određenim reakcionim uslovima može doći do enkapsulacije metala, kao i formiranja neselektivnih vrsta ugljenika [12].

Jedna od karakterističnih struktura ugljeničnih nanocevi koja se formirala u struji CO je tzv. *bambus* struktura prikazana na slici 4.4d. Formiranje ovakve strukture se prema većini autora vezuje za bazni model rasta nanocevi. Lee i Park [13] predložili su mehanizam rasta *bambus* strukture nanocevi prema kojem se grafenski sloj, formiran na površini metalne čestice, podiže usled pritiska ispod sloja. Tokom rasta nanocevi, nastali grafenski slojevi se postepeno podižu i na ovaj način formiraju prazne segmente unutar cevi međusobno razdvojene grafenskim slojevima. S obzirom na to da se grafenski slojevi unutar zida nanocevi kombinuju sa grafenskim slojevima iz svakog novonastalog segmenta, to ima za posledicu povećanje debljine zida UNC.

Na slici 4.4c može se uočiti ugljenična nanoccev sa katalitičkom nanočesticom na vrhu što ukazuje na tzv. vršni model rasta. Ovaj model rasta UNC predložen je od strane mnogih autora [14-16] i zasniva se na slaboj interakciji između čestica metala i nosača. Kao što se može videti sa slike 4.4a, oblik metalne čestice na vrhu UNC izdužen je i razlikuje se od oblika originalne čestice na kojoj je rast započet. Ovo ukazuje da je ponašanje Ni čestica na temperaturi reakcije bilo blisko

ponašanju tečnosti (*eng.* liquid-like behavior), pa je usled slabe interakcije sa nosačem, prilikom njihovog odvajanja od nosača došlo do izduživanja i enkapsulacije od strane rastuće nanocevi [6]. Ponašanje čestica aktivne faze koje je blisko ponašanju tečnosti dovodi se u vezu i sa deaktivacijom katalizatora do koje je došlo na oba sintetisana uzorka UNC. Naime, temperatura redukcije i reakcije UNC (700 °C) viša je od Tamman-ove i Huttig-ove temperature za Ni [8], što ima za posledicu veliku brzinu difuzije metalnih čestica, njihovu aglomeraciju, a potom i deaktivaciju grafenskim slojevima.

4.1.4. Teksturalne karakteristike I serije monometalnih katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Najbitniji parametri teksture: specifična površina, srednji prečnik i zapremina pora, uzoraka I serije monometalnih katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi prikazani su u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Teksturalne karakteristike I serije monometalnih katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi

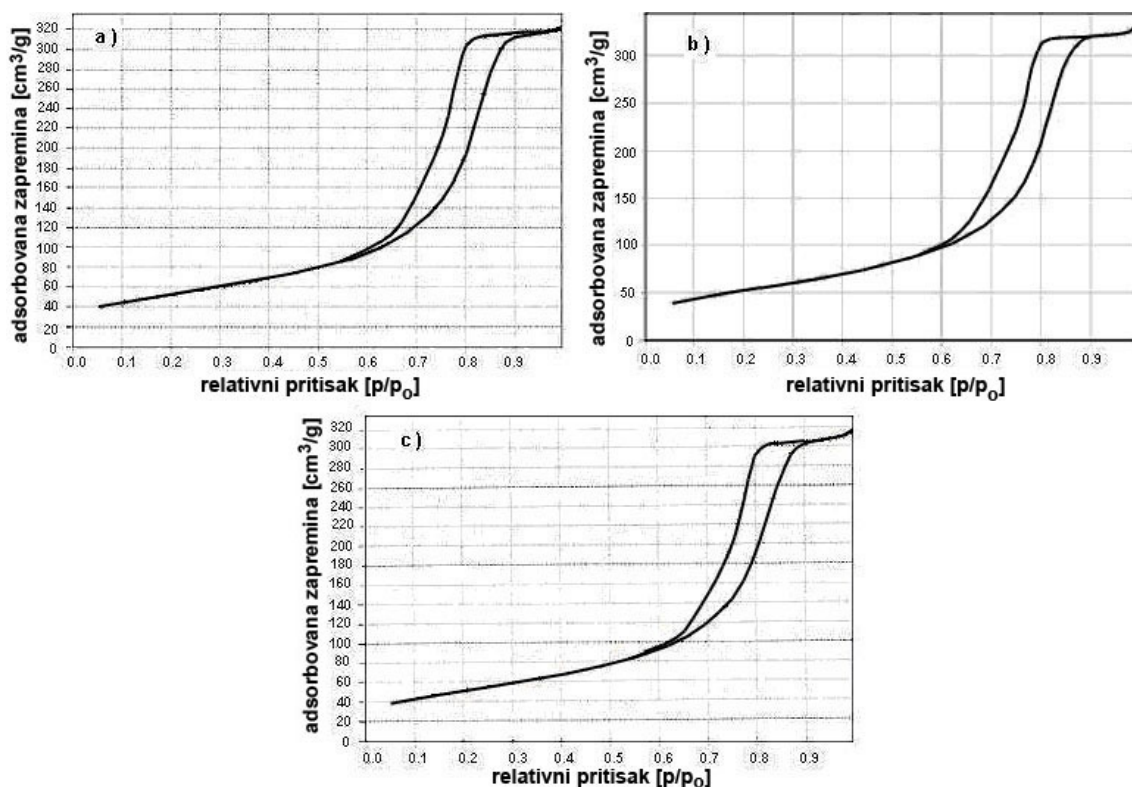
| Oznaka katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi | Specifična površina [m ² /g] | Srednji prečnik pora [nm] | Zapremina pora [cm ³ /g] |
|---|---|---------------------------|-------------------------------------|
| 13Fe-A | 190 | 10,5 | 0,5 |
| 13Co-A | 189 | 10,2 | 0,5 |
| 13Ni-A | 3 | 18,7 | 0,02 |
| 13Fe-A_UNC_CO* | 190 | 10,5 | 0,5 |
| 13Co-A_UNC_CO | 191 | 10,2 | 0,5 |
| 13Ni-A_UNC_CO | 6 | 15,2 | 0,02 |
| 13Fe-A_UNC_CH ₄ * | 184 | 10,5 | 0,5 |
| 13Co-A_UNC_CH ₄ | 190 | 10,4 | 0,5 |
| 13Ni-A_UNC_CH ₄ | 5 | 16,5 | 0,02 |

* oznaka sintetisanih ugljeničnih nanocevi sastoji se od oznake katalizatora, skraćenice "UNC" (ugljenične nanocevi) i izvora ugljenika korišćenog u reakciji sinteze

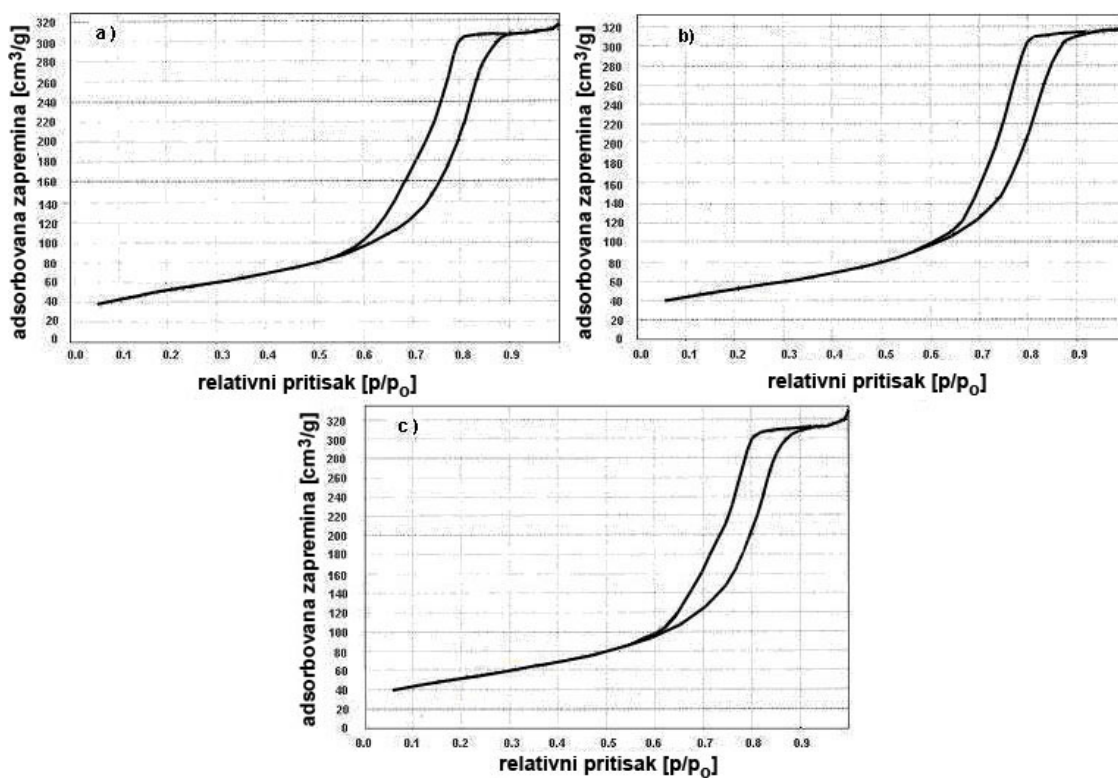
Kao što se iz Tabele 4.1 može uočiti, teksturalne karakteristike katalizatora na bazi Fe i Co, kao i odgovarajućih uzoraka sintetisanih ugljeničnih nanocevi su vrlo slične, o čemu govore približno iste vrednosti specifične površine, srednjeg prečnika pora i zapremine pora. Ovo ukazuje

na malu aktivnost katalizatora u reakciji sinteze, odnosno mala količina formiranih UNC je neznatno uticala na teksturalne karakteristike katalizatora korišćenih za njihovi sintezu, a što je u saglasnosti i sa rezultatima SEM karakterizacije. Za razliku od sintetisanih katalizatora, komercijalni katalizator na bazi Ni ima znatno manju vrednost specifične površine i zapremine pora. Na uzorcima ugljeničnih nanocevi sintetisanih na ovom katalizatoru u prisustvu oba izvora ugljenika može se uočiti neznatno povećanje specifične površine u odnosu na sam katalizator, što je posledica prisustva izvesne količine nanocevi nakon sinteze.

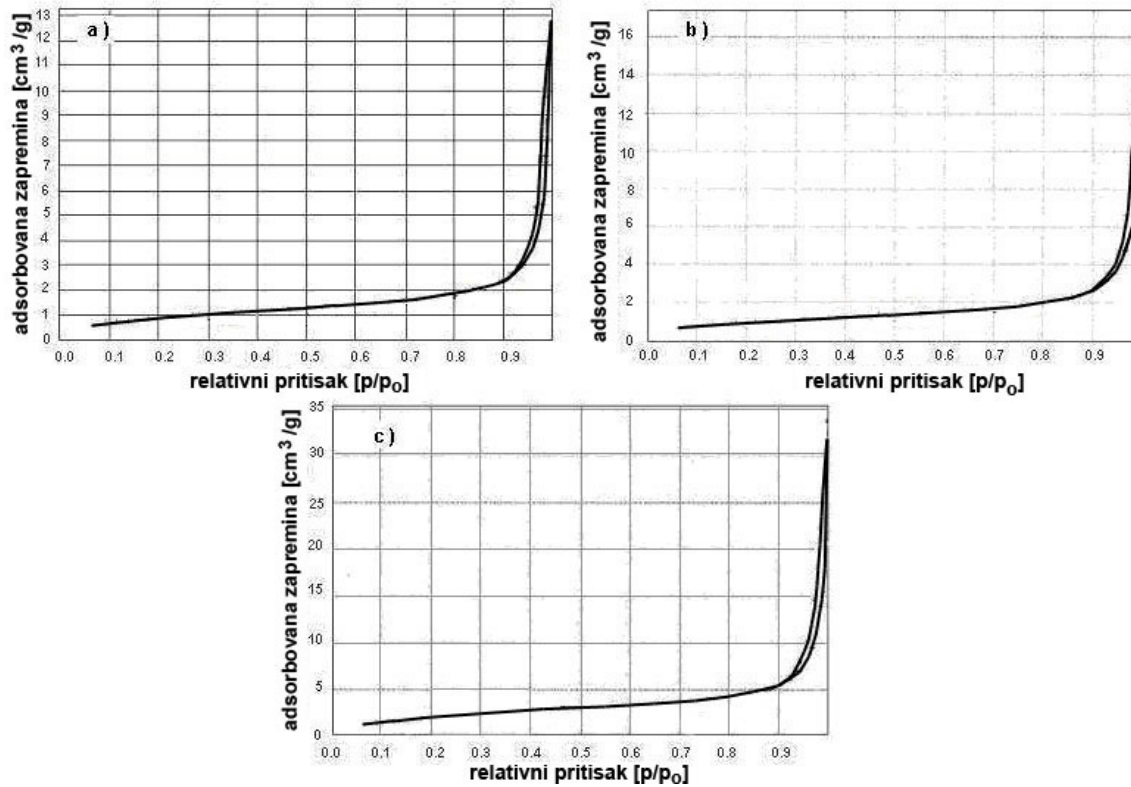
Na slikama 4.6-4.8 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme svih uzoraka I serije monometalnih katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi. Izoterme katalizatora $^{13}\text{Fe-A}$ i $^{13}\text{Co-A}$, kao i odgovarajućih proizvoda sinteze na njima, karakterišu se istim tipom histerezisne petlje tipa H1 prema IUPAC-ovoj klasifikaciji po Brunauer-Deming-Deming-Telleru (Brunauer—Deming—Deming—Teller) [17]. Histerezisna petlja tipa H1 ukazuje na dobro uređenu i definisanu poroznu strukturu ovih uzoraka sa porama cilindričnog oblika (slike 4.6 i 4.7). S druge strane, komercijalni katalizator na bazi Ni i nanocevi sintetisane na njemu, karakterišu se histerezisnom petljom tipa H3 koja je pokazatelj potpuno drugačije porozne strukture. Naime, ovi uzorci imaju lisnatu strukturu, tako da su pore nalik na pukotine i rasece [18] (slika 4.8).



Slika 4.6. N_2 adsorpciono-desorpcione izoterme za uzorke: a) $^{13}\text{Fe-A}$; b) $^{13}\text{Fe-A_UNC_CO}$; c) $^{13}\text{Fe-A_UNC_CH}_4$

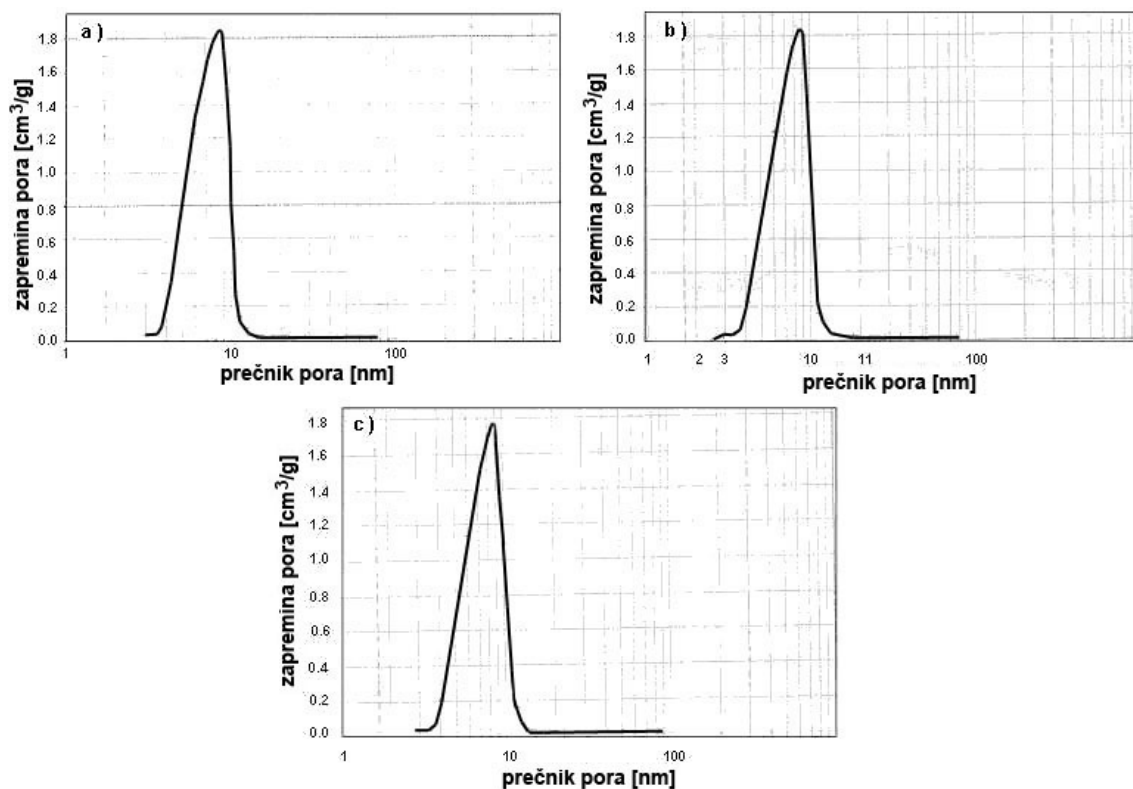


Slika 4.7. N_2 adsorpciono-desorpcione izoterme za uzorke: a) 13Co-A; b) 13Co-A_UNC_CO; c) 13Co-A_UNC_CH₄

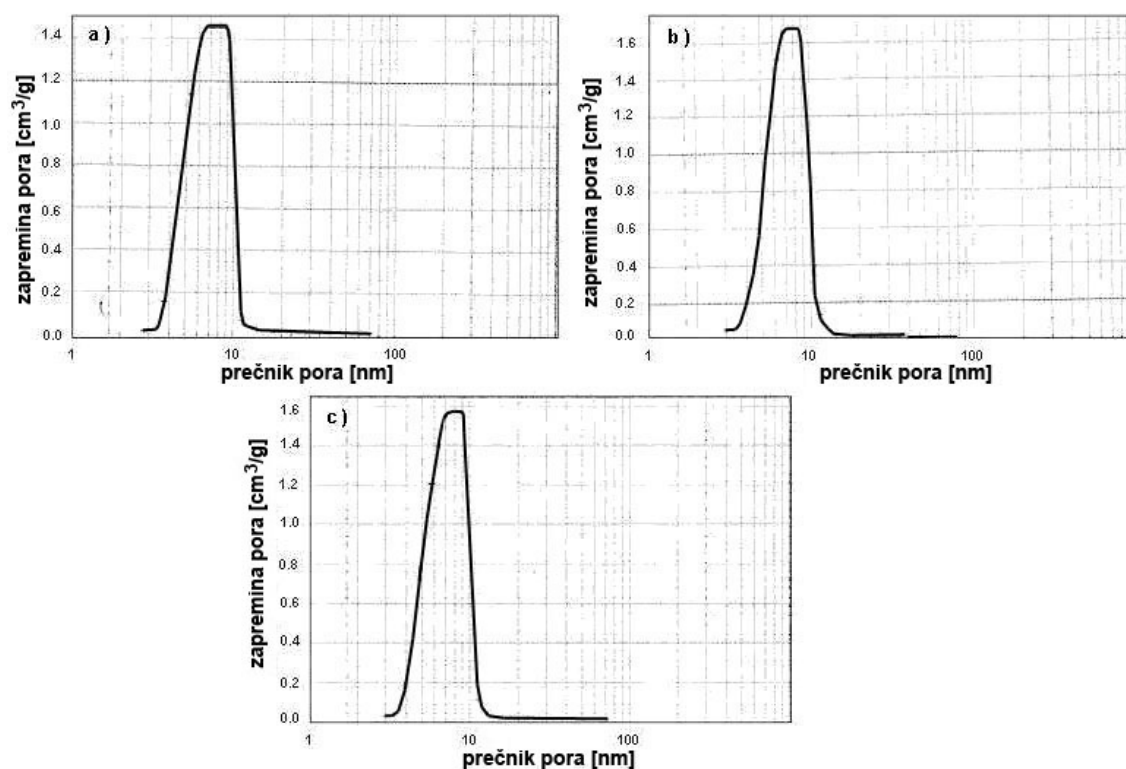


Slika 4.8. N_2 adsorpciono-desorpcione izoterme za uzorke: a) 13Ni-A; b) 13Ni-A_UNC_CO; c) 13Ni-A_UNC_CH₄

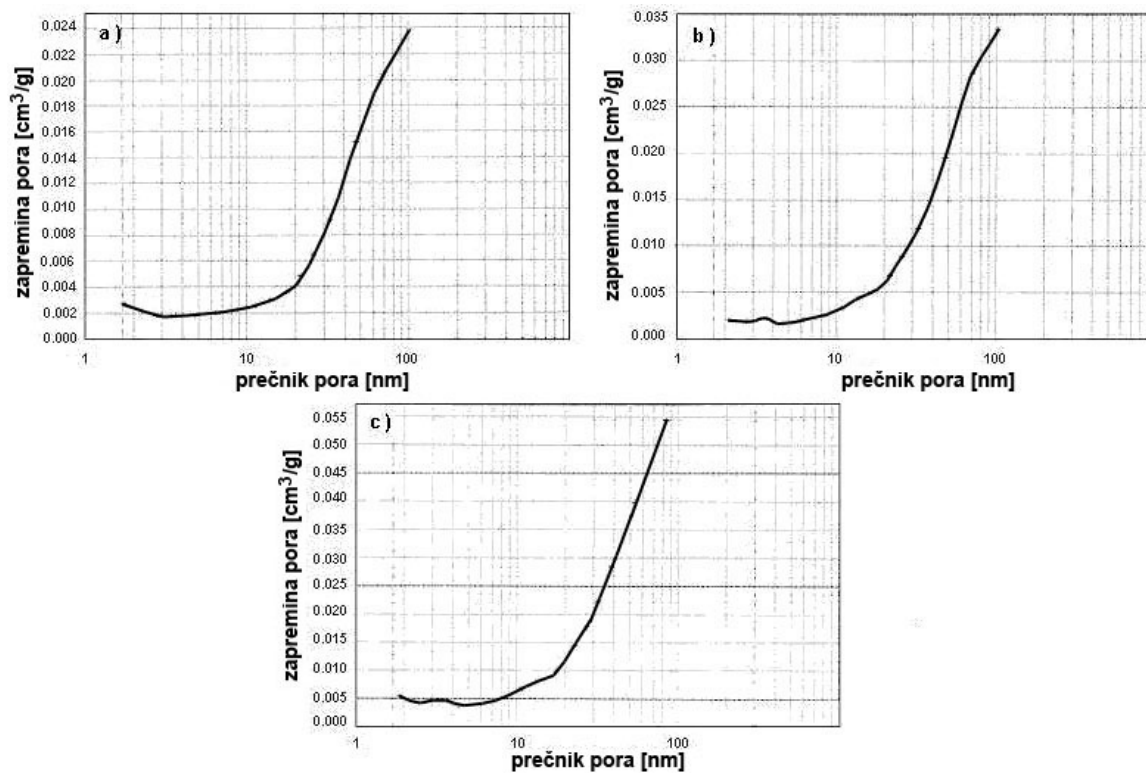
Distribucija pora u svim ispitanim uzorcima izračunata je metodom Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [19] na osnovu desorpcione grane izoterme i prikazana je na slikama 4.9-4.11. Sintetisani katalizatori na bazi Fe i Co, kao i odgovarajući uzorci nanocevi imaju veoma sličnu raspodelu pora – monomodalnu, pri čemu prisutne pore prema svom prečniku (3-11 nm) spadaju u grupu mezopora (IUPAC-ova klasifikacija pora) [18]. Slična raspodela pora uzoraka katalizatora i odgovarajućih proizvoda sinteze takođe potvrđuje neaktivnost, ili izuzetno malu aktivnost, primenjenih katalizatora. Za razliku od sintetisanih katalizatora, komercijalni katalizator na bazi Ni karakteriše se širokom raspodelom pora, pri čemu dominiraju makropore (prečnik preko 50 nm), ali postoje i mikropore (prečnik manji od 2 nm) čiji tačan udeo nije moguće odrediti zbog ograničenja primenjenog uređaja (nedostatak visokog vakuuma i kriptona kao adsorbata). Slična raspodela pora, kao što se može uočiti sa slike 4.11, karakteristična je i za uzorke nanocevi sintetisanih na ovom katalizatoru. Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 4.1, može se uočiti smanjenje srednjeg prečnika pora uzoraka 13Ni-A_UNC_CO i 13Ni-A_UNC_CH₄ u odnosu na katalizator, što može biti posledica deaktivacije metalnih čestica koja je potvrđena i TEM analizom. Takođe, ukupna zapremina pora komercijalnog 13Ni-A katalizatora je 25 puta manja u odnosu na zapreminu pora sintetisanih katalizatora. Ako se uzmu u obzir i odgovarajući srednji prečnici pora, može se zaključiti da poroznu strukturu komercijalnog katalizatora uglavnom čini mali broj većih pora. Prema tome, postoji verovatnoća da je i veći deo metala lociran na površini nosača, umesto u unutrašnjosti pora, što je još jedan od mogućih razloga nešto bolje aktivnosti ovog katalizatora u reakciji sinteze UNC.



Slika 4.9. Prikaz BJH distribucije pora na osnovu desorpcione grane izoterme za uzorke: a) 13Fe-A; b) 13Fe-A_UNC_CO; c) 13Fe-A_UNC_CH₄



Slika 4.10. Prikaz BJH distribucije pora na osnovu desorpcione grane izoterme za uzorke: a) 13Co-A; b) 13Co-A_UNC_CO; c) 13Co-A_UNC_CH₄



Slika 4.11. Prikaz BJH distribucije pora na osnovu desorpcione grane izoterme za uzorke: a) 13Ni-A; b) 13Ni-A_UNC_CO; c) 13Ni-A_UNC_CH₄

4.2. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C_2H_4 U PRISUSTVU II SERIJE MONOMETALNIH KATALIZATORA SA Al_2O_3 I SiO_2 KAO NOSAČIMA

Prethodno izloženi rezultati preliminarnih eksperimenata pokazali su malu aktivnost I serije monometalnih katalizatora u reakciji sinteze UNC pri datim eksperimentalnim uslovima. Dalji eksperimenti sinteze izvedeni su u horizontalnom reaktoru u struji C_2H_4 i u prisustvu II serije monometalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima. Ova serija katalizatora sintetisana je metodom kontrolisane adsorpcije sa ciljem postizanja nominalnih 5 mas% metala. Brojni autori ukazuju da sadržaj metala u sastavu katalizatora za sintezu UNC HDGF metodom ima veliki uticaj na njegovu aktivnost i selektivnost [20]. Udeo metala se uglavnom kreće u intervalu od 2,5-10 mas%. Suviše mali udeo metala ne obezbeđuje dovoljno aktivnih centara za rast UNC, što dovodi do stvaranja amorfno ugljenika [11]. S druge strane, udeo metala iznad 10 mas% ima za posledicu stvaranje neselektivnih vrsta ugljeničnih nanomaterijala (vlakna, šipke, itd.), kao i enkapsulaciju metalnih čestica grafenskim slojevima [21], što je i pokazano u prethodnom delu na primeru 13Ni-A katalizatora.

4.2.1. Prinos ugljenika

U Tabeli 4.2 prikazani su prinosi ugljenika dobijeni na uzorcima II serije monometalnih katalizatora. Ostvareni prinosi ugljenika su izračunati za svaki uzorak katalizatora po formuli (4.1).

Tabela 4.2. Prinos ugljenika dobijen na uzorcima II serije monometalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima

| Oznaka uzorka katalizatora | Prinos ugljenika [%] |
|----------------------------|----------------------|
| 5Fe-A | 46,6 |
| 5Co-A | 80,9 |
| 5Ni-A | 86,6 |
| 5Fe-S | 90,4 |
| 5Co-S | 33,3 |
| 5Ni-S | - |

Na osnovu rezultata iz Tabele 4.2 može se videti da na prinos ugljenika utiče, ne samo vrsta aktivne faze, nego i priroda nosača katalizatora. Katalizatori sa Al_2O_3 kao nosačem pokazali su zadovoljavajuću aktivnost u reakciji sinteze UNC, pri čemu je najveći prinos ugljenika ostvaren u prisustvu katalizatora na bazi Ni, a najmanji na 5Fe-A katalizatoru. U slučaju katalizatora koji su sintetisani na SiO_2 kao nosaču, situacija je obrnuta. Na 5Fe-S katalizatoru ostvaren je najveći prinos od 90,4%, za razliku od 5Ni-S katalizatora koji je u reakciji sinteze bio neaktivan.

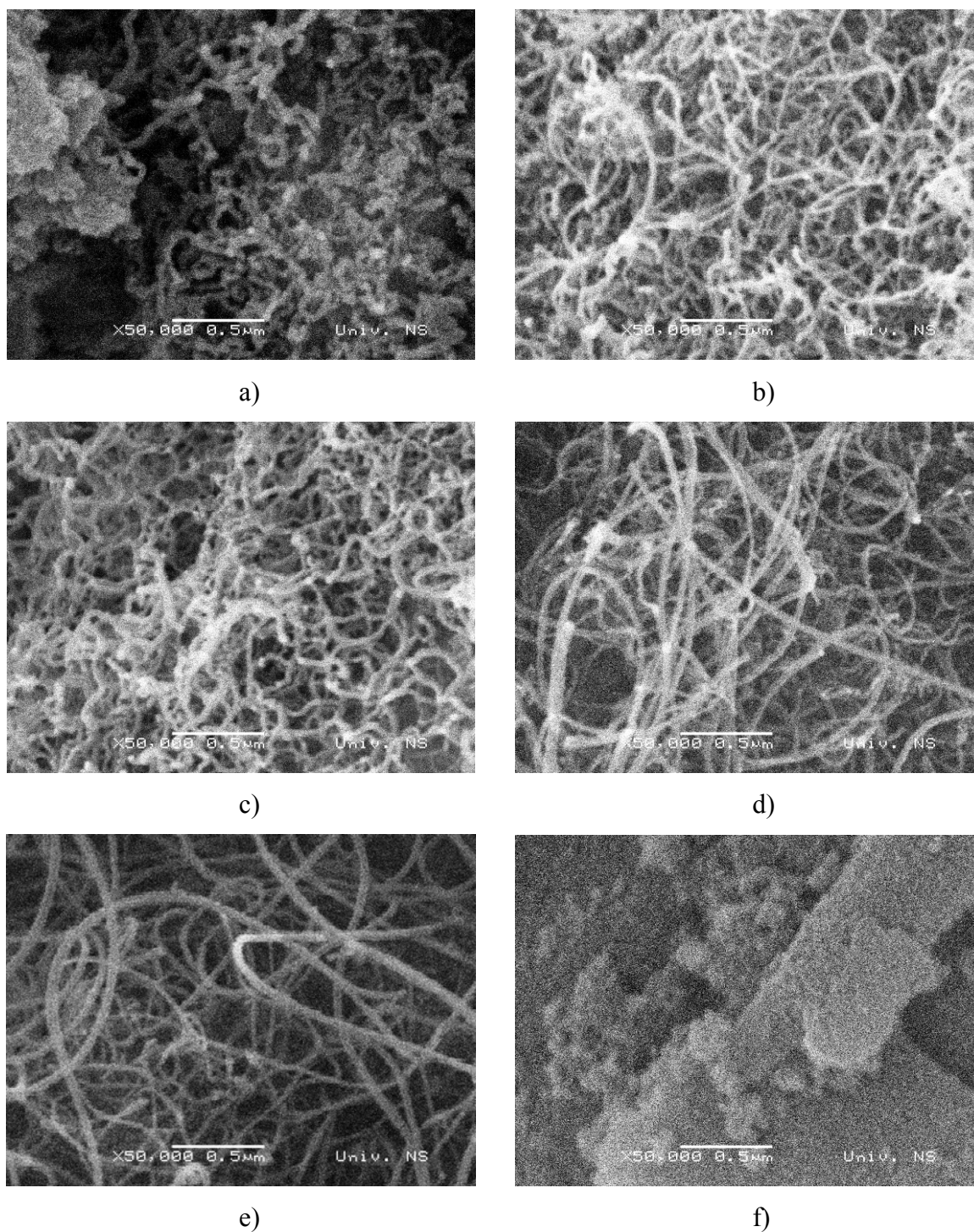
U reakciji sinteze ugljeničnih nanocevi metodom hemijske depozicije iz gasne faze potrebno je izvršiti odabir odgovarajućeg katalizatora, kao i uslova sinteze, tako da se ostvari, ne samo visok prinos ugljenika, već i da sintetisane UNC budu odgovarajućeg kvaliteta. Klinke i saradnici [22] istraživali su rast UNC u prisustvu katalizatora na bazi Fe, Co i Ni u struji acetilena i zaključili da se najveća gustina nanocevi postiže na metalnim česticama Fe na bilo kojoj temperaturi u intervalu od 580-1000 °C. Hernadi i saradnici [23] testirali su katalizatore na bazi Fe i Co na različitim nosačima i u struji različitih ugljovodonika. Rezultati njihovog istraživanja pokazali su da je Fe/ SiO_2 katalizator bio najaktivniji u reakciji sinteze UNC u struji različitih nezasićenih ugljovodonika. Ipak, kada je u pitanju kvalitet sintetisanih nanocevi, većina autora daje prednost Co kao aktivnoj fazi. Fonseca i saradnici [24] su u svom istraživanju došli do sličnih rezultata koji se mogu sumirati na sledeći način: u reakciji sinteze UNC, Fe je aktivnije u odnosu na Co, ali je kvalitet sintetisanih nanocevi, u smislu stepena kristalizacije i grafitizacije, slabiji u prisustvu Fe kao aktivne faze. Prema rezultatima Willems-a i saradnika [25], katalizatori na bazi Co pokazali su zadovoljavajuću aktivnost u sintezi UNC visokog stepena kristalizacije, za razliku od Fe i Ni u čijem prisustvu se dobija veći prinos ugljenika, ali su sintetisane nanocevi znatno slabijeg kvaliteta. Takođe, do sličnih rezultata došli su i Kong i saradnici [2], uz zaključak da je Fe/ SiO_2 najaktivniji monometalni

katalizator u reakciji dekompozicije različitih nezasićenih ugljovodonika. Većina istraživača koja je testirala katalizatore na bazi Ni, slaže se u činjenici da Ni više favorizuje dobijanje drugih struktura ugljeničnih nanomaterijala, kao što su *bambus* strukture, vlakna, itd. [20], što je i u saglasnosti sa prethodno prikazanim preliminarnim rezultatima na 13Ni-A katalizatoru.

Uticaoj sadržaja metala u sastavu katalizatora je, takođe, bio tema brojnih istraživanja. Pérez-Cabero i saradnici [21] testirali su katalizatore na bazi Fe sa različitim sadržajem metala. Autori su zaključili da su svi katalizatori bili aktivni u reakciji sinteze VSUNC, ali su pri tome, prinos i vrsta formiranih ugljeničnih produkata u mnogome zavisili od udela Fe. Na katalizatoru sa 2,3 mas% Fe ostvaren je mali prinos VSUNC, dok je povećanjem sadržaja metala na 4,4 mas% povećan i prinos sintetisanih cevi. Takođe, oba katalizatora pokazala su zadovoljavajuću selektivnost, jer proizvodi sinteze nisu sadržali ugljenična nanovlakna, niti enkapsulirane metalne čestice. S druge strane, na katalizatoru sa 8 mas% Fe, pored UNC, formirana je i velika količina amorfno ugljenika. Najlošiji rezultati ostvareni su na katalizatoru sa najvećim udelom metala (28,5 mas%). Proizvod sinteze sadržao je spiralne strukture, ugljenična nanovlakna, kao i enkapsulirane metalne čestice (deaktivirane grafenskim slojevima).

4.2.2. SEM i EDS karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Na slici 4.12 prikazani su SEM snimci ugljeničnih nanocevi sintetisanih u struji C_2H_4 i u prisustvu II serije monometalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima.



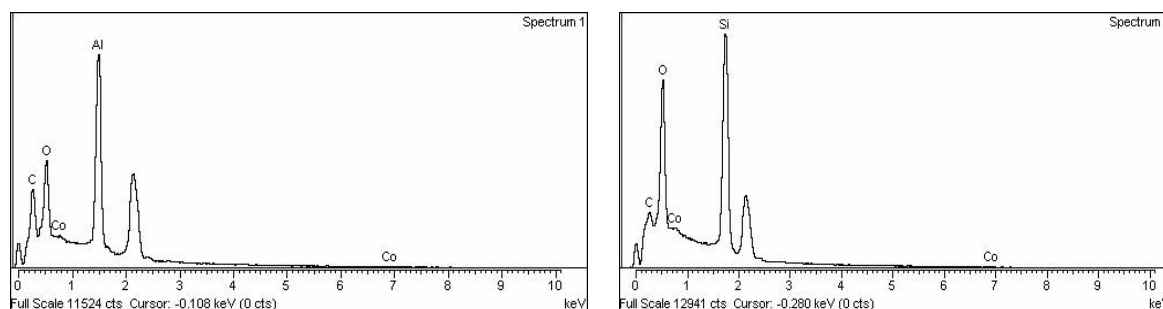
Slika 4.12. SEM snimci UNC sintetisanih u struji C_2H_4 u prisustvu a) 5Fe-A; b) 5Co-A; c) 5Ni-A; d) 5Fe-S; e) 5Co-S; f) 5Ni-S katalizatora

Kao što se može uočiti sa SEM snimaka sintetisanih ugljeničnih nanocevi, njihova različita morfologija posledica je različite vrste metala i nosača u sastavu katalizatora. Svi monometalni katalizatori sa Al_2O_3 kao nosačem pokazali su zadovoljavajuću aktivnost u reakciji sinteze UNC, pri čemu je gustina nanocevi sintetisanih na 5Co-A i 5Ni-A katalizatorima znatno veća u odnosu na

one sintetisane na katalizatoru na bazi Fe (slike 4.12a, b i c). Ovo je verovatno posledica neravnomerne raspodele metalnih čestica Fe na površini nosača. UNC sintetisane na 5Co-A i 5Ni-A katalizatorima imaju prečnik u opsegu od 15-25 nm, za razliku od onih sintetisanih na 5Fe-A katalizatoru čiji se prečnik kreće u intervalu od 20-40 nm. S obzirom da se metodom hemijske depozicije iz gasne faze dobijaju nanocevi čiji je prečnik približno jednak prečniku metalnih čestica katalizatora [3, 4], može se zaključiti da je primenjena metoda sinteze katalizatora omogućila dobru disperznost Co i Ni kao aktivne faze. Takođe, dobar prinos UNC na ova dva katalizatora ukazuje da su formirane metalne čestice odgovarajućeg prečnika, što omogućava dobar balans između brzine dekompozicije C_2H_4 i brzine precipitacije nastalih atoma ugljenika [5], tako da sintetisane UNC, u obliku *mreže*, pokrivaju celu površinu katalizatora (slike 4.12b i c). Ovde je neophodno naglasiti da SEM metoda predstavlja samo prvi korak u karakterizaciji nanocevi, pružajući pri tome samo opštu sliku uspešnosti sinteze. Naime, zbog same prirode uzoraka UNC, primena ove metode je dosta ograničena kada je u pitanju utvrđivanje selektivnosti katalizatora, jer je prisustvo amornog ugljenika i drugih ugljeničnih vrsta na ovaj način teško detektovati i međusobno razlikovati. Shodno tome, detaljnija analiza nastalih proizvoda zahteva primenu drugih metoda karakterizacije.

Ugljenične nanocevi sintetisane na 5Fe-S i 5Co-S katalizatorima se, na osnovu SEM snimaka, karakterišu manjim stepenom uvijenosti u odnosu na UNC sintetisane na katalizatorima sa Al_2O_3 kao nosačem (slike 4.12d i e). Ovo ukazuje na prisustvo manjeg broja defekata strukture koji su odgovorni za savijanje i uvijanje cevi [1]. Prečnik sintetisanih nanocevi na oba katalizatora kreće se u opsegu od 15-30 nm. Najveći prinos ugljenika, 90,4% ostvaren je na 5Fe-S katalizatoru, pri čemu velike količine ugljeničnih nanocevi prisutnih na njegovoj površini ukazuju na homogenu disperznost metalnih čestica Fe [3]. 5Ni-S katalizator je u reakciji sinteze UNC bio potpuno neaktivan.

U kombinaciji sa SEM metodom, uzorci sintetisanih ugljeničnih nanocevi analizirani su metodom mikroanalize pomoću disperzije energija X-zraka (EDS) koja daje uvid u elementarni sastav uzoraka. Na slici 4.13 prikazani su EDS spektri ugljeničnih nanocevi sintetisanih na 5Co-A i 5Co-S katalizatorima. Elementarni sastav sintetisanih UNC izražen je preko masenog udela svakog pojedinačnog elementa, pri čemu je udeo C u uzorcima sintetisanim na 5Co-A i 5Co-S katalizatorima iznosio 42,56 mas% i 17,04 mas%, redom. Ove veličine su u saglasnosti sa vrednostima prinosa ugljenika na odgovarajućim katalizatorima (Tabela 4.2, vrednosti koje su date u ovoj tabeli ukazuju na udeo ugljenika u odnosu na masu redukovanog katalizatora, a vrednosti određene EDS metodom na udeo ugljenika u ukupnoj masi neprečišćenog uzorka UNC).



a)

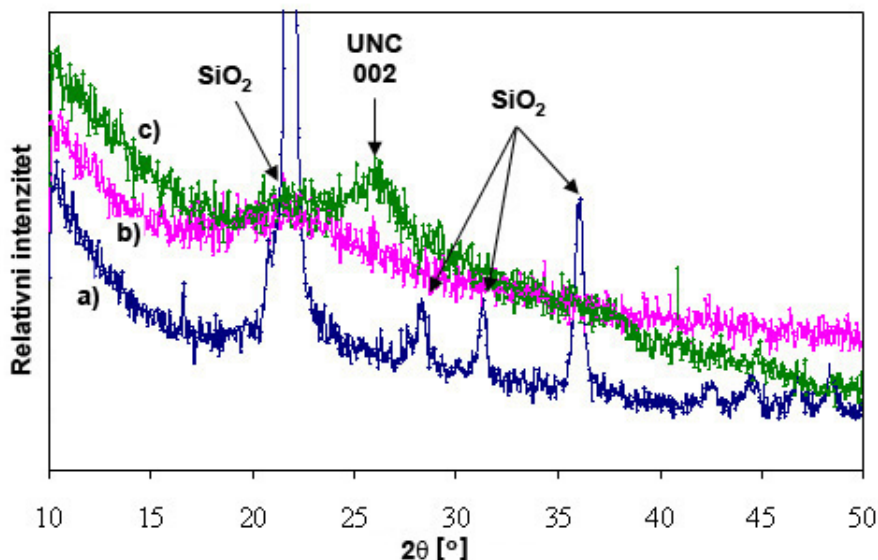
b)

Slika 4.13. EDS spektar UNC sintetisanih u struji C_2H_4 u prisustvu: a) 5Co-A i b) 5Co-S katalizatora

4.2.3. XRD karakterizacija 5Fe-S katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Na osnovu prikazanih rezultata prinosa ugljenika i SEM karakterizacije uzoraka UNC sintetisanih u prisustvu II serije monometalnih katalizatora, uzorak UNC dobijen na 5Fe-S katalizatoru odabran je kao reprezentativan za dalju karakterizaciju, ispitivanje uticaja reakcionih parametara na karakteristike dobijenih cevi, kao i efikasnosti primenjene metode prečišćavanja.

Na slici 4.14 prikazani su XRD difraktogrami nosača katalizatora (SiO_2), 5Fe-S katalizatora nakon kalcinacije, kao i ugljeničnih nanocevi nakon sinteze na pomenutom katalizatoru.



Slika 4.14. XRD difraktogrami: a) nosača katalizatora (SiO_2); b) 5Fe-S katalizatora nakon kalcinacije i c) sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Ugljenične nanocevi karakterišu se kako morfologijom, tako i svojom kristalnom strukturom koja se ispituje rendgenskom difrakcionom analizom (XRD). Ova metoda karakterizacije daje informacije o rastojanju između grafenskih ploča unutar nanocevi, kao i veličini kristalita, što u slučaju UNC predstavlja debljinu zida cevi. Na difraktogramu nosača katalizatora (slika 4.14a) mogu se uočiti četiri oštra pika pri 2θ od $21,9^\circ$, $28,35^\circ$, $31,35^\circ$ i $36,1^\circ$. Za razliku od SiO_2 , u difraktogramu 5Fe-S katalizatora nakon kalcinacije, uočljiv je samo jedan široki pik pri 2θ od $21,55^\circ$ (slika 4.14b). Ovaj pik je mnogo širi i manjeg intenziteta u odnosu na pik čiste SiO_2 na približno istoj vrednosti 2θ . S obzirom na mali maseni udeo metala u sastavu katalizatora, prisustvo oksida Fe_2O_3 koji nastaje tokom kalcinacije nije detektovano. Na osnovu prikazanih difraktograma može se zaključiti da se kristalna struktura SiO_2 znatno menja nakon sinteze katalizatora. Na slici 4.14c prikazan je difraktogram sintetisanih ugljeničnih nanocevi. Širok pik SiO_2 i dalje je prisutan, što navodi na zaključak da njegova pozicija nije narušena nakon redukcije katalizatora i sinteze UNC. Maksimum pri 2θ od $26,3^\circ$ odgovara sintetisanim ugljeničnim nanocevima, odnosno kristalografskim ravnima sa Miller-ovim indeksima (002), i na osnovu njegove pozicije može se, pomoću Bragg-ove jednačine, odrediti srednja vrednost rastojanja između grafenskih ploča unutar cevi, d_{002} . Vrednost d_{002} za UNC sintetisane na 5Fe-S katalizatoru iznosi 0,338 nm i veoma je bliska istoj vrednosti u slučaju visoko orijentisanog pirolitičkog grafita (*eng.* highly oriented pyrolytic graphite – HOPG) koja iznosi 0,335 nm [26]. Mala razlika između ove dve vrednosti posledica je cilindrične strukture UNC [27]. S obzirom da je maksimum pri 2θ od $26,3^\circ$ relativno širok i malog intenziteta, može se zaključiti da je u uzorku sintetisanih nanocevi prisutan mali udeo grafitne kristalne faze [28, 29].

Još jedan od parametara kristalne strukture ugljeničnih nanocevi, srednja vrednost veličine kristalita - D, može se odrediti na osnovu širine maksimuma na polovini njegove visine - β , korišćenjem Scherrer-ove jednačine. Uopšteno, veličina D za UNC predstavlja srednju vrednost debljine ispune koju čine grafenske ploče [30]. Na osnovu difraktograma na slici 4.14c, za UNC sintetisane na 5Fe-S katalizatoru izračunata vrednost D iznosi 3,27 nm. S obzirom da UNC predstavljaju šuplje strukture, veličina D predstavlja debljinu zida cevi, tako da se na osnovu ove vrednosti, kao i veličine d_{002} može izračunati ukupan broj grafenskih ploča u sastavu zida cevi na osnovu sledeće formule [31, 32]:

$$N = \frac{D}{d_{002}} \quad (4.2)$$

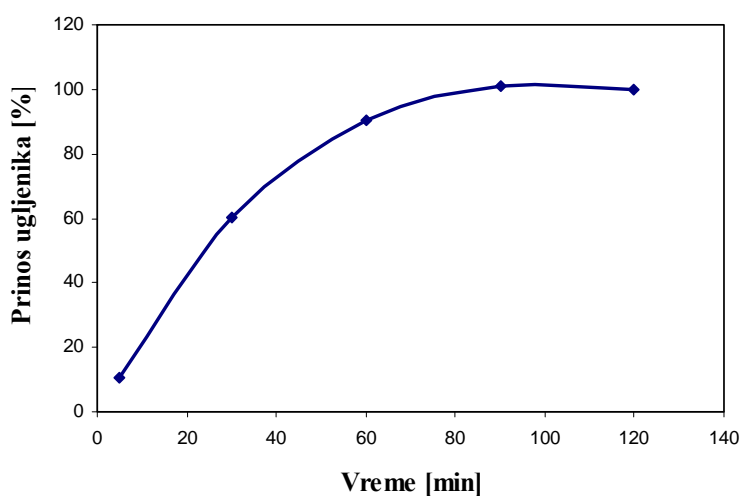
Izračunata vrednost N za sintetisane nanocevi iznosi 10, tako da se može zaključiti da se na 5Fe-S katalizatoru pri datim parametrima sinteze formiraju VSUNC sa 10 grafenskih ploča u sastavu zida cevi.

4.2.4. Uticaj reakcionih parametara na karakteristike ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora

U cilju optimizacije reakcionih uslova, odnosno dobijanja ugljeničnih nanocevi boljeg kvaliteta i u što većem prinosu, ispitani su uticaji vremena trajanja sinteze, kao i zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa azotom.

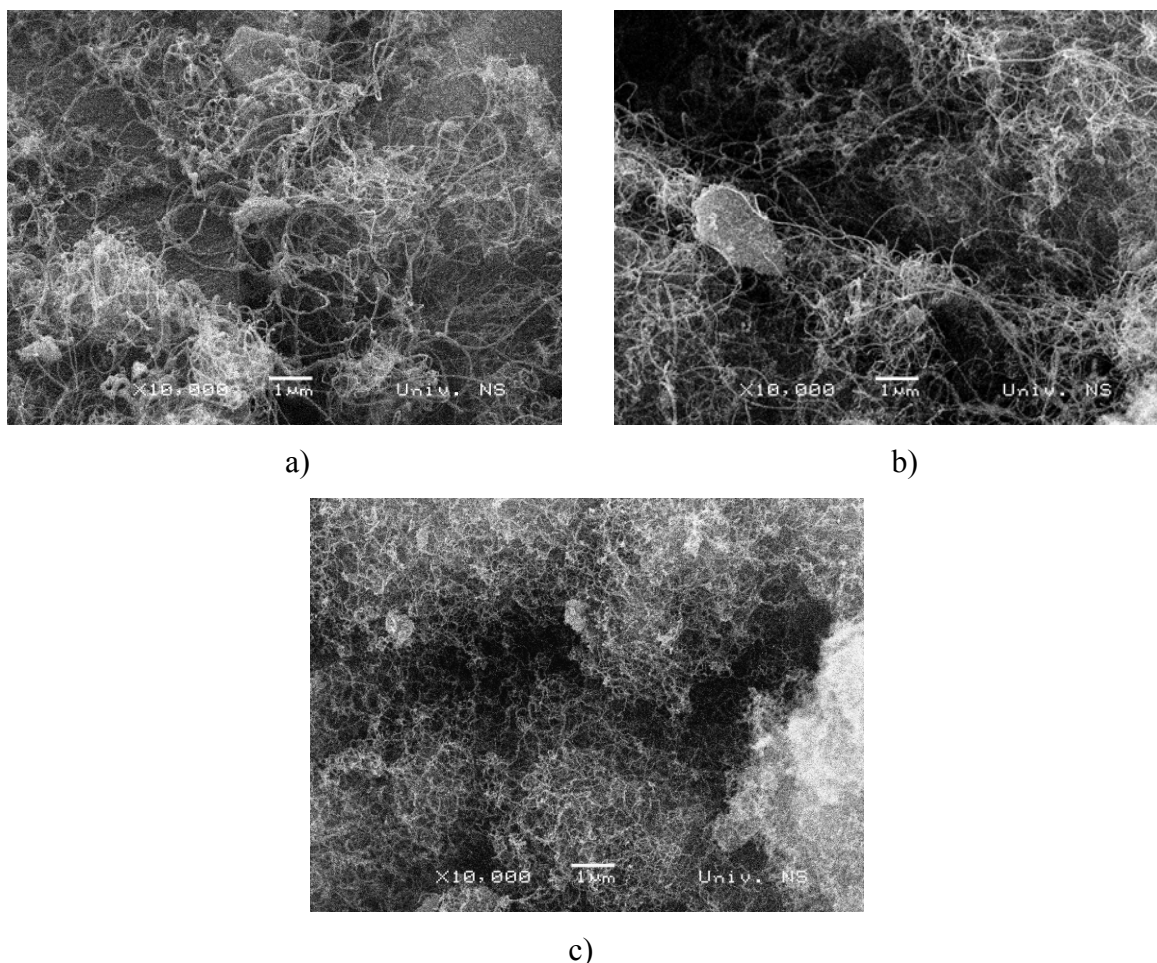
Uticaj vremena trajanja reakcije sinteze UNC

Zavisnost prinosa ugljenika od vremena trajanja reakcije sinteze ugljeničnih nanocevi grafički je prikazana na slici 4.15. Kao što se može uočiti sa dijagrama, prinos ugljenika povećava se sa povećanjem vremena trajanja reakcije, pri čemu je najveći prinos (101,2%) ostvaren nakon 1,5h, dok je nakon 2h reakcije iznosio 99,8%. S obzirom na bliske vrednosti ova dva prinosa, može se zaključiti da nakon 1,5h reakcije sinteze dolazi do potpune deaktivacije katalizatora, pa se ostvareni prinos daljim tokom reakcije ne menja. Prilikom odabira optimalnog vremena trajanja reakcije sinteze UNC potrebno je, osim aktivnosti, uzeti u obzir i selektivnost primenjenog katalizatora, pa je u tom smislu neophodna dalja karakterizacija sintetisanih UNC.



Slika 4.15. Zavisnost prinosa ugljenika [%] od vremena trajanja reakcije sinteze UNC u struji smeše C_2H_4 i N_2 (110/110 ml/min)

Na slici 4.16 prikazani su SEM snimci ugljeničnih nanocevi dobijenih pri različitim vremenima trajanja reakcije sinteze.



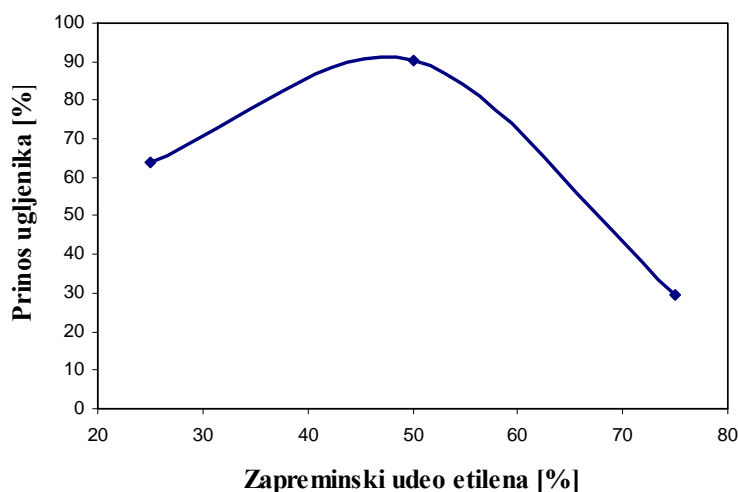
Slika 4.16. SEM snimci UNC sintetisanih nakon: a) 30 min; b) 60 min i c) 90 min trajanja reakcije u struji smeše C_2H_4 i N_2 (110/110 ml/min)

Dobijene vrednosti prinosa ugljenika u saglasnosti su sa rezultatima SEM analize. Kao što se može uočiti sa SEM snimaka sintetisanih UNC (slika 4.16), njihova različita morfologija posledica je variranja vremena trajanja reakcije sinteze. Nakon 30 minuta, sintetisane UNC ne pokrivaju celokupnu površinu katalizatora, već samo njegove pojedine delove (slika 4.16a). Povećanjem vremena trajanja reakcije sinteze, i gustina formiranih nanocevi se povećava (slike 4.16b i c). Sve sintetisane UNC, bez obzira na reakciono vreme, imaju uniformni prečnik koji se kreće u intervalu od 15-30 nm, što navodi na zaključak da ovaj parametar ne utiče na promenu prečnika cevi. Fonseca i saradnici [11] su ispitivali uticaj brojnih reakcionih parametara na prinos i strukturu formiranih nanocevi i zaključili da se sa povećanjem reakcionog vremena povećava i prinos ugljenika. Međutim, nakon 1h reakcije dolazi do taloženja većih količina amorfno ugljenika na

spoljašnjoj površini UNC. Prema rezultatima ove grupe autora, reakciono vreme ne utiče na prečnik cevi, ali se njegovim povećanjem povećava dužina sintetisanih cevi. Do istog zaključka o uticaju reakcionog vremena na dužinu cevi došli su i Ivanov i saradnici [33]. Prikazani rezultati prinosa i SEM karakterizacije ukazuju da je optimalno vreme trajanja reakcije sinteze 1,5h. Međutim, ako se uzme u obzir selektivnost katalizatora, zaključak je drugačiji. Naime, SEM metodom nije bilo moguće detektovati prisustvo amorfnog ugljenika, niti bilo kojih drugih neselektivnih ugljeničnih vrsta, ali je makroskopski izgled samog uzorka ukazivao na to. Odsustvo njegove "sunderaste" teksture ukazao je na manju količinu sintetisanih UNC i veću količinu amorfnog ugljenika u njemu u odnosu na uzorak dobijen nakon 1h reakcije.

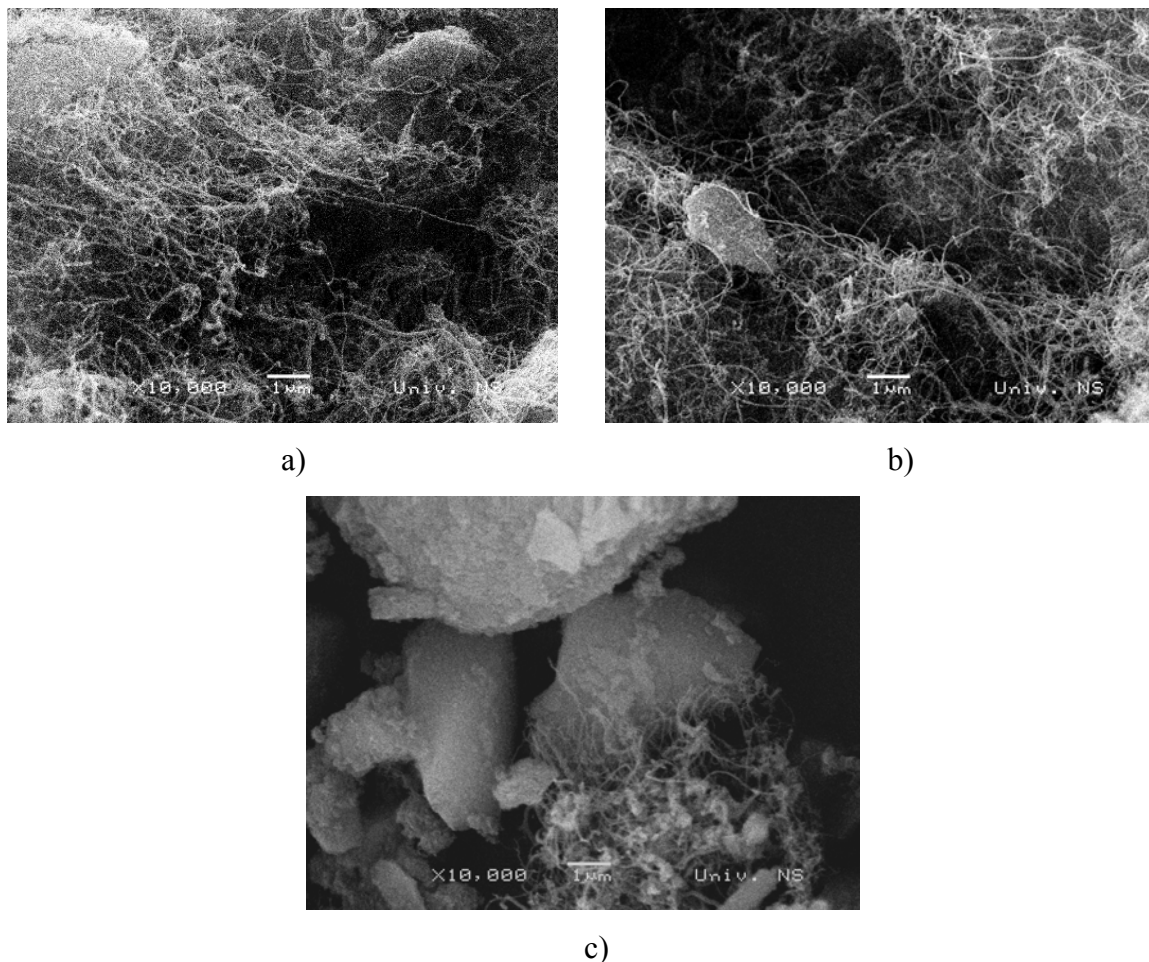
Uticaj zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa N_2

Zavisnost prinosa ugljenika od zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa N_2 grafički je prikazana na slici 4.17. Kao što se može uočiti sa dijagrama, najveći prinos ugljenika, koji je izražen u [%], ostvaren je pri zapreminskom udelu C_2H_4 od 50%, pri čemu je ukupna brzina protoka smeše iznosila 220 ml/min. Povećanjem zapreminskog udela C_2H_4 na 75%, prinos je znatno smanjen (29,5%), dok je pri udelu C_2H_4 od 25% iznosio 63,8%. U oba slučaja ukupna brzina protoka ostala je ista (220 ml/min).



Slika 4.17. Zavisnost prinosa ugljenika u [%], od zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa N_2 u reakciji sinteze UNC tokom 1h pri ukupnom zapreminskom protoku smeše od 220 ml/min

Na slici 4.18 prikazani su SEM snimci ugljeničnih nanocevi dobijenih pri različitim zapreminskim udelima C_2H_4 u smeši sa N_2 (ukupan zapreminski protok smeše je iznosio 220 ml/min).

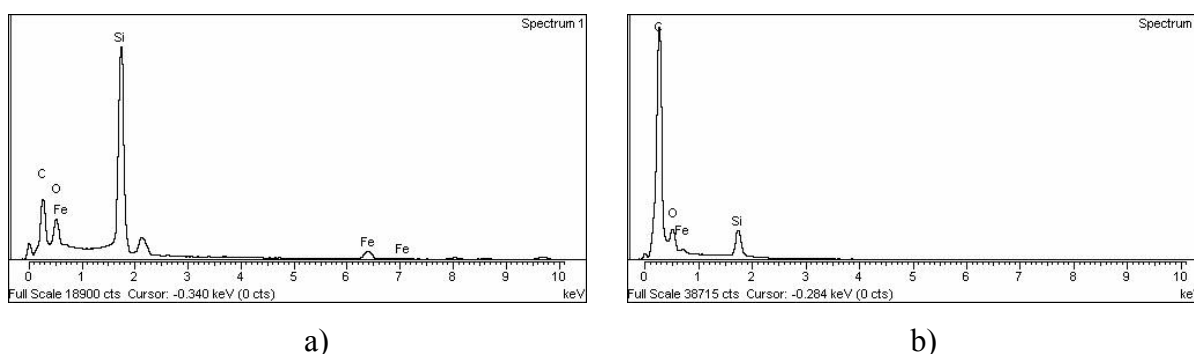


Slika 4.18. SEM snimci UNC sintetisanih pri zapreminskom udelu C_2H_4 u smeši sa N_2 od: a) 25%; b) 50% i c) 75% (ukupan zapreminski protok smeše iznosio je 220 ml/min)

Kao što se može uočiti sa SEM snimaka sintetisanih nanocevi, pri zapreminskom udelu C_2H_4 od 25% i 50% postignuta je zadovoljavajuća gustina UNC na površini katalizatora, a njihov prečnik je u opsegu od 15-30 nm. S druge strane, UNC sintetisane pri zapreminskom udelu C_2H_4 od 75% su manje gustine i većeg prečnika (20-40 nm). Ovo je u saglasnosti sa rezultatima do kojih su došli Fonseca i saradnici [11]. Ispitujući uticaj zapreminskog udela, odnosno brzine protoka izvora ugljenika na strukturu sintetisanih nanocevi, autori su zaključili da sa povećanjem zapreminskog udela izvora ugljenika dolazi do povećanja spoljašnjeg prečnika cevi, odnosno povećanja broja grafenskih ploča u sastavu zida cevi. Naime, ukoliko je ukupna brzina protoka reakcione smeše konstantna, povećanjem udela izvora ugljenika u njoj, povećava se količina ugljenika po aktivnom

centru katalizatora, što ima za posledicu nastajanje većeg broja grafenskih ploča u sastavu zida cevi, odnosno cevi postaju deblje.

U kombinaciji sa SEM metodom, uzorci sintetisanih UNC analizirani su metodom mikroanalize pomoću disperzije energija X-zraka (EDS). Na slici 4.19 prikazani su EDS spektri UNC sintetisanih pri zapreminskom udelu C_2H_4 od 25% i 50%, pri čemu je udeo C u ovim uzorcima iznosio 58,55mas% i 77,73mas%, redom, što je u saglasnosti i sa ostvarenim prinosom ugljenika.



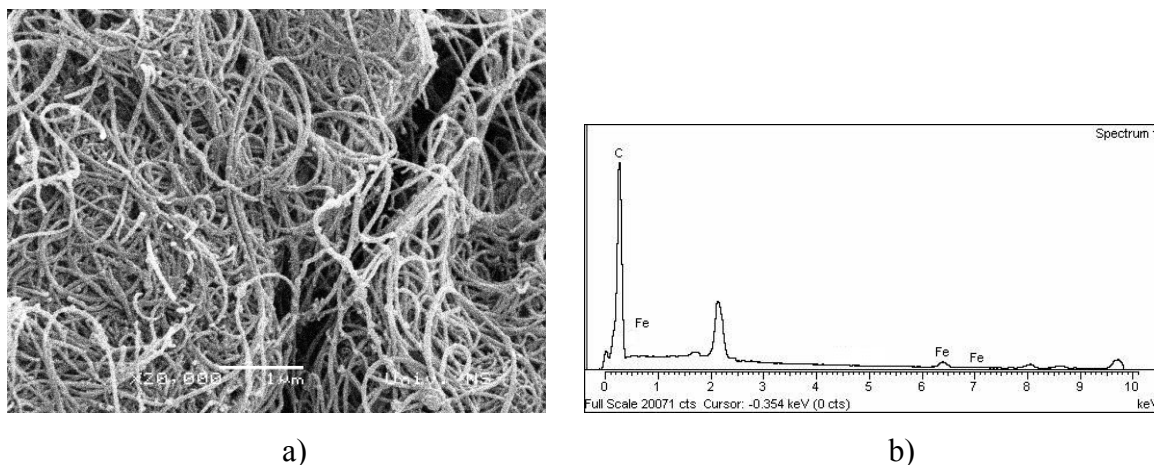
Slika 4.19. EDS spektri UNC sintetisanih tokom 1h pri zapreminskom udelu C_2H_4 u smeši sa N_2 od: a) 25% i b) 50% (ukupan zapreminski protok smeše iznosio je 220 ml/min)

Prikazani rezultati optimizacije reakcionih parametara ukazali su da su prvobitno odabrani parametri sinteze UNC u prisustvu II serije monometalnih katalizatora i u struji C_2H_4 kao izvora ugljenika zadovoljavajući, jer se ostvaruje dobar prinos UNC bez većih količina neselektivnih oblika ugljenika.

4.2.5. Efekti prečišćavanja ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora

Ugljenične nanocevi sintetisane metodom hemijske depozicije iz gasne faze sadrže nečistoće u obliku amorfnog ugljenika i grafitnih nanočestica, kao i čestice katalizatora. Prisustvo ovih nečistoća onemogućava njihovu adekvatnu primenu, pa je stoga potrebno izvršiti odabir odgovarajuće metode prečišćavanja koja ima za cilj dobijanje čistih UNC, a da pritom ne dodje do narušavanja njihove strukture [34]. UNC sintetisane u prisustvu 5Fe-S katalizatora, pri prethodno ustanovljenim optimalnim reakcionim parametrima, prečišćene su metodom oksidacije u tečnoj fazi po postupku opisanom u eksperimentalnom delu. U cilju utvrđivanja efikasnosti primenjene metode prečišćavanja, čiste UNC su nakon tretmana karakterisane SEM, EDS i TG/DTA metodom.

SEM i EDS karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi



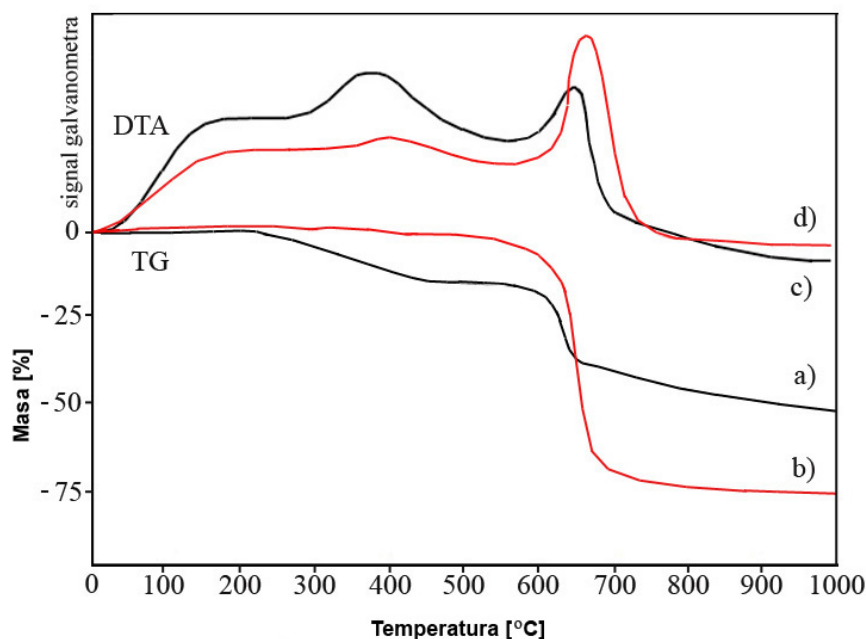
Slika 4.20. a) SEM snimak i b) EDS spektar prečišćenih ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora

Na slici 4.20 prikazan je SEM snimak i EDS spektar prečišćenih ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora. Na SEM snimku može se uočiti gusta mreža UNC čija struktura nije narušena procesom prečišćavanja. Takođe, na snimku se ne vide ostaci katalizatora, što ukazuje da je uzorak u velikom stepenu prečišćen. To je u saglasnosti i sa rezultatima analize elementarnog sastava prema kojima je sadržaj C nakon prečišćavanja povećan na 98,46 mas%, u odnosu na neprečišćeni uzorak UNC gde je iznosio 77,73 mas%.

TG/DTA karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi

TG/DTA analiza koristi se za određivanje termičke stabilnosti i čistoće sintetisanih ugljeničnih nanocevi [35].

Na slici 4.21 prikazane su TG i DTA krive neprečišćenih (a, c) i prečišćenih (b, d) ugljeničnih nanocevi nakon sinteze u prisustvu 5Fe-S katalizatora.



Slika 4.21. TG i DTA krive neprečišćenih (a, c) i prečišćenih (b, d) ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-S katalizatora

Na DTA krivoj neprečišćenog uzorka UNC (kriva c) može se zapaziti pojava tri egzotermna efekta, dok TG kriva (kriva a) ukazuje na gubitak mase koji se odigrava u tri stepena. Na osnovu dobijenih rezultata, proces oksidacije sintetisanih UNC može se podeliti u sledeće faze:

1. U prvoj fazi, na temperaturi od 170 °C dolazi do gubitka vlage iz uzorka što je praćeno izuzetno malom promenom mase uzorka.
2. Daljim zagrevanjem u struji vazduha, na temperaturi od 380 °C dolazi do oksidacije prisutnog amornog ugljenika, što se manifestuje pojavom egzoternog efekta i smanjenjem mase uzorka od 16%. Prema literaturnim podacima, amorfni ugljenik se oksiduje na temperaturi između 300 °C i 500 °C [36-38].
3. U trećoj fazi, na temperaturi od 660 °C, oksiduju se sintetisane ugljenične nanocevi, što ima za posledicu dalje smanjenje mase uzorka od 27% uz prateći egzotermni efekat.

Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da oksidaciono ponašanje sintetisanih ugljeničnih nanocevi u mnogome zavisi od vrste ugljenika koji je prisutan u uzorku. UNC se oksiduju na višim temperaturama (iznad 500 °C) u odnosu na amorfni ugljenik, što se objašnjava prisustvom manjeg broja aktivnih centara podložnih oksidaciji [39].

Rezultati DTA (kriva d) i TG (kriva b) analize prečišćenog uzorka UNC (slika 4.21) ukazuju na njegov stepen prečišćenosti, odnosno efikasnost primenjene metode prečišćavanja. Oksidacijom amornog ugljenika na temperaturi od 400 °C dolazi do smanjenja mase uzorka od 1%, tako da se

može zaključiti da je količina amorfnog ugljenika u prečišćenom uzorku znatno smanjena. Temperatura oksidacije prečišćenih UNC iznosila je 680 °C, a odgovarajuće smanjenje mase 72%. Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da se odgovarajući bazni i kiseli tretman sintetisanih UNC pokazao kao efikasna metoda za uklanjanje prisutnog amorfnog ugljenika. S druge strane, ukupno smanjenje mase prečišćenog uzorka od 73% ukazuje da katalizator nije u potpunosti uklonjen, ali je njegova količina ipak bitno smanjena. Takođe, sa DTA krive prečišćenog uzorka može se uočiti pomeranje temperaturnog maksimuma oksidacije amorfnog ugljenika i nanocevi ka višim vrednostima u odnosu na neprečišćeni uzorak, što je posledica odsustva većeg dela aktivnog metala katalizatora, pa samim tim i njegovog naknadnog katalitičkog dejstva tokom oksidacije [35, 40].

Rezultati karakterizacije prečišćenih UNC upravo svedoče o opravdanosti prethodno izložene napomene o ograničenim mogućnostima SEM metode kada su u pitanju UNC. Naime, kao što se može uočiti, rezultati SEM i EDS karakterizacije nisu u saglasnosti sa rezultatima TG/DTA analize. SEM i EDS metoda se baziraju na površinskoj karakterizaciji pojedinih segmenata uzorka, dok se u TG/DTA analizi tretira celokupna masa uzorka, pa je na taj način moguće izvršiti identifikaciju i kvantifikaciju komponenata prisutnih u uzorku.

4.3. KARAKTERIZACIJA UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU SERIJE BIMETALNIH KATALIZATORA SA Al₂O₃ I SiO₂ KAO NOSAČIMA

U cilju optimizacije prinosa sintetisanih UNC, II serija monometalnih katalizatora je zamenjena serijom bimetalnih uz prisustvo istih nosača. Ostali parametri sinteze i procesa prečišćavanja UNC su ostali nepromenjeni.

4.3.1. Prinos ugljenika

U Tabeli 4.3 prikazani su prinosi ugljenika dobijeni na uzorcima serije bimetalnih katalizatora. Ostvareni prinosi ugljenika su izračunati za svaki uzorak katalizatora po formuli (4.1).

Tabela 4.3. Prinos ugljenika dobijen na uzorcima serije bimetalnih katalizatora sa Al₂O₃ i SiO₂ kao nosačima

| Oznaka uzorka katalizatora | Prinos ugljenika [%] |
|----------------------------|----------------------|
| 5Fe-Co-A | 263,6 |
| 5Fe-Ni-A | 239,1 |
| 5Co-Ni-A | 76,4 |
| 5Fe-Co-S | 61,8 |
| 5Fe-Ni-S | 47,3 |
| 5Co-Ni-S | 9,1 |

Kao i u slučaju monometalnih katalizatora, na osnovu rezultata iz Tabele 4.3, može se videti da na prinos ugljenika utiče ne samo vrsta aktivne faze, nego i priroda nosača katalizatora. Svi katalizatori sa Al₂O₃ kao nosačem su pokazali veću aktivnost u reakciji sinteze UNC u odnosu na one sa SiO₂. Najveći prinos ugljenika ostvaren je u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora (263,6%), dok je 5Co-Ni-S katalizator bio najmanje aktivan. Uzimajući u obzir samo aktivne faze katalizatora, redosled njihove aktivnosti je isti bez obzira na vrstu primenjenog nosača: Fe-Co > Fe-Ni > Co-Ni. Opšte je poznato da je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na aktivnost katalizatora veličina njegovih metalnih čestica određena prirodom nosača i intenzitetom interakcije metal-nosač (IMN) [41]. U literaturi je za slučaj Co-katalizatora zabeležena njegova različita reduktibilnost u zavisnosti od prisutnog nosača (Al₂O₃ i SiO₂). Naime, Co-katalizator sa Al₂O₃ kao nosačem se karakteriše

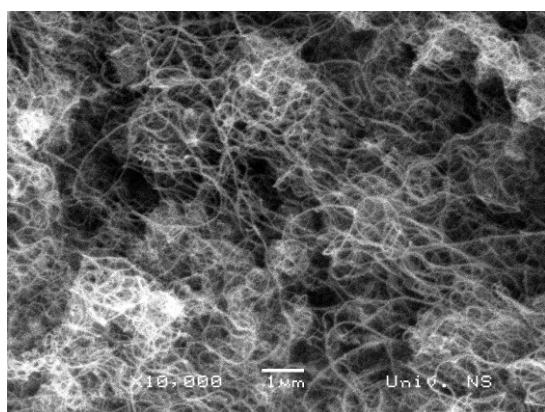
jačom IMN i ograničenom pokretljivošću metalnih čestica, pa je samim tim i smanjena verovatnoća da dođe do njihove aglomeracije. Kao rezultat ovakve interakcije nastaju metalne čestice manjeg prečnika [42]. Shodno ovome, može se pretpostaviti da je u slučaju testiranih katalizatora sa Al_2O_3 kao nosačem, jaka IMN upravo odgovorna za postizanje visokog stepena disperznosti metalne faze, pa samim tim i visokog prinosa ugljenika.

Mnogi autori su potvrdili prednost korišćenja smeše dva metala kao aktivne faze za sintezu UNC [43]. Performanse katalizatora se na taj način u mnogome poboljšavaju, bilo da su u pitanju bimetalni katalizatori sa jednakim udelom svakog od metala, ili je jedan metal u funkciji promotora [44-46]. Mešanjem dva (ili više) metala ostvaruje se bolji prinos, a sintetisane UNC su boljeg kvaliteta. U skladu sa ovim su i rezultati istraživanja Willems-a i saradnika [25] koji su pokazali da prisustvo Co kao aktivne faze poboljšava kvalitet UNC, dok je Fe odgovorno za visok prinos. Prema tome, kombinacijom ova dva metala postiže se velika aktivnost katalizatora i u isto vreme dobijaju visokokvalitetne UNC. Prema rezultatima Kónya-e i saradnika [47], aktivnu komponentu ovog bimetalnog katalizatora čini formirana legura metala, tako da se visok prinos i dobar kvalitet sintetisanih UNC objašnjava specifičnim ponašanjem ovakvih čvrstih rastvora [48]. Takođe je pokazano da Fe i Co u kombinaciji doprinose odgovarajućoj raspodeli atoma ugljenika i na taj način olakšavaju adsorpciju, difuziju i orijentaciju C_6 prstenova koji se potom ugrađuju u strukturu nanocevi [49].

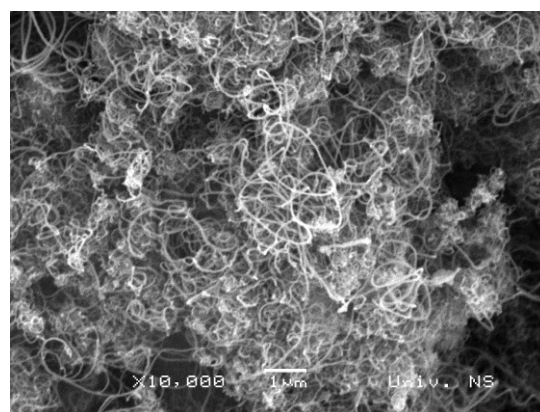
4.3.2. SEM karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Na slici 4.22 prikazani su SEM snimci ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu serije bimetalnih katalizatora.

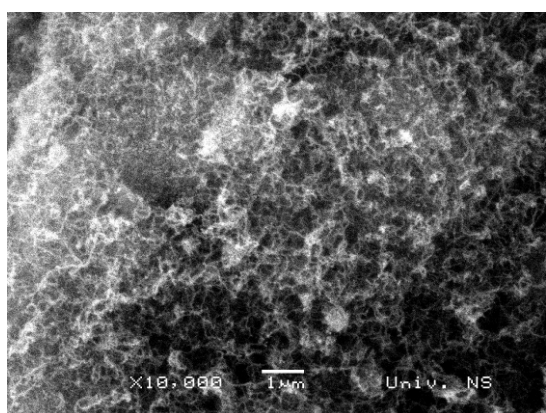
Kao što se sa odgovarajućih SEM snimaka može uočiti, različita morfologija sintetisanih UNC je posledica prisustva različitih aktivnih faza i nosača katalizatora. Bimetalni katalizatori sa Al_2O_3 kao nosačem pokazali su veliku aktivnost u reakciji sinteze ugljeničnih nanocevi, pa se i na odgovarajućim SEM snimcima može uočiti homogena i gusta raspodela UNC u obliku mreže po površini katalizatora (slika 4.22a-c). S druge strane, gustina UNC formiranih u prisustvu katalizatora sa SiO_2 kao nosačem je manja (slika 4.22d-f), što ukazuje na neravnomerniju raspodelu metalnih čestica na površini katalizatora, posebno kod 5Co-Ni-S katalizatora na čijoj površini se mogu zapaziti samo male količine formiranih nanocevi, što je i u saglasnosti sa ostvarenim malim prinosom ugljenika (slika 4.22f).



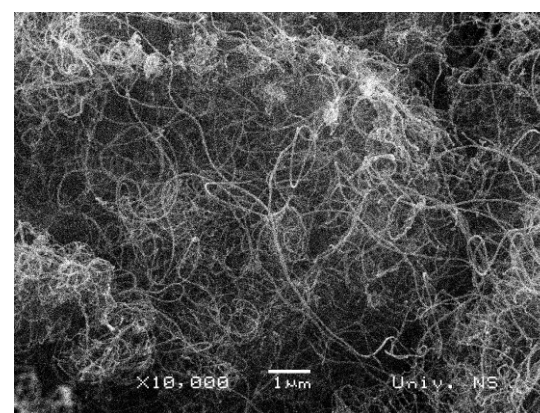
a)



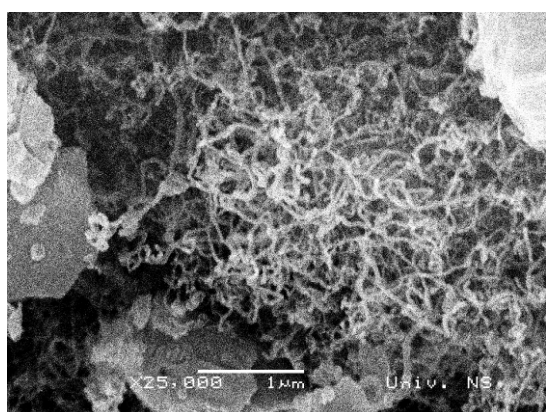
b)



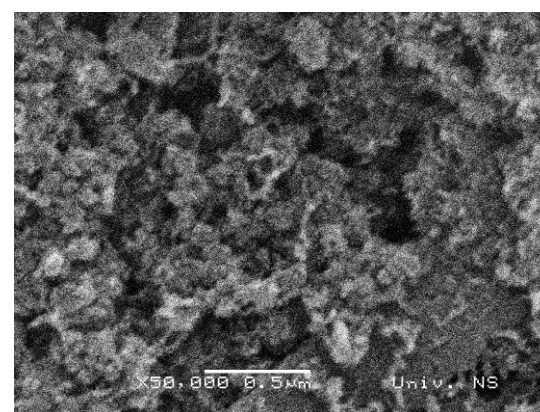
c)



d)



e)



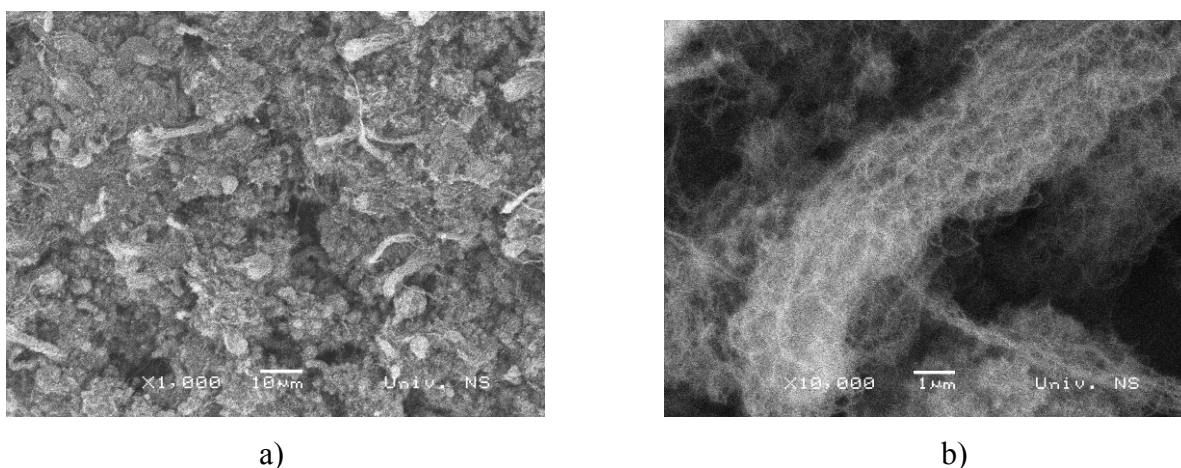
f)

Slika 4.22. SEM snimci UNC sintetisanih u struji C_2H_4 u prisustvu: a) 5Fe-Co-A; b) 5Fe-Ni-A; c) 5Co-Ni-A; d) 5Fe-Co-S; e) 5Fe-Ni-S; f) 5Co-Ni-S katalizatora

Ugljenične nanocevi sintetisane na svim bimetalnim katalizatorima su vrlo zamršene i izuvijane što ukazuje na postojanje strukturnih defekata odgovornih za ovakvu morfologiju UNC

[1]. Njihovi prečnici, određeni SEM metodom, su se kretali u širokom opsegu od 5-90 nm. Tačnija raspodela prečnika u okviru pojedinačnih uzoraka se može dobiti na TEM-u i TEM–VR-u, što će i biti prikazano u nastavku rezultata.

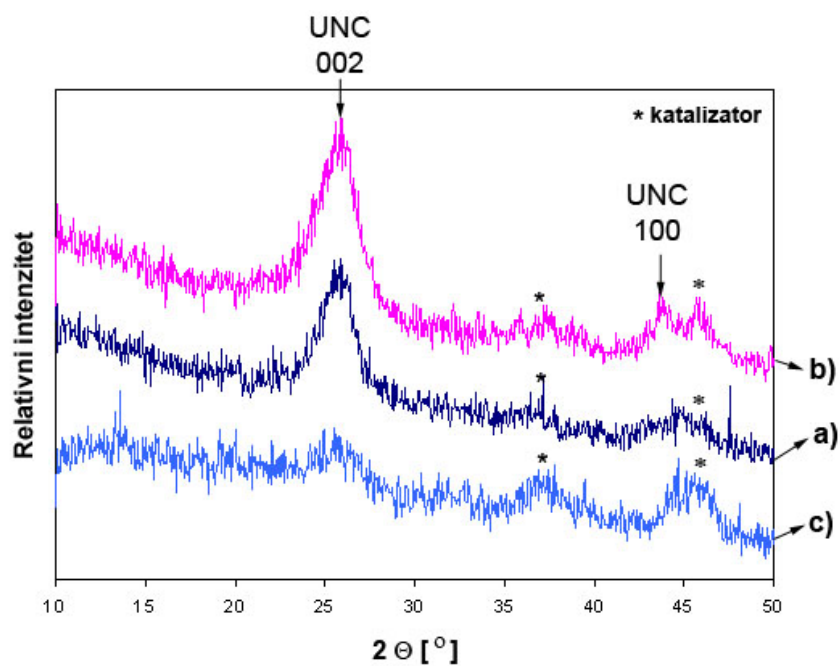
Ugljenične nanocevi sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora karakterišu se i prisustvom specifičnih struktura – kvazi poravnatih snopova dugačkih cevi. Na slici 4.23 može se uočiti da su neki delovi površine katalizatora prekriveni ovim strukturama. SEM snimak dobijen pri većem uvećanju (slika 4.23b) prikazuje jedan snop velike gustine, tako da se može pretpostaviti da je i ovo jedan od razloga visoko ostvarenog prinosa ugljenika na ovom katalizatoru. Snopovi UNC imaju prečnik u opsegu od 3-5 μm i sastoje se od gusto zbijenih UNC koje su gotovo paralelne pravcu ose snopa. Od svih bimetalnih katalizatora testiranih u reakciji sinteze UNC, ovakav oblik organizacije nanocevi zabeležen je samo na pomenutom katalizatoru. Prema literaturnim podacima, JSUNC uglavnom formiraju makroskopske snopove u okviru kojih su međusobno povezane van der Waals silama [50-53], dok se VSUNC uglavnom pojavljuju kao individualne neuređene ili povezane u prave linijske nizove [54]. Iako je prisustvo snopova VSUNC takođe navedeno u literaturi [55, 56], mehanizam njihovog nastajanja i dalje je predmet razmatranja. Prema Mukhopadhyay-u i Mathur-u [57], prisustvo Fe u kombinaciji sa Co bi moglo biti odgovorno za kvazi-poravnavanje UNC i formiranje snopova.



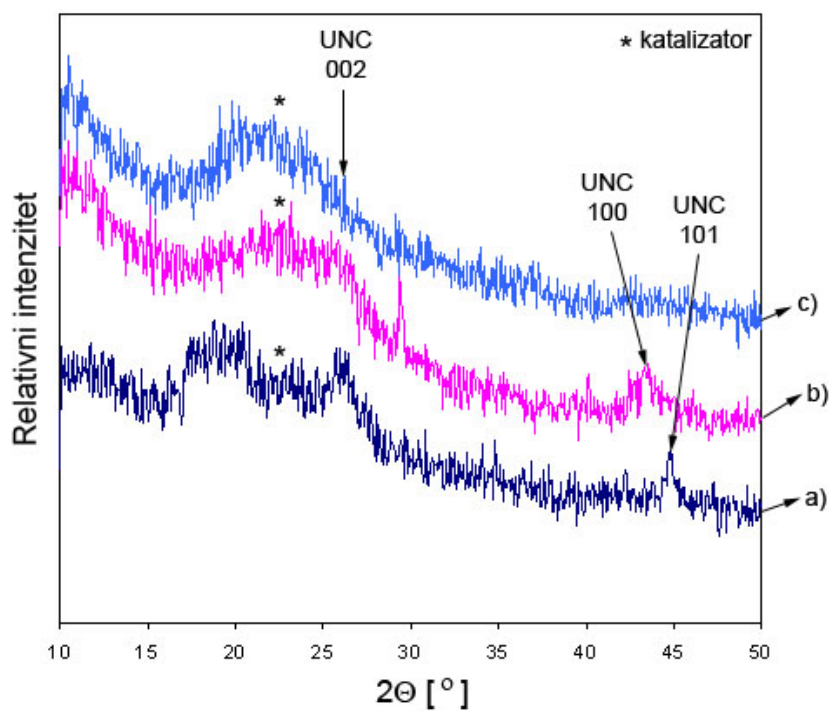
Slika 4.23. SEM snimci pri: a) manjem i b) većem uvećanju kvazi-poravnatih snopova UNC sintetisanih u struji C_2H_4 u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora

4.3.3. XRD karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Na slikama 4.24 i 4.25 prikazani su XRD difraktogrami ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu serije bimetalnih katalizatora.



Slika 4.24. XRD difraktogrami UNC sintetisanih u prisustvu: a) 5Fe-Co-A; b) 5Fe-Ni-A i c) 5Co-Ni-A katalizatora



Slika 4.25. XRD difraktogrami UNC sintetisanih u prisustvu: a) 5Fe-Co-S; b) 5Fe-Ni-S i c) 5Co-Ni-S katalizatora

Kao što se može uočiti sa prikazanih difraktograma na slici 4.24, pik grafita koji je rezultat difrakcije od ravni (002), pri vrednosti 2Θ od 26° karakterističan je za sve uzorke UNC sintetisane na katalizatorima sa Al_2O_3 kao nosačem. Na osnovu pozicije ovog pika može se, pomoću Bragg-ove jednačine, odrediti srednja vrednost rastojanja između grafenskih ploča unutar nanocevi, d_{002} . Vrednost d_{002} za sve UNC sintetisane na katalizatorima sa Al_2O_3 kao nosačem iznosi 0,342 nm i veoma je bliska d_{002} vrednosti visoko orijentisanog pirolitičkog grafita (HOPG) (0,335 nm) [26]. Prisutno odstupanje je posledica cilindrične strukture nanocevi [28]. Vrednost d_{002} koristi se za izračunavanje stepena grafitizacije sintetisanih UNC pomoću Maire-Mering-ove formule:

$$d_{002} (\text{Å}) = 3,354 + 0,086(1 - g) \quad (4.3)$$

u kojoj g označava procenat grafitizacije [58]. Što je veća srednja vrednost rastojanja između grafenskih ploča unutar nanocevi, to su sintetisane cevi manjeg stepena grafitizacije. S obzirom na to da se svi uzorci UNC sintetisani na katalizatorima sa Al_2O_3 kao nosačem karakterišu istom vrednošću d_{002} , njihov stepen grafitizacije je isti i iznosi 24%. Intenzitet i širina 002 pika ukazuju na udeo grafitne kristalne faze u ispitivanim uzorcima UNC, kao i na broj grafenskih ploča u sastavu zida cevi [58, 59]. Poređenjem intenziteta 002 pikova sa difraktograma na slici 4.24, može se zaključiti da je najveći udeo grafitne kristalne faze postignut u uzorku UNC koji je sintetisan u prisustvu 5Fe-Ni-A katalizatora. S druge strane, pik 002 na slici 4.24c je relativno širok i malog intenziteta, što ukazuje na mali udeo kristalne faze u uzorku nanocevi formiranih u prisustvu Co-Ni kao aktivne faze. Difraktogram UNC se karakteriše i grupom pikova koji se javljaju kao posledica specifične strukture grafenske ploče - strukture pčelinjeg saća i posledica su difrakcije od ravni (100) i (101) [59]. Kao što se može uočiti sa slike 4.24, drugi karakterističan pik, pored 002, je pik pri vrednosti $2\Theta = 43,5^\circ$ i potiče od difrakcije od ravni (100) i javlja se samo kod UNC sintetisanih u prisustvu Fe-Ni, kao aktivne faze. Ukoliko se ovi XRD rezultati uporede sa rezultatima prinosa ugljenika, može se uočiti neslaganje jedino u slučaju uzorka UNC sintetisanog u prisustvu 5Fe-Ni-A katalizatora. Naime, i na pomenutom katalizatoru je u reakciji sinteze UNC ostvaren odličan prinos ugljenika (239,1% prema maksimalnih 263,6% u okviru serije bimetalnih katalizatora), što i opravdava veliki udeo kristalne faze u ovom uzorku. Međutim, s obzirom da je u pitanju XRD analiza neprečišćenih uzoraka UNC, pomenuto neslaganje može biti posledica samog uzorkovanja, odnosno sastava dela uzorka koji je uzet za analizu.

Još jedan od parametara kristalne strukture UNC, srednja vrednost veličine kristalita, može se odrediti na osnovu širine pika 002 na polovini njegove visine, β , korišćenjem Scherrer-ove

jednačine (3.3) [30]. U pomenutom izrazu D predstavlja debljinu zida cevi i na osnovu ove vrednosti može se izračunati ukupan broj grafenskih ploča N , u sastavu zida cevi, na osnovu formule (4.2) [27]:

Izračunate vrednosti D i N za nanocevi sintetisane u prisustvu bimetalnih katalizatora sa Al_2O_3 kao nosačem su prikazane u Tabeli 4.4.

Tabela 4.4. D i N vrednosti za UNC sintetisane u prisustvu bimetalnih katalizatora sa Al_2O_3 kao nosačem

| Oznaka uzorka UNC | D [nm] | N |
|-------------------|----------|-----|
| 5Fe-Co-A-UNC* | 4,8 | 14 |
| 5Fe-Ni-A-UNC | 2,9 | 9 |
| 5Co-Ni-A-UNC | 2,9 | 9 |

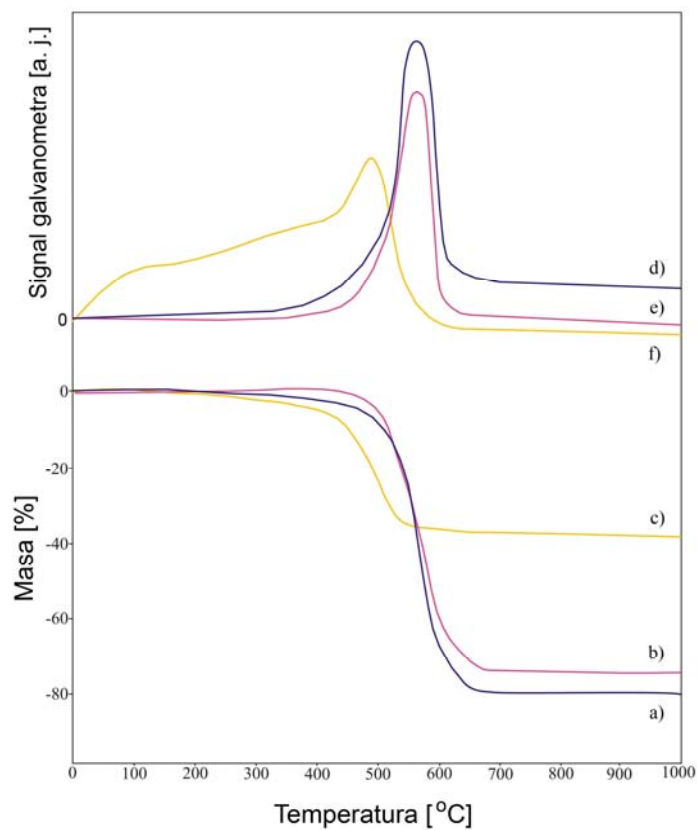
* oznaka sintetisanih UNC se sastoji od oznake katalizatora i skraćenice "UNC" (ugljenične nanocevi)

Shodno rezultatima prikazanim u Tabeli 4.4, može se zaključiti da se u prisustvu Fe-Co kao aktivne faze katalizatora dobijaju UNC većeg srednjeg prečnika u odnosu na one sintetisane na Fe-Ni i Co-Ni metalnim česticama.

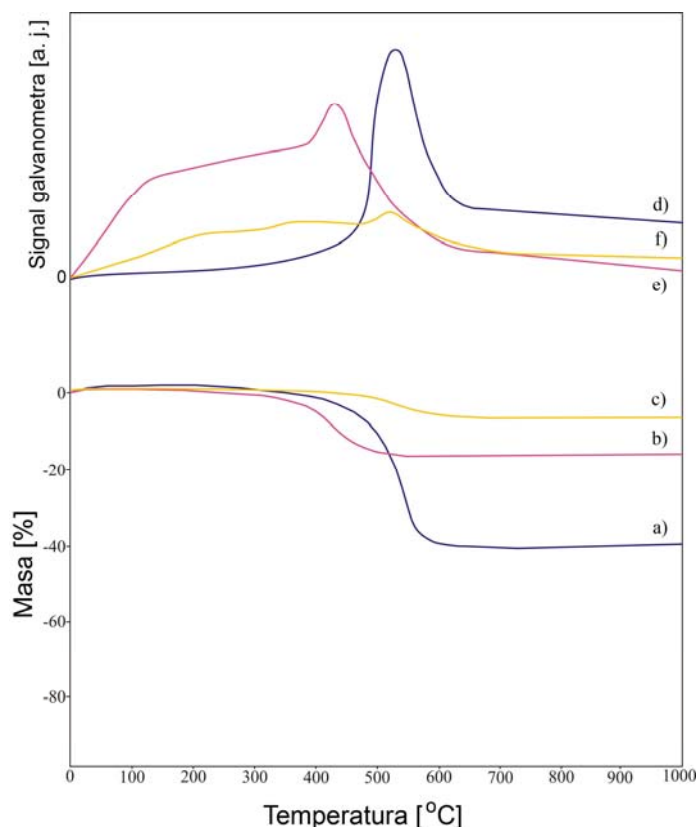
Na slici 4.25 prikazani su difraktogrami UNC sintetisanih u prisustvu bimetalnih katalizatora sa SiO_2 kao nosačem. Kao što se može uočiti, svi uzorci UNC se karakterišu malim udelom grafitne kristalne faze, pri čemu je karakteristični pik grafita 002 uočljiv samo za uzorak sintetisan u prisustvu Fe-Co kao aktivne faze (slika 4.25a). U okviru druge serije pikova specifičnih za UNC, mogu se zapaziti dva: prvi pik pri vrednosti $2\Theta = 43,5^\circ$ karakterističan za ravan sa Miller-ovim indeksima (100), koji se javlja kod UNC sintetisanih u prisustvu 5Fe-Ni-S katalizatora, i drugi za ravan indeksiranu sa (101) pri vrednosti $2\Theta = 44,8^\circ$ za slučaj UNC koje potiču iz Fe-Co metalnih čestica (slika 4.25a i 4.25b). S obzirom da je na bimetalnim katalizatorima sa SiO_2 kao nosačem ostvaren mali prinos ugljenika, što je i u saglasnosti sa prikazanim rezultatima XRD analize, određivanje stepena grafitizacije (d_{002}), debljine zida (D) i broja slojeva (N), zahteva prethodno prečišćavanje uzoraka UNC radi uklanjanja katalizatora i ostalih eventualno prisutnih ugljeničnih nečistoća.

4.3.4. TG/DTA karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Na slikama 4.26 i 4.27 prikazane su TG i DTA krive ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu serije bimetalnih katalizatora.



Slika 4.26. TG (a, b i c) i DTA (d, e i f) krive UNC sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A (a i d); 5Fe-Ni-A (b i e) i 5Co-Ni-A (c i f) katalizatora



Slika 4.27. TG (a, b i c) i DTA (d, e i f) krive UNC sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-S (a i d); 5Fe-Ni-S (b i e) i 5Co-Ni-S (c i f) katalizatora

TG/DTA analiza je jedna od metoda karakterizacije koja se koristi za određivanje termičke stabilnosti i čistoće UNC. Zbog svoje specifične kristalne strukture, UNC su manje podložne oksidaciji u odnosu na ostale vrste ugljenika, kao što su dijamant, grafit, amorfni ugljenik, itd. [60]. Zahvaljujući prisustvu aromatičnih veza u svojoj strukturi, UNC poseduju dobru termičku stabilnost koja zavisi i od drugih parametara, kao što su broj grafenskih ploča u sastavu zida cevi, prisustvo defekata unutar strukture, itd.

Rezultati TG/DTA analize uzoraka UNC sintetisanih u prisustvu bimetalnih katalizatora sa Al_2O_3 i SiO_2 kao nosačima su prikazani na slikama 4.26 i 4.27. Prema literaturnim podacima, temperature oksidacije UNC, koje odgovaraju maksimumu pika DTA krivih, se kreću u opsegu od 400-650 °C, dok se amorfni ugljenik razgrađuje na nešto nižim temperaturama, u opsegu od 300-500 °C [36-38]. Sve prikazane DTA krive karakterišu se pojavom jednog egzotermnog efekta koji se može pripisati oksidaciji UNC. S obzirom da u nižem temperaturnom opsegu nije zabeležen temperaturni maksimum ni na jednoj DTA krivoj, može se zaključiti da je, u primenjenim uslovima sinteze UNC u prisustvu bimetalnih katalizatora, postignuta zadovoljavajuća selektivnost procesa sa aspekta formiranja amornog ugljenika. Temperatura oksidacije UNC je jedan od pokazatelja

njihove termičke stabilnosti [61]. Temperaturni maksimumi DTA krivih karakterisanih uzoraka UNC se kreću u opsegu od 440 °C za UNC sintetisane u prisustvu 5Fe-Ni-S katalizatora, pa do 570 °C za UNC koje potiču od 5Fe-Co-A i 5Fe-Ni-A katalizatora. Shodno ovome može se zaključiti da su se termički najstabilnije UNC formirale na Fe-Co i Fe-Ni aktivnim fazama katalizatora sa Al₂O₃ kao nosačem. Ovo je i u saglasnosti sa rezultatima XRD analize o udelu grafitne kristalne faze u pomenutim uzorcima.

Kao posledica oksidacije UNC, u ispitivanim uzorcima dolazi do smanjenja mase koje odgovara količini prisutnih nanocevi. Za UNC sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A, 5Fe-Ni-A i 5Co-Ni-A katalizatora, smanjenje mase je iznosilo 80%, 75% i 37%, redom. S druge strane, uzorci UNC sintetisani u prisustvu katalizatora sa SiO₂ kao nosačem karakterišu se manjom količinom prisutnih nanocevi, pa je u njihovom slučaju smanjenje mase iznosilo 40%, 15% i 3,5% za Fe-Co, Fe-Ni i Co-Ni aktivne faze, redom. Prikazani rezultati smanjenja mase pri zagrevanju, u saglasnosti su sa ostvarenim prinosom ugljenika na ispitivanim katalizatorima. Masa uzorka UNC koja ostaje nakon reakcije oksidacije uglavnom se pripisuje katalizatoru primenjenom u reakciji sinteze UNC ili nekom njegovom oksidacionom proizvodu [62]. Shodno procentu nesagorele materije u svim uzorcima UNC (20% i više), a u cilju detaljnije karakterizacije nanocevi, uzorke je nakon sineze neophodno prečistiti odgovarajućom metodom.

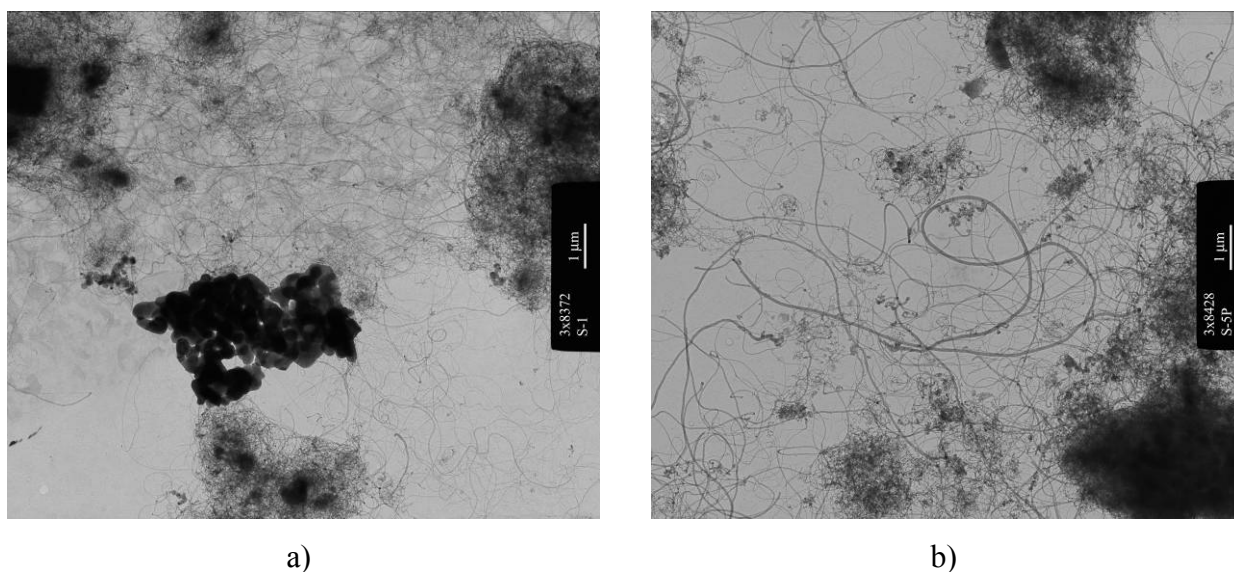
4.4. UTICAJ NOSAČA KATALIZATORA NA KARAKTERISTIKE UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA NA BAZI Fe I Co

U cilju ispitivanja uticaja nosača katalizatora (Al₂O₃ i SiO₂) na fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih ugljeničnih nanocevi, odabrani su reprezentativni uzorci UNC sintetisani u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora. Kriterijumi za odabir ispitivanih uzoraka UNC su bili odgovarajući prinos ugljenika, kao i ista vrsta aktivne faze katalizatora. Na pomenutim katalizatorima na bazi Fe i Co ostvaren je najveći prinos ugljenika u okviru pojedinačnih grupa katalizatora sa različitim nosačima.

4.4.1. TEM karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Različit uticaj nosača katalizatora na karakteristike sintetisanih UNC može se uočiti već na osnovu ostvarenog prinosa ugljenika. Iako su proizvodi sinteze u prisustvu oba katalizatora makroskopski identični (crna, sunderasta masa), prinos ugljenika ostvaren na pojedinačnim katalizatorima se razlikuje. Kao što je već napomenuto u prethodnom poglavlju, 5Fe-Co-A katalizator je u primenjenim reakcionim uslovima pokazao izuzetno veliku aktivnost uz ostvaren prinos ugljenika od 263,6%, dok je u prisustvu 5Fe-Co-S katalizatora postignut prinos ugljenika od 61,8%. Rezultati TEM analize ispitivanih uzoraka UNC su u saglasnosti sa ostvarenim prinosom ugljenika.

Na slici 4.28 prikazani su TEM snimci ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora.



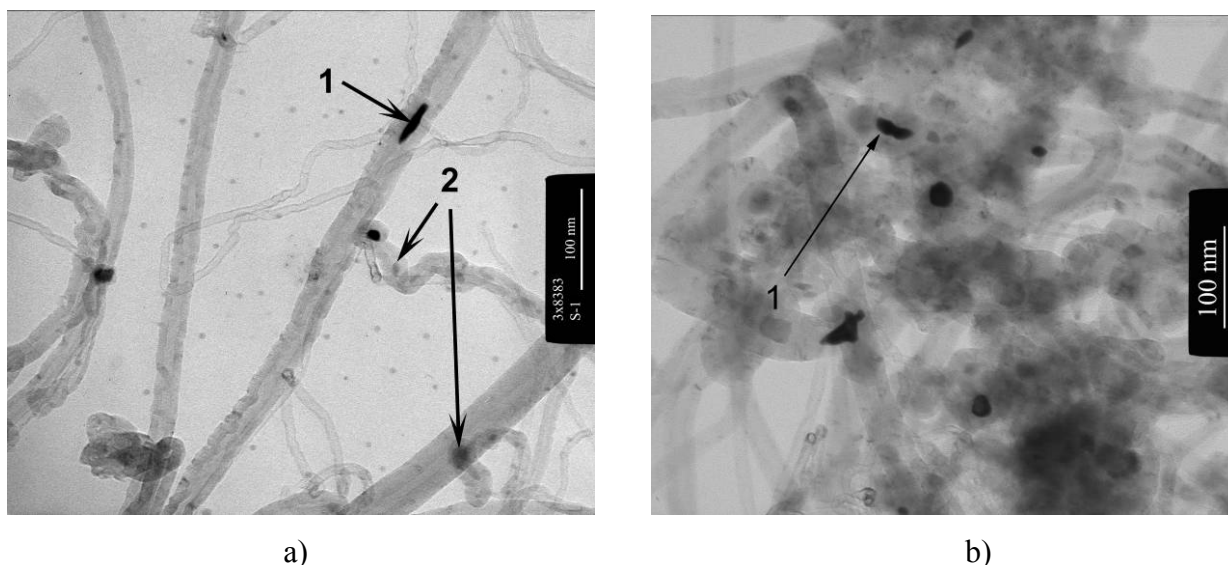
Slika 4.28. TEM snimci pri manjem uvećanju UNC sintetisanih u struji C_2H_4 u prisustvu: a) 5Fe-Co-A i b) 5Fe-Co-S katalizatora

Kao što se može uočiti sa slike 4.28, oba uzorka sintetisanih UNC se sastoje od izuvijanih i izuzetno zamršenih nanocevi, pri čemu je njihova gustina mnogo veća u slučaju uzorka sintetisanog u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora. S obzirom da sintetisane nanocevi prekrivaju skoro celokupnu površinu katalizatora, može se pretpostaviti da su metalne čestice aktivne faze ravnomerno raspoređene na površini nosača. Ni u jednom od ispitivanih uzoraka UNC nije zabeleženo prisustvo amornog ugljenika, što ukazuje na zadovoljavajuću selektivnost oba primenjena katalizatora. Shodno literaturnim podacima [1], selektivni rast UNC, odnosno sprečavanje nastanka amornog ugljenika i dalja deaktivacija katalizatora, omogućen je samo u slučaju jednakosti brzina dekompozicije primenjenog izvora ugljenika i precipitacije nastalih atoma ugljenika.

Za razliku od SEM metode, TEM karakterizacija UNC daje uvid u vrstu sintetisanih nanocevi – JSUNC ili VSUNC, a takođe i omogućava tačnije određivanje njihovog prečnika. TEM analiza ispitivanih uzoraka UNC pokazala je da se oba uzorka sastoje od višeslojnih nanocevi čiji se spoljašnji prečnici nalaze u širokom opsegu, ali ipak razlikuju po svojoj raspodeli u zavisnosti od primenjenog katalizatora. Naime, najveći udeo nanocevi (85%) formiranih u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora ima spoljašnji prečnik u opsegu od 5-30 nm. S druge strane, UNC sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-S katalizatora se karakterišu mnogo širom raspodelom prečnika koja se kreće u opsegu od 5-50 nm.

Rezultati TEM analize ukazuju na postojanje različitih mehanizama rasta UNC u zavisnosti od primenjenog katalizatora. Na slici 4.29 prikazani su TEM snimci ugljeničnih nanocevi sintetisanih

na pomenutim katalizatorima sa naglaskom na različite pozicije i oblike metalnih čestica aktivne faze.



Slika 4.29. TEM snimci pri većem uvećanju UNC sintetisanih u struji C_2H_4 u prisustvu: a) 5Fe-Co-A i b) 5Fe-Co-S katalizatora sa naglaskom na različite pozicije i oblike metalnih čestica: 1- enkapsulirane metalne čestice nepravilnog oblika; 2 – metalne čestice na vrhu nanocevi

Kao što se može uočiti sa slike 4.29a, UNC spoljašnjeg prečnika do 10 nm koje su sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora se karakterišu metalnom česticom na vrhu (označeno strelicom 2 na slici 4.29a), što ukazuje na vršni mehanizam rasta cevi [63]. S druge strane, kod UNC koje potiču od katalizatora sa SiO_2 kao nosačem, metalne čestice aktivne faze su prisutne samo u unutrašnjim kanalima cevi (označeno strelicom 1 na slici 4.29b). Ovakva pozicija i oblik metalnih čestica javlja se i kod UNC većeg spoljašnjeg prečnika prethodno formiranih u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora (označeno strelicom 1 na slici 4.29a). Na osnovu TEM analize, može se pretpostaviti da metalne čestice nepravilnog oblika lokalizovane u unutrašnjim kanalima nanocevi predstavljaju samo deo prvobitnih čestica smeštenih na nosaču katalizatora na kojima su cevi započele svoj rast [12, 64]. Većina autora se slaže sa činjenicom da, na temperaturi sinteze UNC, do ulaska metalne čestice u unutrašnjost cevi dolazi usled njene fazne transformacije iz čvrstog u agregatno stanje slično tečnom [58, 65, 66]. Naime, kao posledica fazne transformacije dolazi do povećanja pokretljivosti čestice aktivne faze, pa se jedan njen deo odvaja i nastavlja kretanje zajedno sa rastućom cevi. Enkapsulirana metalna čestica tokom rasta nanocevi može menjati svoj oblik, ali najčešće zauzima oblik šipke (označeno strelicom 1 na slici 4.29a).

4.4.2. Teksturalne karakteristike sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Najbitniji parametri teksture: specifična površina, srednji prečnik i zapremina pora, uzoraka 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora, kao i sintetisanih UNC prikazani su u Tabeli 4.5.

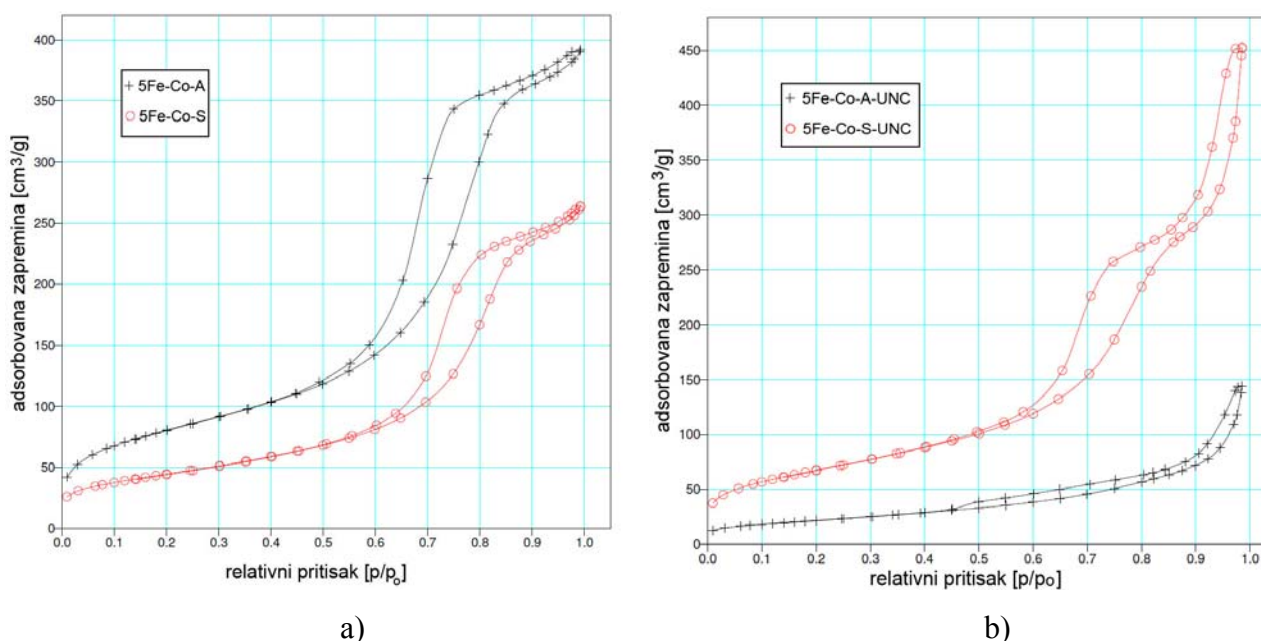
Tabela 4.5. Teksturalne karakteristike 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi

| Oznaka katalizatora i sintetisanih ugljeničnih nanocevi | Specifična površina [m ² /g] | Srednji prečnik pora [nm] | Zapremina pora [cm ³ /g] |
|---|---|---------------------------|-------------------------------------|
| 5Fe-Co-A | 162 | 7,3 | 0,4 |
| 5Fe-Co-S | 295 | 6,3 | 0,6 |
| 5Fe-Co-A-UNC | 79 | 9,1 | 0,2 |
| 5Fe-Co-S-UNC | 245 | 8,7 | 0,7 |

Kao što se može uočiti iz Tabele 4.5, nezavisno od vrste primenjenog nosača, u ispitivanim uzorcima katalizatora preovlađuju mezopore, čije se veličine neznatno razlikuju: u 5Fe-Co-A katalizatoru su najzastupljenije pore srednjeg prečnika 7,3 nm, dok u 5Fe-Co-S katalizatoru preovlađuju pore srednjeg prečnika 6,3 nm. Iako je razlika u veličini pora mala, 5Fe-Co-S katalizator se karakteriše većom zapreminom pora (0,6 cm³/g), pa saglasno tome ima i znatno veću specifičnu površinu, 295 m²/g, prema 162 m²/g za katalizator 5Fe-Co-A. Teksturalne karakteristike sintetisanih UNC posledica su uticaja strukturnih i morfoloških karakteristika, kako nanocevi, tako i vrste katalizatora prisutnog u uzorcima. Promene teksture uzoraka UNC u odnosu na polazne katalizatore su izraženije u slučaju uzorka 5Fe-Co-A-UNC, što je i u saglasnosti sa ostvarenim prinosom na odgovarajućem katalizatoru.

Na slici 4.30 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme uzoraka katalizatora i ugljeničnih nanocevi sintetisanih u njihovom prisustvu. Izoterme oba katalizatora se karakterišu istim tipom histerezisne petlje tipa H1 prema IUPAC-ovoj klasifikaciji po Brunauer-Deming-Deming-Telleru (Brunauer—Deming—Deming—Teller) [17]. Histerezisna petlja tipa H1 ukazuje na dobro uređenu i definisanu poroznu strukturu ovih uzoraka sa porama cilindričnog oblika (slika 4.30a). S druge strane, uzorak sintetisanih nanocevi 5Fe-Co-A-UNC se karakteriše histerezisnom petljom tipa H3 koja je pokazatelj lisnate porozne strukture [18] (slika 4.30b). Ovakva porozna struktura, različita od one za katalizator koji je jos uvek prisutan u uzorku, može se objasniti velikim prinosom nanocevi u datom slučaju. Za razliku od ovog uzorka, 5Fe-Co-S-UNC se

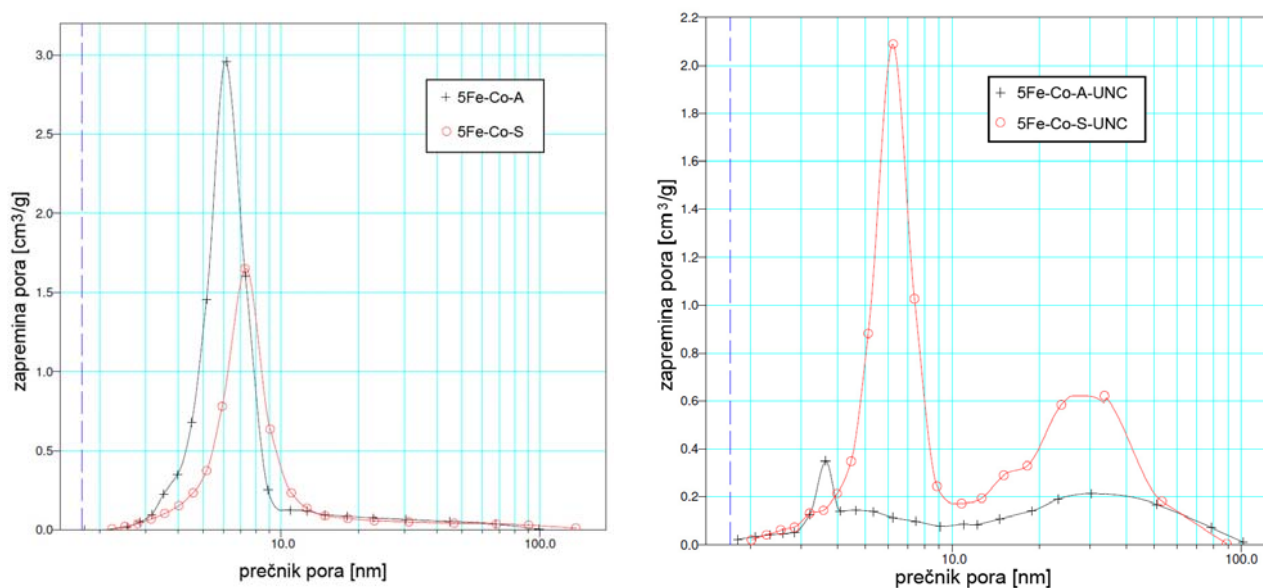
karakteriše kombiniranim tipom histerezisne petlje (H1 i H3), pri čemu prisustvo H1 tipa potiče od katalizatora, a H3 tipa od sintetisanih UNC. Kao što je već prethodno naglašeno, prinos ugljenika ostvaren na ovom katalizatoru je mnogo manji u odnosu na 5Fe-Co-A, pa stoga i teksturalne osobine uzorka 5Fe-Co-S-UNC potiču, kako od nanocevi, tako i od primenjenog katalizatora (slika 4.30b).



Slika 4.30. N₂ adsorpciono-desorpcione izoterme za uzorke: a) katalizatora i b) sintetisanih UNC

Distribucija pora u uzorcima katalizatora i sintetisanih nanocevi izračunata je metodom Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [19] na osnovu desorpcione grane izoterme i prikazana je na slici 4.31. Uzorci katalizatora se karakterišu veoma sličnom raspodelom pora – monomodalnom, pri čemu prisutne pore prema svom prečniku (3-11 nm) spadaju u grupu mezopora (IUPAC-ova klasifikacija pora) [18] (slika 4.31a). S druge strane, sintetisane UNC imaju bimodalnu raspodelu pora (slika 4.31b). U skladu sa opšte prihvaćenim shvatanjem teksturalnih osobina UNC, mezopore koje se po svojoj veličini približavaju mikroporama (3-4 nm) pripisuju se kanalima unutar cevi, a mezopore većih prečnika (20-50 nm) prostorima između cevi [67]. S obzirom da su ovde u pitanju neprečišćeni uzorci UNC, odnosno zatvorene cevi, njihovu poroznu strukturu čine samo pore koje odgovaraju međuprorima. U slučaju uzorka 5Fe-Co-A-UNC, pore prečnika 3-4 nm uske raspodele odgovaraju prostorima između cevi gusto pakovanih oko čestica katalizatora, dok se udeo pora prečnika od oko 7 nm kod uzorka 5Fe-Co-S-UNC može pripisati, kako pomenutim prostorima, tako i porama prisutnog katalizatora. Različiti udeli u ukupnoj zapremini za pore prečnika oko

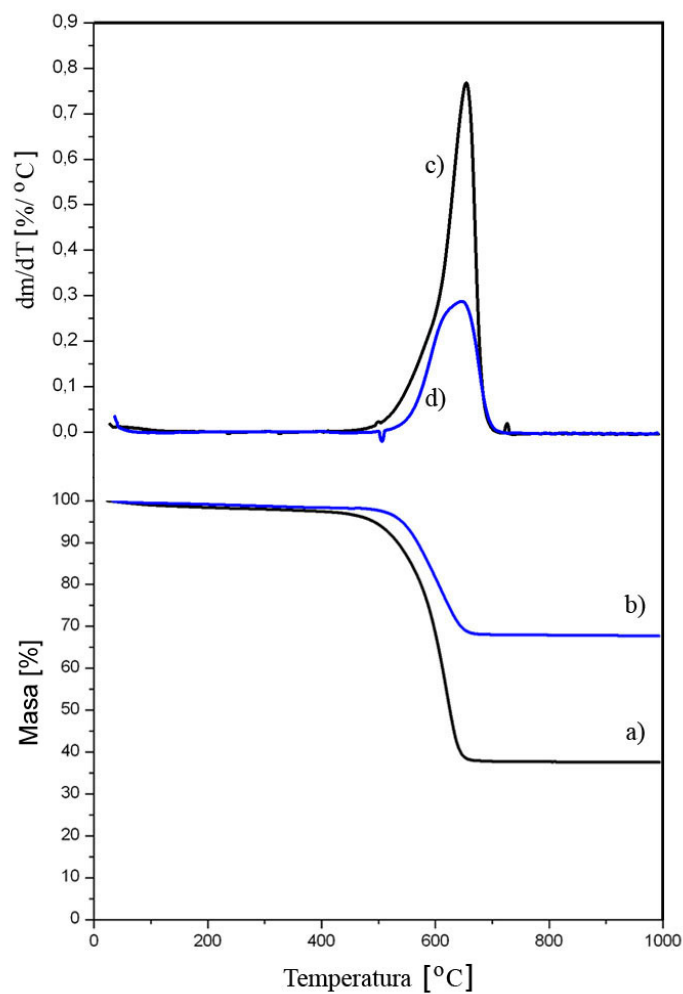
30 nm mogu se povezati sa različitim prinosima i morfologijom nanocevi različitog porekla. Naime, manji udeo ovih pora u ukupnoj zapremini kod uzorka 5Fe-Co-A-UNC posledica je specifične orijentacije cevi tokom njihovog rasta, kao i većeg prinosa koji rezultira gustom mrežom cevi sa malom zapreminom međuprostora (slika 4.28a). S druge strane, s obzirom na manji prinos UNC ostvaren na 5Fe-Co-S katalizatoru, može se pretpostaviti da je njihova specifična organizacija u vidu oblasti pakovanja oko čestica katalizatora sa većom zapreminom prostora između ovih pomenutih oblasti (slika 4.28b).



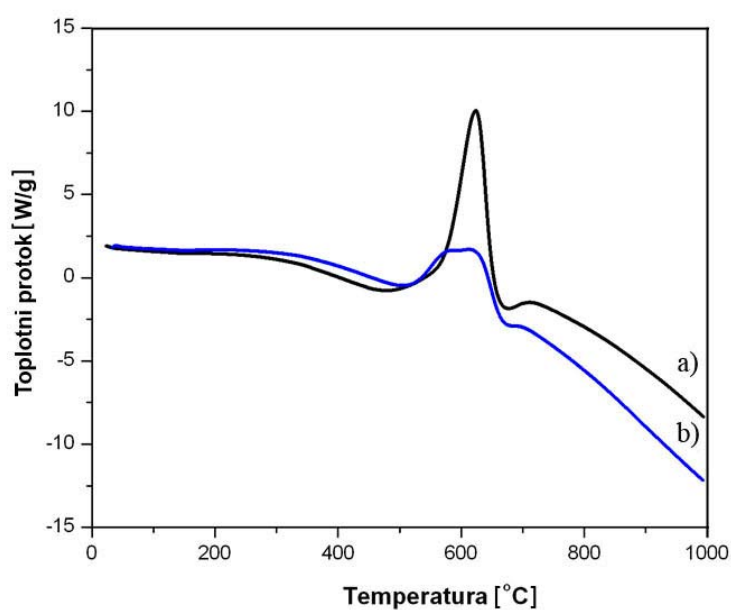
Slika 4.31. Prikaz BJH distribucije pora na osnovu desorpcione grane izoterme za uzorke: a) katalizatora i b) sintetisanih UNC

4.4.3. TG/DTG/DSC karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi

Na slikama 4.32 i 4.33 prikazane su TG, DTG i DCS krive ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora. Termička analiza je urađena u režimu temperaturno-programirane oksidacije (TPO) u struji gasne smeše 5%O₂/He. Odgovarajući rezultati termičke analize dati su u Tabeli 4.6.



Slika 4.32. TG (a i b) i DTG (c i d) krive UNC sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A (a i c) i 5Fe-Co-S (b i d) katalizatora



Slika 4.33. DSC krive UNC sintetisanih u prisustvu: a) 5Fe-Co-A i b) 5Fe-Co-S katalizatora

Tabela 4.6. Rezultati termičke analize sintetisanih ugljeničnih nanocevi u režimu temperaturno-programirane oksidacije (TPO)

| Parametar | Oznaka uzorka UNC | |
|--|-------------------|--------------|
| | 5Fe-Co-A-UNC | 5Fe-Co-S-UNC |
| ^a T _o [°C] | 385,6 | 465,2 |
| ^b T _{max} [°C] | 620,6 | 611,5 |
| Ukupno smanjenje mase [%] | 62,4 | 32,2 |
| Smanjenje mase usled dekompozicije UNC [%] | 60,0 | 30,4 |
| Razmenjena količina toplote usled dekompozicije uzorka [J/g] | 4043,0 | 2138,0 |
| ^c Razmenjena količina toplote usled dekompozicije UNC [J/g _{UNC}] | 6738,3 | 7006,6 |

^a – početna i ^b – maksimalna temperatura dekompozicije UNC

^c – izračunato na osnovu smanjenja mase u temperaturnom intervalu dekompozicije UNC

Kao što se može videti iz Tabele 4.6, vrednosti razmenjene količine toplote su date po masi uzorka, kao i po masi ugljeničnih nanocevi. Ovde je neophodno napomenuti da su vrednosti razmenjene količine toplote usled dekompozicije UNC izračunate na osnovu smanjenja mase u temperaturnom intervalu dekompozicije nanocevi. TG krive oba ispitivana uzorka UNC (slika 4.32) prikazuju kontinualno smanjenje mase, koje je dva puta veće u slučaju UNC sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora. Rezultati ukupnog smanjenja mase ispitivanih uzoraka nisu u saglasnosti sa ostvarenim prinosom na odgovarajućim katalizatorima. Međutim, s obzirom da su u pitanju neprečišćeni uzorci UNC, ovo neslaganje može biti posledica samog uzorkovanja, odnosno nehomogenosti sastava dela uzorka koji je uzet za termičku analizu. DTG krive prikazane na slici 4.32 predstavljaju prvi izvod odgovarajućih TG krivih sa temperaturnim maksimumom u intervalu od 610-630 °C, koji se i u literaturi navodi kao interval temperatura u okviru kojeg se postiže maksimalna brzina dekompozicije, odnosno sagorevanja UNC [35, 68]. Odsustvo drugih oksidacionih maksimuma na DTG krivama oba ispitivana uzorka ukazuje na odgovarajuću selektivnost primenjenih katalizatora, što je takođe potvrđeno i TEM analizom.

Ugljenične nanocevi imaju veliku termičku stabilnost, koja je uglavnom posledica tačno definisane kristalne strukture, odnosno prisustva velikog broja aromatičnih veza [60]. Međutim, shodno literaturnim podacima, tačno određena vrednost temperature dekompozicije UNC nije definisana, već zavisi od brojnih parametara kao što su prečnik nanocevi [49, 69], brzina zagrevanja u eksperimentima sa programiranom temperaturom [70, 71], itd. Vrednosti razmenjene količine toplote usled dekompozicije UNC prikazane u Tabeli 4.6 manje su u odnosu na vrednosti koje se uglavnom navode u literaturi, što može biti posledica uslova izvođenja termičke analize, odnosno primene gasne smeše 5%O₂/He umesto češće korišćenog vazduha [72, 73]. Ugljenične nanocevi sintetisane u prisustvu oba katalizatora imaju približno iste vrednosti razmenjene količine toplote usled njihove dekompozicije (6738,3 J/g_{UNC} i 7006,6 J/g_{UNC}), na osnovu čega se može zaključiti da je i njihova termička stabilnost približno jednaka. Međutim, kao što se može videti sa DTG krivih (slika 4.32) i iz Tabele 4.6, ispitivani uzorci UNC se karakterišu različitim početnim temperaturama dekompozicije (385,6 °C u odnosu na 465,2 °C), koje su pokazatelj njihove različite morfologije, odnosno prečnika. Niža početna temperatura dekompozicije karakteristična za uzorak 5Fe-Co-A-UNC ukazuje na veći udeo nanocevi manjeg prečnika u ovom uzorku, što je i u saglasnosti sa rezultatima TEM analize. Shodno literaturnim podacima, niža početna temperatura dekompozicije UNC može biti i posledica prisustva većeg broja nanocevi koje su otvorene na jednom kraju [60], ali je opšte prihvaćeno mišljenje da tanje cevi zbog veće zakrivljenosti površine poseduju i više potencijalnih centara na kojima može doći do oksidacije, pa samim tim počinju da gore na nižoj temperaturi [49, 69]. Takođe, pomenute različite početne temperature dekompozicije ispitivanih uzoraka mogu ukazivati i na različit kvalitet površine samih UNC. Naime, sagorevanje nanocevi započinje na njihovoj površini, a daljim napredovanjem reakcije dolazi do oksidacije cepokupne zapremine uzorka. Stoga su i površinske karakteristike UNC određene njihovom početnom temperaturom dekompozicije [61]. Različiti defekti strukture, kao što su šupljine, pentagoni i/ili heptagoni, predstavljaju inicijalne centre oksidacije. S obzirom da uzorak 5Fe-Co-A-UNC počinje da sagoreva na nižoj temperaturi (razlika od 80 °C u odnosu na 5Fe-Co-S-UNC), može se zaključiti da poseduje više strukturnih defekata u površinskom sloju, koji smanjuju njegovu stabilnost.

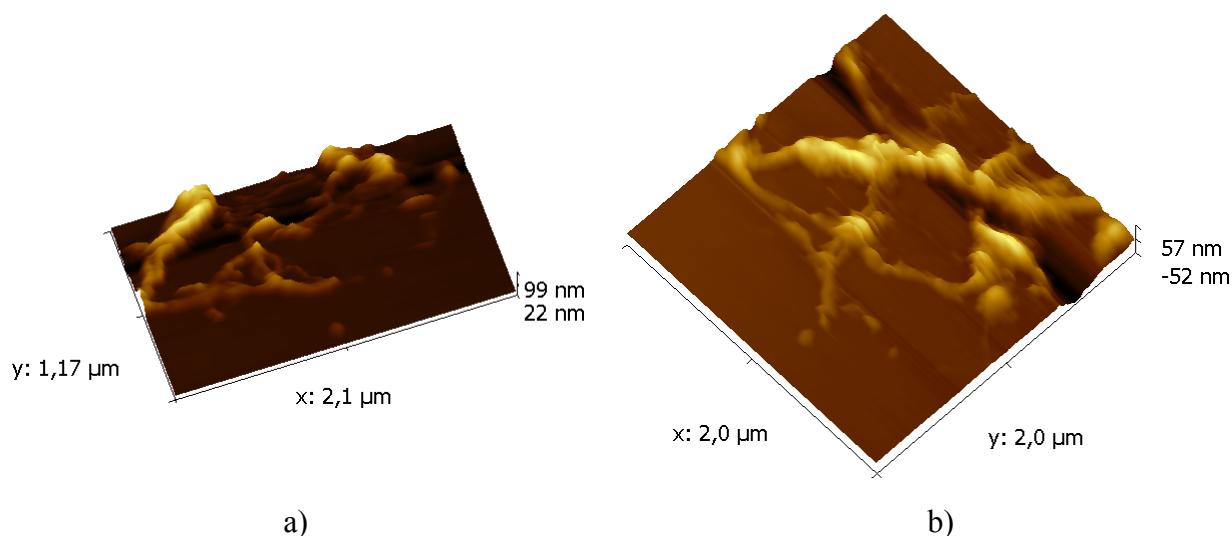
Kao što je već prethodno naglašeno, ukupno smanjenje mase ispitivanih uzoraka UNC nije u saglasnosti sa ostvarenim prinosom ugljenika, što se može pripisati nehomogenosti uzorka uzetog za analizu. Ovo objašnjava i veliku razliku u vrednostima razmenjene količine toplote usled dekompozicije celokupne mase uzorka (4043,0 J/g i 2138,0 J/g) (slika 4.33, Tabela 4.6). Naime, s obzirom da je u pitanju dekompozicija neprečišćenih uzoraka UNC, različite mase katalizatora

prisutne u njima u mnogome utiču na količinu toplote razmenjene, odnosno oslobođene u procesu sagorevanja, kao i na maksimalne temperature dekompozicije cevi.

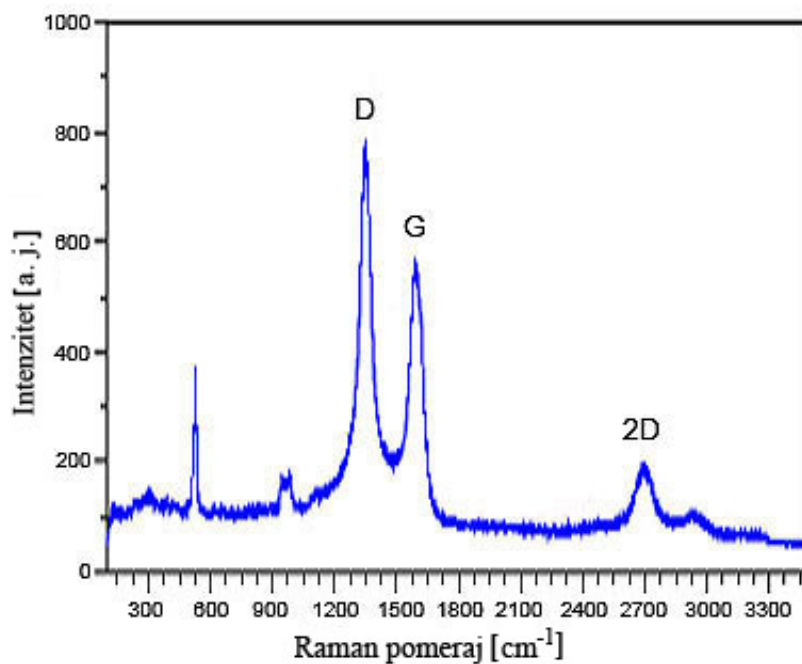
4.4.4. Karakterizacija sintetisanih ugljeničnih nanocevi Raman spektroskopijom i mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM)

Poslednjih godina, Raman spektroskopija se intenzivno koristi za karakterizaciju ugljeničnih nanocevi jer omogućava određivanje vrste UNC prisutnih u uzorku (JSUNC, DSUNC ili VSUNC), prečnika JSUNC, kao i kvaliteta ispitivanih uzoraka, odnosno stepena njihove čistoće [59].

U cilju ispitivanja uticaja nosača katalizatora na kvalitet sintetisanih UNC, uzorci 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-S-UNC su karakterisani metodom Raman spektroskopije u kombinaciji sa mikroskopijom atomskim silama (*eng.* Raman Spectroscopy with Atomic Force Microscopy – RS-AFM). Na slici 4.34 su prikazani 3D AFM snimci uzorka 5Fe-Co-A-UNC, dok slika 4.35 predstavlja odgovarajući Raman spektar snimljen na lokaciji uzorka prikazanoj na slici 4.34b.

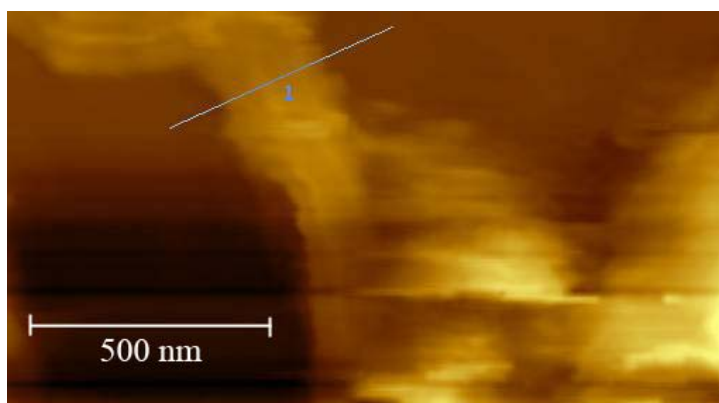


Slika 4.34. 3D AFM snimci uzorka 5Fe-Co-A-UNC na različitim lokacijama: a) $1,17 \times 2,1 \mu\text{m}^2$ i b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$

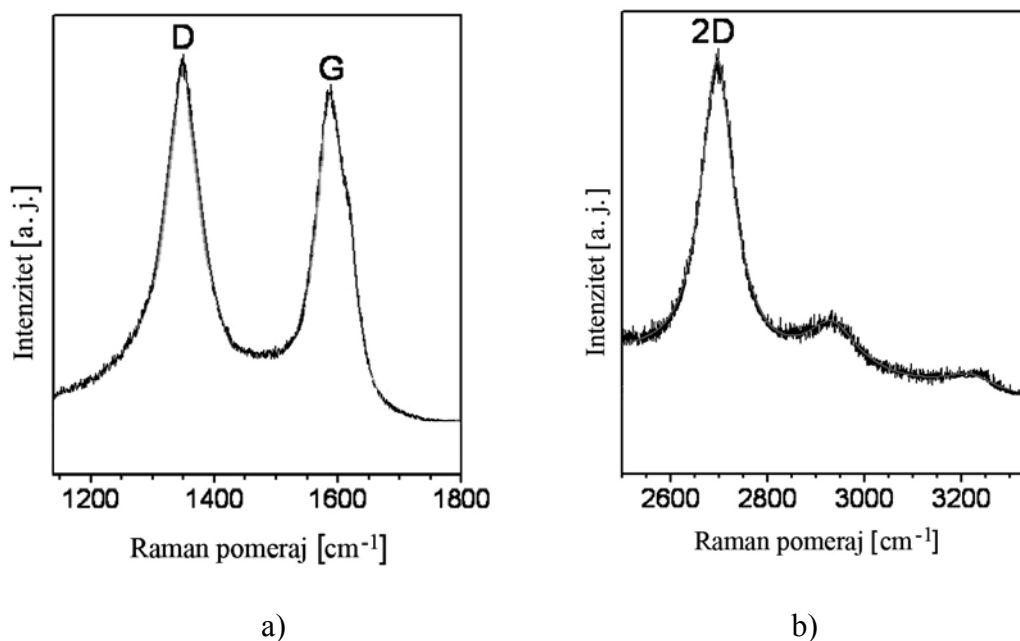


Slika 4.35. Raman spektar uzorka 5Fe-Co-A-UNC snimljen na lokaciji prikazanoj na slici 4.34b

Na slici 4.36 prikazan je AFM snimak uzorka 5Fe-Co-S-UNC, pri čemu je na označenoj lokaciji 1 snimljen Raman spektar (slika 4.37).



Slika 4.36. AFM snimak uzorka 5Fe-Co-S-UNC sa označenom lokacijom 1



Slika 4.37. Raman spektar uzorka 5Fe-Co-S-UNC snimljen na lokaciji 1: a) oblast D i G pika i b) oblast 2D (G') pika

Raman spektri oba ispitivana uzorka UNC se karakterišu pikovima koji su specifični za nanocevi, a to su D, G i 2D (G') pikovi sa maksimumima pri vrednostima talasnog broja, odnosno Raman pomeraja od 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} i 2700 cm^{-1} , redom [74] (slike 4.35 i 4.37). Ovi pikovi predstavljaju pokazatelje prisustva VSUNC, dok se JSUNC karakterišu prisustvom još jednog pika u Raman spektru, tzv. RB (*eng.* radial breathing) pika koji se javlja u oblasti manjih vrednosti talasnih brojeva ($100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) [75]. RB pik nastaje kao posledica vibracije ugljenikovih atoma JSUNC u radijalnom pravcu i na osnovu njegovog položaja, odnosno vrednosti Raman pomeraja, može se odrediti prečnik JSUNC [76]. S obzirom da na prikazanim Raman spektrima uzorka 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-S-UNC nije zabeleženo prisustvo RB pika, može se zaključiti da ispitivani uzorci nanocevi sadrže samo VSUNC, što je i u saglasnosti sa rezultatima TEM analize.

Analizom D, G i 2D (G') pikova (površina pikova, širina na polovini visine) se može odrediti kvalitet sintetisanih nanocevi, koji se definiše kao ukupni kvalitet kristalichnosti (*eng.* overall crystalline quality) [61]. Naime, svaki od pomenuta tri pika odražava neki od pokazatelja kvaliteta samih cevi. D pik, koji se još naziva i pik poremećaja, nastaje kao posledica prisustva amornog ugljenika ili nečistoća grafitne prirode u uzorku, kao i strukturnih defekata nanocevi, poput šupljina, prisutnih pentagona i/ili heptagona [61]. Prisustvo G pika u Raman spektru ukazuje na grafitnu strukturu uzorka, koju poseduju ugljenični nanofilamenti i grafit. U slučaju UNC, ovaj nastaje kao posledica vibracije ugljenikovih atoma u pravcu ose cevi, kao i po obodu cevi [77]. 2D ili G' pik

koji se javlja u oblasti većih vrednosti talasnog broja je karakterističan samo za strukture višeg stepena organizacije, a to su VSUNC i grafit, koji se sastoje od niza strukturno uređenih grafenskih ploča [78].

Kvalitet UNC izražava se preko odnosa površina pikova D, G i G', odnosno tzv. indeksa grafitizacije – I_D/I_G , I_G/I_G i I_G/I_D [61] koji su za ispitivane uzorke 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-S-UNC prikazani u Tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Vrednosti indeksa grafitizacije uzoraka sintetisanih ugljeničnih nanocevi dobijeni na osnovu Raman spektara

| Oznaka uzorka UNC | 5Fe-Co-A-UNC | 5Fe-Co-S-UNC |
|----------------------|--------------|--------------|
| Indeks grafitizacije | | |
| I_D/I_G | 1,53 | 1,11 |
| I_G/I_G | 0,55 | 1,72 |
| I_G/I_D | 0,36 | 1,55 |

I_D/I_G indeks grafitizacije predstavlja kvantitativni pokazatelj prisutnih defekata strukture UNC, odnosno stepena odstupanja rasporeda ugljenikovih atoma od heksagonalnog uređenja. Drugi indeks, I_G/I_G ukazuje na stepen uređenosti nizova grafenskih ploča u sastavu VSUNC. Kombinacijom ova dva indeksa, dobija se treći, I_G/I_D , kao pokazatelj ukupnog kvaliteta kristaličnosti. Njegova vrednost se povećava sa povećanjem kvaliteta UNC [78]. Kao što se može uočiti iz Tabele 4.7, ispitivani uzorci nanocevi se razlikuju, kako po broju prisutnih defekata strukture (I_D/I_G), tako i po stepenu uređenosti grafenskih ploča (I_G/I_G). Veća vrednost indeksa I_D/I_G i manja vrednost indeksa I_G/I_G uzorka 5Fe-Co-A-UNC u odnosu na uzorak poreklom iz SiO₂ kao nosača, rezultuju i manjom vrednošću odnosa I_G/I_D , što ukazuje na manji stepen kristalizacije, odnosno slabiji ukupni kvalitet kristaličnosti ovog uzorka.

Kao pokazatelj čistoće uzorka UNC u odnosu na amorfni ugljenik koristi se vrednost širine D i G pika na polovini visine. Shodno literaturnim podacima, za uzorke čistih nanocevi, vrednosti ove veličine se za D pik kreću u opsegu talasnih brojeva od 40-60 cm⁻¹, dok se za G pik kreću od 28 do 42 cm⁻¹. Prema rezultatima većine autora, širina pomenutih pikova na polovini njihove visine se

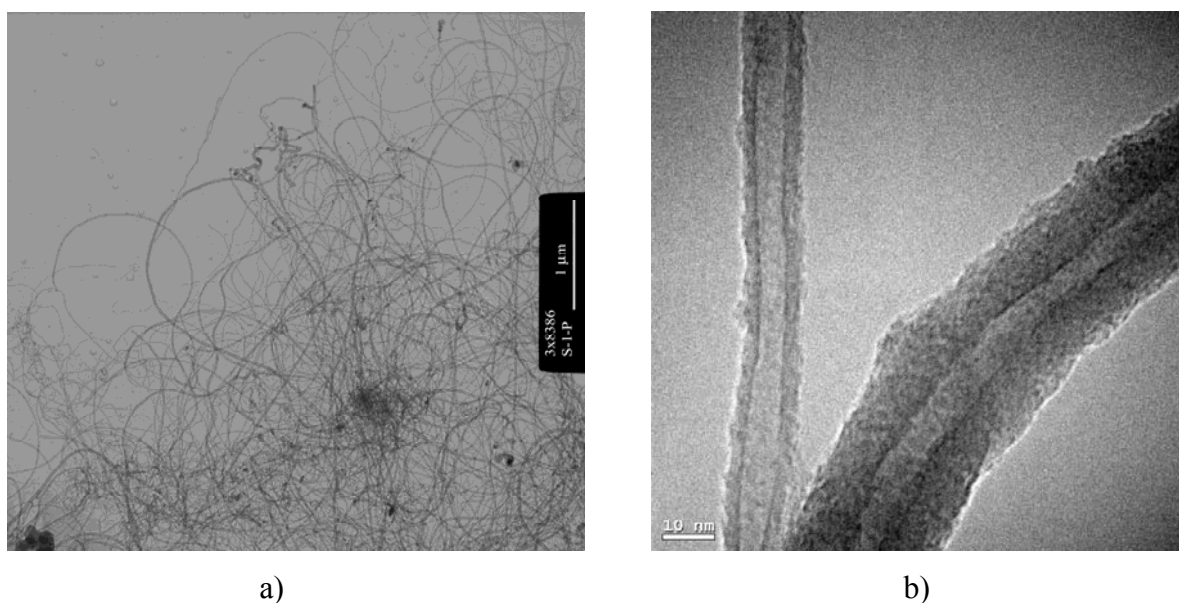
povećava sa povećanjem količine prisutnog amorfnog ugljenika i može iznositi i preko 100 cm^{-1} [61, 79]. Ispitivani uzorci 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-S-UNC se karakterišu istim vrednostima širine D i G pikova koje iznose 55 i 40 cm^{-1} , redom. Prema tome, može se zaključiti da u sastavu sintetisanih UNC nema prisutnog amorfnog ugljenika, što je i u saglasnosti sa prethodnim rezultatima TEM i termičke analize.

4.5. EFEKAT PREČIŠĆAVANJA NA KARAKTERISTIKE UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C_2H_4 U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA NA BAZI Fe I Co

U cilju ispitivanja efekta prečišćavanja na fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih ugljeničnih nanocevi, odabrani su uzorci 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-S-UNC. Odabrani uzorci nanocevi su nakon prečišćavanja karakterisani istim metodama kao i neprečišćeni. Radi bolje preglednosti u daljem tekstu, odgovarajuće oznake prečišćenih uzoraka će biti 5Fe-Co-A-UNC-P i 5Fe-Co-S-UNC-P.

4.5.1. TEM i TEM–VR karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi

Na slici 4.38 prikazani su TEM snimci prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora.



Slika 4.38. a) TEM snimak uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P i b) TEM–VR snimak uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P

Oba uzorka sintetisanih nanocevi su prečišćena metodom oksidacije u tečnoj fazi [80]. Na osnovu rezultata TEM analize, može se zaključiti da je primenjena metoda prečišćavanja bila uspešna sa aspekta uklanjanja prisutnog katalizatora iz oba uzorka UNC, ali je s druge strane imala negativan uticaj na strukturu nanocevi poreklom iz 5Fe-Co-S katalizatora. Naime, kao što se može

uočiti sa slike 4.38b, u postupku prečišćavanja uzorka 5Fe-Co-S-UNC došlo je do oštećenja spoljašnjih zidova nanocevi, što se na prikazanom snimku može videti u obliku neravnina, odnosno hrapavosti spoljašnje površine cevi. Ovakve strukturne promene mogu biti posledica delimične oksidacije spoljašnjih grafenskih slojeva pod dejstvom primenjenog oksidacionog sredstva. S obzirom da uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P nije karakterisan TEM–VR metodom, za razmatranje uticaja primenjene metode prečišćavanja na strukturu UNC korišćiće se metode prikazane u nastavku.

4.5.2. Teksturalne karakteristike prečišćenih ugljeničnih nanocevi

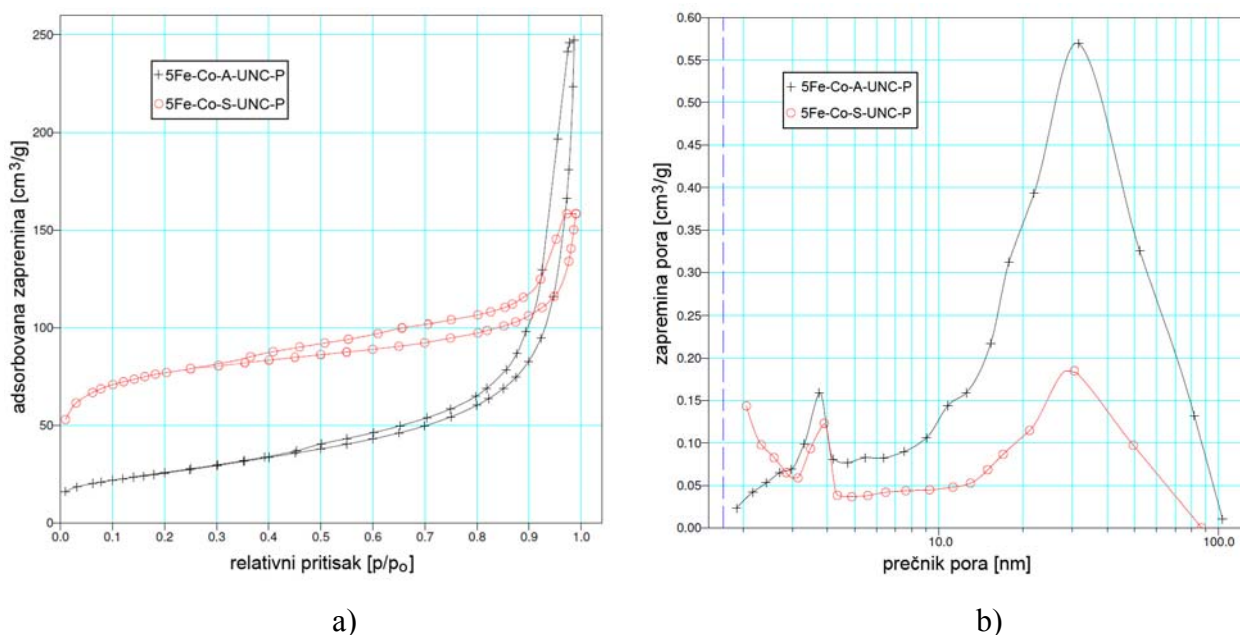
Najbitniji parametri teksture: specifična površina, srednji prečnik i zapremina pora, neprečišćenih i prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora, prikazani su u Tabeli 4.8. Vrednosti ovih parametara za neprečišćene uzorke su date u Tabeli 4.5, a ovde su prikazane u cilju lakšeg poređenja.

Tabela 4.8. Teksturalne karakteristike neprečišćenih i prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora

| Oznaka prečišćenih ugljeničnih nanocevi | Specifična površina [m ² /g] | Srednji prečnik pora [nm] | Zapremina pora [cm ³ /g] |
|---|---|---------------------------|-------------------------------------|
| 5Fe-Co-A-UNC | 79 | 9,1 | 0,2 |
| 5Fe-Co-S-UNC | 245 | 8,7 | 0,7 |
| 5Fe-Co-A-UNC-P | 92 | 14,6 | 0,4 |
| 5Fe-Co-S-UNC-P | 266 | 7,8 | 0,1 |

Na slici 4.39a prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme uzorka prečišćenih ugljeničnih nanocevi. Obe izoterme se karakterišu istim tipom histerezisne petlje, H3 [17]. Histerezisna petlja tipa H3 je pokazatelj lisnate porozne strukture [18], što ukazuje da teksturu oba uzorka nakon prečišćavanja određuje samo tekstura nanocevi. Uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P, u odnosu na neprečišćen, ima veće vrednosti specifične površine, zapremine i srednjeg prečnika pora, dok kod uzorka poreklom iz 5Fe-Co-S katalizatora dolazi do povećanja specifične površine, a smanjenja srednjeg prečnika i zapremine pora (Tabela 4.8). Ovom prilikom je neophodno naglasiti da ovaj trend nije povezan samo sa teksturom UNC, jer uzorak 5Fe-Co-S-UNC, s obzirom na manji prinos UNC pri sintezi, sadrži skoro dva puta veću količinu katalizatora u odnosu na uzorak 5Fe-Co-A-

UNC. Samim tim, kod ovog uzorka na njegove osobine dominantan uticaj imaju karakteristike samog katalizatora.



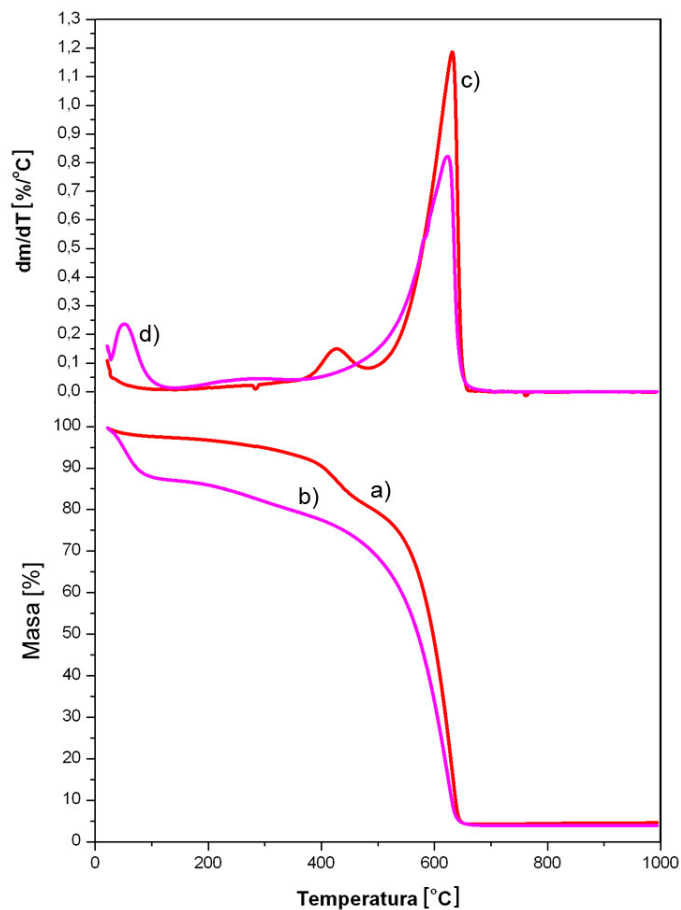
Slika 4.39. a) Adsorpciono-desorpcione izoterme N₂ i b) prikaz BJH distribucije pora na osnovu desorpcione grane izoterme za uzorke prečišćenih ugljeničnih nanocevi

Distribucija pora u uzorcima prečišćenih UNC prikazana je na slici 4.39b. Kao što se može uočiti, prečišćeni uzorci UNC imaju bimodalnu raspodelu pora, ali se zapremina odgovarajućih pora razlikuje u odnosu na neprečišćene uzorke. U slučaju 5Fe-Co-S-UNC-P vide se novonastale pore prečnika 3-4 nm, što ukazuje da je tokom procesa prečišćavanja došlo do otvaranja nanocevi usled uklanjanja metalnih čestica sa njihovih vrhova. Prema tome, novoformirane pore odgovaraju unutrašnjim kanalima cevi [67]. Takođe, odsustvo pora prečnika od oko 7 nm kod istog uzorka u odnosu na neprečišćen, potvrđuje efikasnost odabrane metode prečišćavanja sa aspekta uklanjanja katalizatora. Pore prečnika 3-4 nm kod uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P se karakterišu manjim udelom u odnosu na pore iste veličine pre prečišćavanja, ali u slučaju pomenutog prečišćenog uzorka one predstavljaju unutrašnje kanale otvorenih cevi. Treba naglasiti da je udeo pora najmanjih prečnika znatno manji u odnosu na udeo pora najzastupljenijeg prečnika od oko 30 nm, koje se pretežno odnose na prostore između cevi [81] (slika 4.39b). Ovo je naročito izraženo kod 5Fe-Co-A-UNC-P. Međutim, odnos udela većih pora za različite uzorke prečišćenih UNC (slika 4.39b) suprotan je onome kod neprečišćenih uzoraka (slika 4.31b). Naime, vrednost ukupne zapremine pora dominantnog prečnika od 30 nm se kod uzorka 5Fe-Co-A-UNC nakon prečišćavanja povećava, dok

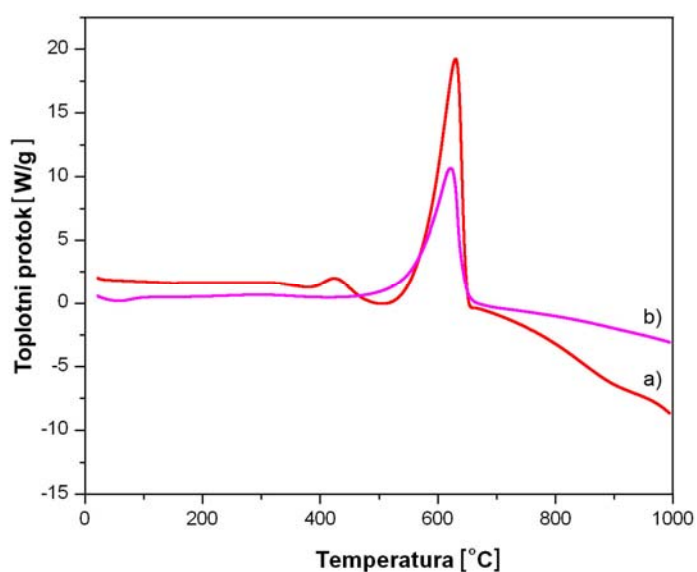
se u slučaju 5Fe-Co-S-UNC smanjuje. S obzirom da se, shodno literaturnim podacima, mezopore većih prečnika uzoraka UNC uglavnom pripisuju prostorima između cevi, može se zaključiti da je u procesu prečišćavanja došlo do morfoloških promena, odnosno reorganizacije cevi [82]. Prema istraživanjima nekih autora [82, 83], raspodela mezopora većih prečnika uzoraka UNC može se dovesti u vezu i sa prečnikom cevi od kojeg zavisi i način pakovanja UNC. Chen i saradnici [82] proučavali su adsorpcione karakteristike UNC različitih prečnika (10-20 nm, 40-60 nm i 60-100 nm) i zaključili da se zapremina većih pora povećava sa smanjenjem prečnika cevi, jer cevi manjeg prečnika imaju tendenciju ka gušćem pakovanju. S obzirom da se ispitivani uzorci 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-S-UNC karakterišu veoma širokom i neujednačenom raspodelom prečnika, a takođe i morfologijom, shodno različitom prinosu, nije moguće izvesti korelaciju između njihovih prečnika i distribucije većih pora. Isto važi i za odgovarajuće prečišćene uzorke. Jedino je evidentno da se nakon prečišćavanja dobijaju UNC koje su različito pakovane, kako među sobom, tako i u odnosu na odgovarajuće neprečišćene uzorke.

4.5.3. TG/DTG/DSC karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi u TPO režimu

Na slikama 4.40 i 4.41 prikazane su TG, DTG i DCS krive u TPO režimu prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora, a odgovarajući rezultati termičke analize dati su u Tabeli 4.9.



Slika 4.40. TG (a i b) i DTG (c i d) krive prečišćenih UNC prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A (a i c) i 5Fe-Co-S (b i d) katalizatora – TPO režim



Slika 4.41. DSC krive prečišćenih UNC prethodno sintetisanih u prisustvu: a) 5Fe-Co-A i b) 5Fe-Co-S katalizatora – TPO režim

Tabela 4.9. Rezultati termičke analize prečišćenih ugljeničnih nanocevi u TPO režimu

| Parametar | Oznaka uzorka UNC | |
|--|--------------------|--------------------|
| | 5Fe-Co-A- UNC-P | 5Fe-Co-S- UNC-P |
| ^a T _{max} [°C] | 427,4 | 622,6 |
| Ukupno smanjenje mase [%] | 95,4 | 95,9 |
| Smanjenje mase usled dekompozicije UNC [%] | 76,1 | 75,0 |
| Razmenjena količina toplote u temperaturnom intervalu dekompozicije UNC [J/g uzorka] | 6417,4 | 4222,0 |
| ^b Razmenjena količina toplote u temperaturnom intervalu dekompozicije UNC [J/g UNC] | 8426,8 | 5629,3 |

^a – temperaturni maksimumi sa DTG krivih

^b – izračunato na osnovu smanjenja mase u temperaturnom intervalu dekompozicije UNC

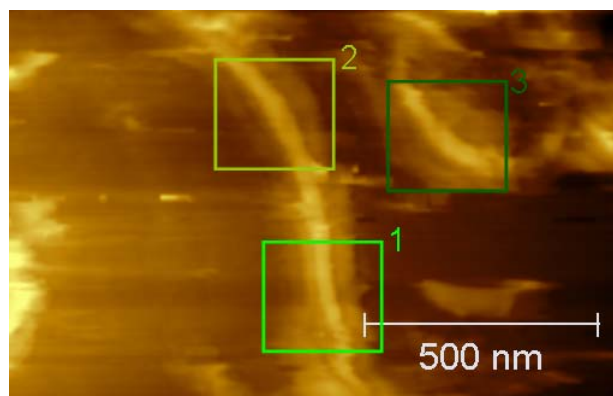
Kao što se može videti iz Tabele 4.9, vrednosti razmenjene količine toplote su, za temperaturni interval dekompozicije UNC, date po masi uzorka, kao i po masi ugljeničnih nanocevi. Ukupno smanjenje mase oba ispitivana UNC uzorka iznosi oko 95%, što ukazuje na visoku efikasnost primenjene metode prečišćavanja sa aspekta uklanjanja prisutnog katalizatora. DTG kriva uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P karakteriše se sa dva temperaturna maksimuma (427,4 °C i 631,6 °C), dok se na DTG krivoj za uzorak 5Fe-Co-S-UNC-P može uočiti samo jedan maksimum (622,6 °C) (Tabela 4.9, slika 4.40) [84]. Temperaturni maksimumi koji odgovaraju dekompoziciji prečišćenih nanocevi (631,6 °C i 622,6 °C) imaju veće vrednosti u poređenju sa istim za neprečišćene uzorke, što se objašnjava odsustvom katalizatora koji u neprečišćenim uzorcima snižava temperaturu sagorevanja UNC. Vrednosti razmenjene količine toplote usled dekompozicije prečišćenih UNC razlikuju se u odnosu na iste vrednosti za neprečišćene uzorke. Naime, ova vrednost se za uzorak prethodno sintetisan u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora, nakon prečišćavanja povećava sa 6738,3 J/g UNC na 8426,8 J/g UNC, dok se za uzorak poreklom iz 5Fe-Co-S katalizatora smanjuje sa 7006,6 J/g UNC na 5629,3 J/g UNC (Tabele 4.6 i 4.9). S obzirom na to da je vrednost razmenjene količine toplote usled sagorevanja UNC jedan od pokazatelja njihove termičke

stabilnosti, može se zaključiti da je tokom procesa prečišćavanja došlo do promena unutar strukture UNC, što za rezultat ima povećanje termičke stabilnosti UNC prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora, a smanjenje u slučaju UNC koje potiču iz katalizatora sa SiO₂ kao nosačem. Kao što je već prethodno napomenuto, uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P se karakteriše i jednim DTG temperaturnim maksimumom na 427,4 °C kojem odgovara smanjenje mase od 9% i razmenjena količina toplote od 5151,9 J/g. Ovaj pik može se pripisati dekompoziciji amorfnog ugljenika [69]. Različiti oblici ugljenika imaju različitu termičku stabilnost, tako da se za svaki oblik definiše temperaturni interval sagorevanja. Tačne temperature dekompozicije nije moguće definisati, jer zavise, kako od osobina samog uzorka, tako i od uslova pod kojima se izvodi termička analiza [35, 60, 70]. Nastanak amorfnog ugljenika u uzorku 5Fe-Co-A-UNC-P može se dovesti u vezu sa prisustvom tankih cevi u uzorku 5Fe-Co-A-UNC, kao i sa strukturom površinskog sloja odgovarajućih cevi pre prečišćavanja. Naime, kao što je napomenuto u prethodnom poglavlju, nanocevi prethodno sintetisane na 5Fe-Co-A katalizatoru poseduju više strukturnih defekata u površinskom sloju, pa su sa ovog aspekta termički manje stabilne u odnosu na cevi koje potiču iz drugog katalizatora. Prema tome, može se pretpostaviti da je tokom prečišćavanja došlo do potpune oksidacije spoljašnjih grafenskih slojeva i/ili celih tanjih cevi do amorfnog ugljenika. Nastanak amorfnog ugljenika tokom prečišćavanja UNC potvrdili su i drugi autori [35, 70], uz objašnjenje da određeni uslovi prečišćavanja mogu biti suviše oštri za određene strukture nanocevi. Prethodno prikazani rezultati TEM–VR analize pokazali su da je i kod uzorka 5Fe-Co-S-UNC tokom prečišćavanja došlo do delimične oksidacije spoljašnjih grafenskih slojeva (slika 4.38b), mada rezultati termičke analize ukazuju da u ovom uzorku nakon prečišćavanja nema prisutnog amorfnog ugljenika.

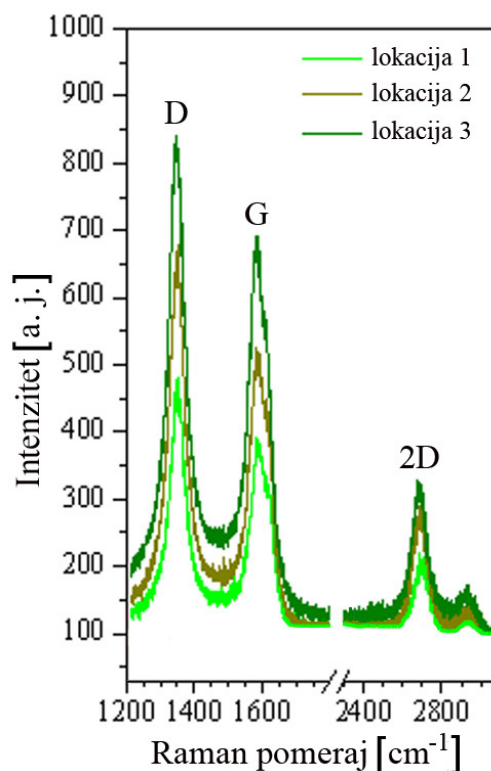
Na osnovu prikazanih rezultata termičke analize može se zaključiti da kod oba ispitivana uzorka UNC dolazi do strukturnih promena tokom procesa prečišćavanja. S obzirom da poseduju različit udeo defekata (šupljine, pentagoni i/ili heptagoni) u površinskom sloju, kao i različit ukupni stepen kristalichnosti, neprečišćeni uzorci UNC u različitoj meri podležu oksidaciji tokom procesa prečišćavanja. Prema tome, osim što efikasno uklanja prisutni katalizator iz neprečišćenih uzoraka, primenjena metoda prečišćavanja u isto vreme utiče i na ukupni kvalitet samih cevi, što će biti potvrđeno i rezultatima Raman spektroskopije u narednom poglavlju. Takođe, potrebno je napomenuti da i funkcionalizacija UNC do koje dolazi u procesu prečišćavanja može doprineti promenama termičkih osobina ispitivanih nanocevi [85].

4.5.4. Karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi Raman spektroskopijom i mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM)

Uzorci 5Fe-Co-A-UNC-P i 5Fe-Co-S-UNC-P karakterisani su metodom Raman spektroskopije u kombinaciji sa mikroskopijom atomskim silama (RS-AFM). Na slici 4.42 prikazan je AFM snimak uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P sa tri lokacije na kojima je snimljen Raman spektar (slika 4.43).

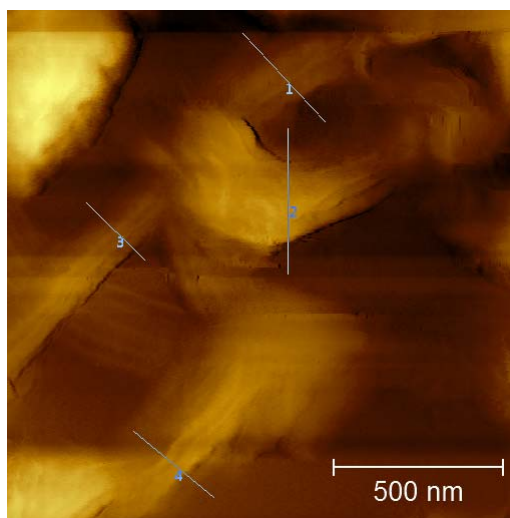


Slika 4.42. AFM snimak ($1,3 \times 0,8 \mu\text{m}^2$) uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P sa označenim lokacijama na kojima je snimljen Raman spektar

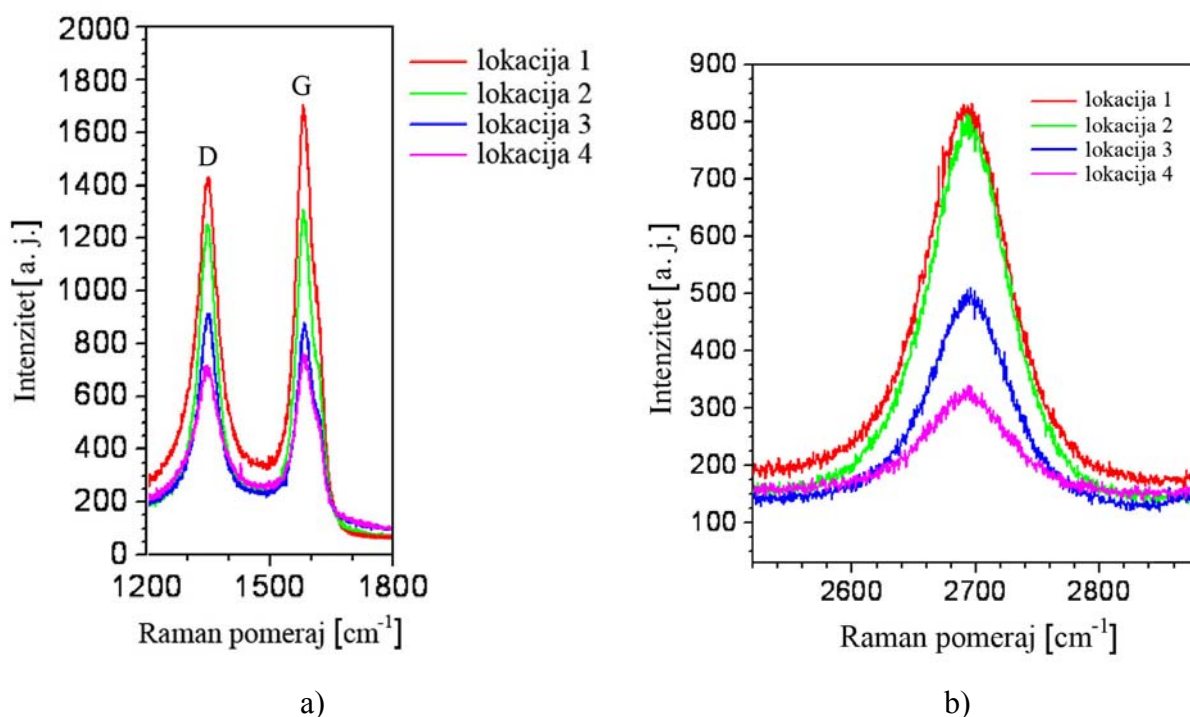


Slika 4.43. Raman spektar uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P snimljen na različitim lokacijama (slika 4.42)

Na slici 4.44 je prikazan AFM snimak uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P, pri čemu je na označenim lokacijama snimljen Raman spektar (slika 4.45).



Slika 4.44. AFM snimak uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P sa označenim lokacijama na kojima je snimljen Raman spektar



Slika 4.45. Raman spektar uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P snimljen na lokacijama prikazanim na slici 4.44: a) oblast D i G pika i b) oblast 2D (G') pika

Raman spektri oba prečišćena uzorka UNC karakterišu se, kao i u slučaju neprečišćenih uzoraka, pikovima koji su specifični za nanocevi – D, G i 2D (G') pikovi sa maksimumima pri vrednostima talasnog broja, odnosno Raman pomeraja od 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} i 2700 cm^{-1} , redom [74] (slike 4.43 i 4.45). Prisustvo RB pika nije zabeleženo ni na jednom Raman spektru, što ukazuje da ispitivane UNC zadržavaju svoju višeslojnu strukturu i nakon procesa prečišćavanja.

U cilju određivanja uticaja primenjene metode prečišćavanja na ukupni kvalitet UNC, ispitivani uzorci 5Fe-Co-A-UNC-P i 5Fe-Co-S-UNC-P karakterisani su indeksima grafitizacije – I_D/I_G , I_G/I_G i I_G/I_D [61] koji su prikazani u Tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Vrednosti indeksa grafitizacije uzoraka prečišćenih ugljeničnih nanocevi dobijene na osnovu Raman spektara

| Oznaka uzorka UNC | 5Fe-Co-A-UNC-P | 5Fe-Co-S-UNC-P |
|----------------------|----------------|----------------|
| Indeks grafitizacije | | |
| I_D/I_G | 1,28 | 1,90 |
| I_G/I_G | 0,59 | 1,15 |
| I_G/I_D | 0,46 | 0,61 |

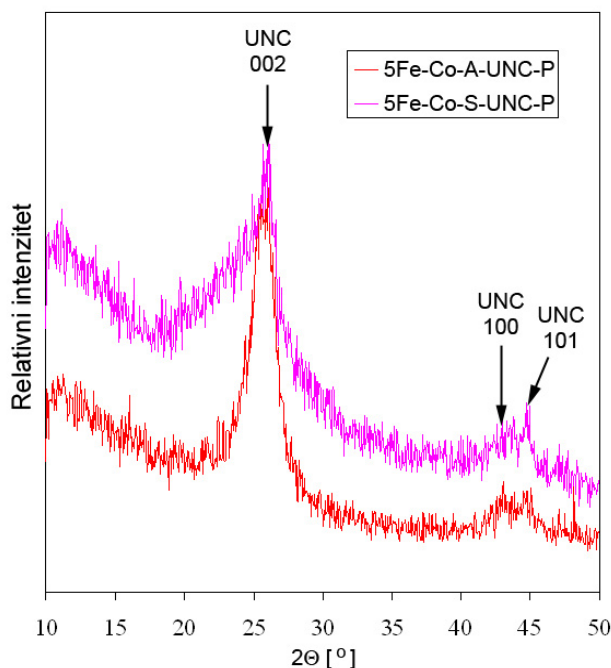
Kao što se može uočiti iz Tabele 4.10, prečišćeni uzorci nanocevi razlikuju se po broju prisutnih strukturnih defekata (I_D/I_G), kao i po stepenu uređenosti grafenskih ploča (I_G/I_G), kako među sobom, tako i u odnosu na odgovarajuće neprečišćene uzorke (Tabela 4.7). Vrednost indeksa I_D/I_G se za uzorak 5Fe-Co-A-UNC nakon prečišćavanja smanjuje sa 1,53 na 1,28, dok se vrednost I_G/I_G neznatno povećava sa 0,55 na 0,59. Ovakve vrednosti pomenutih indeksa grafitizacije UNC nakon prečišćavanja rezultuju i većom vrednošću odnosa I_G/I_D (0,46 u odnosu na 0,36 za neprečišćeni uzorak), što ukazuje i na veći stepen kristalizacije, odnosno bolji ukupni kvalitet prečišćenog uzorka. Međutim, ovom prilikom je neophodno naglasiti da uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P sadrži 9 mas% amornog ugljenika (shodno rezultatima termičke analize), pa je samim tim i vrednost I_D/I_G određena i njegovim prisustvom. S obzirom da ovaj indeks grafitizacije predstavlja

kvantitativni pokazatelj stepena odstupanja rasporeda ugljenikovih atoma od heksagonalnog uređenja [78], u slučaju uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P on predstavlja sumarni pokazatelj prisutnog amornog ugljenika i strukturnih defekata UNC. Stepennost uređenosti nizova grafenskih ploča (I_G/I_G) uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P u manjoj meri je povećan u odnosu na neprečišćeni uzorak, pa se shodno svemu prethodno izloženom, može pretpostaviti do kakvih je promena u strukturi UNC došlo tokom procesa prečišćavanja. Naime, uzorak 5Fe-Co-A-UNC poseduje i udeo nanocevi malog spoljašnjeg prečnika, kao i više strukturnih defekata u površinskom sloju cevi u odnosu na 5Fe-Co-S-UNC, tako da se može pretpostaviti da je tokom prečišćavanja došlo do potpune oksidacije tankih cevi i površinskih grafenskih slojeva do amornog ugljenika. Kako se vrednost I_G/I_G malo promenila nakon prečišćavanja, može se zaključiti da su preostale UNC zadržale svoju heksagonalnu kristalnu strukturu. Prema tome, uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P poseduje i bolji ukupni kvalitet u odnosu na neprečišćeni, bez obzira na doprinos prisutnog amornog ugljenika.

S druge strane, poređenjem vrednosti indeksa grafitizacije uzorka 5Fe-Co-S-UNC pre i posle prečišćavanja, dolazi se do zaključka da se kvalitet ovih cevi značajno menja nakon oksidativnog tretmana. Naime, vrednost indeksa I_D/I_G nakon prečišćavanja povećava se sa 1,11 na 1,90, dok se vrednost I_G/I_G smanjuje sa 1,72 na 1,15. Shodno tome, smanjuje se i vrednost I_G/I_D sa 1,55 na 0,61, što ukazuje da je primenjena metoda prečišćavanja imala negativan uticaj na ukupni kvalitet UNC koje potiču od katalizatora sa SiO_2 kao nosačem. Uzorak 5Fe-Co-S-UNC-P ne sadrži amorfni ugljenik, niti druge ugljениčne vrste, pa povećanje vrednosti indeksa I_D/I_G ukazuje na povećanje broja prisutnih strukturnih defekata UNC nakon prečišćavanja, što je i u saglasnosti sa rezultatima TEM–VR analize ovog uzorka. Na osnovu smanjenja vrednosti I_G/I_G , može se zaključiti da se i stepennost uređenosti grafenskih ploča smanjuje nakon prečišćavanja. Prema tome, shodno prikazanim rezultatima Raman spektroskopije, TEM–VR i termičke analize, može se i u slučaju ovog uzorka pretpostaviti do kakvih je promena u strukturi UNC došlo tokom procesa prečišćavanja. Odsustvo amornog ugljenika i povećan broj strukturnih defekata u površinskom sloju cevi ukazuju na delimičnu oksidaciju površinskih grafenskih slojeva, za razliku od uzorka 5Fe-Co-A-UNC, kod kojeg je došlo do potpune oksidacije. Posledica delimične oksidacije spoljašnjih slojeva cevi je njihova funkcionalizacija, jer svaki novoformirani strukturni defekt predstavlja pogodno mesto za vezivanje funkcionalne grupe (-OH, -COOH, itd.) [86, 87]. Prisustvo funkcionalizovanih UNC se na Raman spektru uočava kao dodatni nagib (*rame*) na G piku [88, 89], i kao što se može uočiti sa slike 4.44a, prisutno je na sve četiri lokacije uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P, pri čemu je izraženije na lokacijama 3 i 4. Prema tome, primenjena metoda prečišćavanja smanjuje ukupni kvalitet uzorka 5Fe-Co-S-UNC, ali s druge strane doprinosi funkcionalizaciji cevi.

4.5.5. XRD karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi

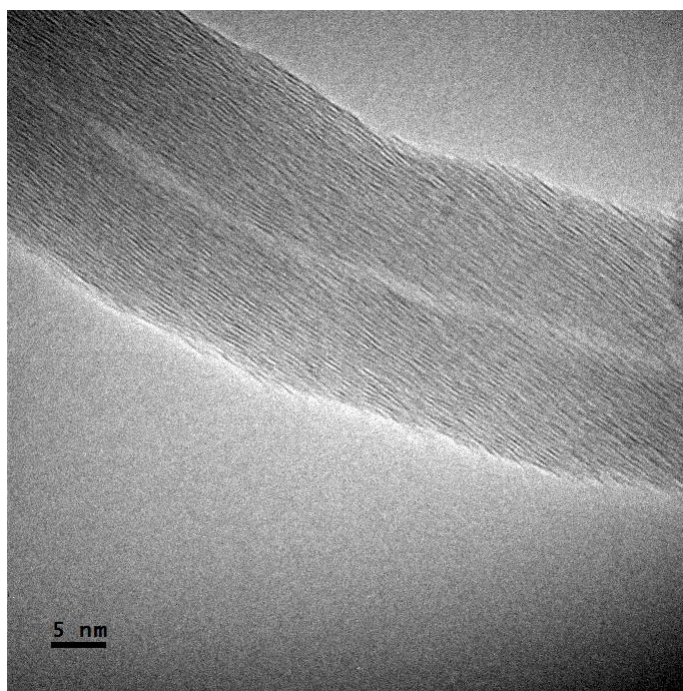
Na slici 4.46 prikazani su XRD difraktogrami prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora.



Slika 4.46. XRD difraktogrami prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora

Kao što se može uočiti sa slike 4.46, prikazani difraktogrami sadrže samo pikove koji su specifični za UNC - grafitni pik 002 pri vrednosti 2θ od 26° i pikove koji se javljaju kao posledica specifične strukture grafenske ploče - strukture pčelinjeg saća sa Miller-ovim indeksima (100) i (101) [59]. Odsustvo pikova koji se mogu pripisati katalizatoru ukazuje na efikasnost primenjene metode prečišćavanja, što je takođe potvrđeno i prethodno prikazanim rezultatima. Srednje rastojanje između grafenskih ploča unutar nanocevi, d_{002} , izračunato pomoću Bragg-ove jednačine, ima istu vrednost za oba prečišćena uzorka UNC i iznosi 0,342 nm. Uticaj oksidativnog tretmana na strukturu UNC može se najbolje sagledati poređenjem parametara pika 002, odnosno njegovog intenziteta i širine, kako između prečišćenih uzoraka UNC, tako i u odnosu na odgovarajuće neprečišćene. Naime, intenzitet pika 002 se kod uzorka 5Fe-Co-S-UNC znatno povećava nakon prečišćavanja, dok isti pik, kod uzorka 5Fe-Co-A-UNC ostaje približno nepromenjen (slike 4.24, 4.25 i 4.46). S obzirom na to da veći intenzitet pika ukazuje na veći udeo grafitne kristalne faze u pomenutom uzorku [58, 59], efikasnost primenjene metode prečišćavanja sa aspekta uklanjanja katalizatora je i na ovaj način potvrđena. Kao što se može uočiti sa difraktograma na slici 4.46,

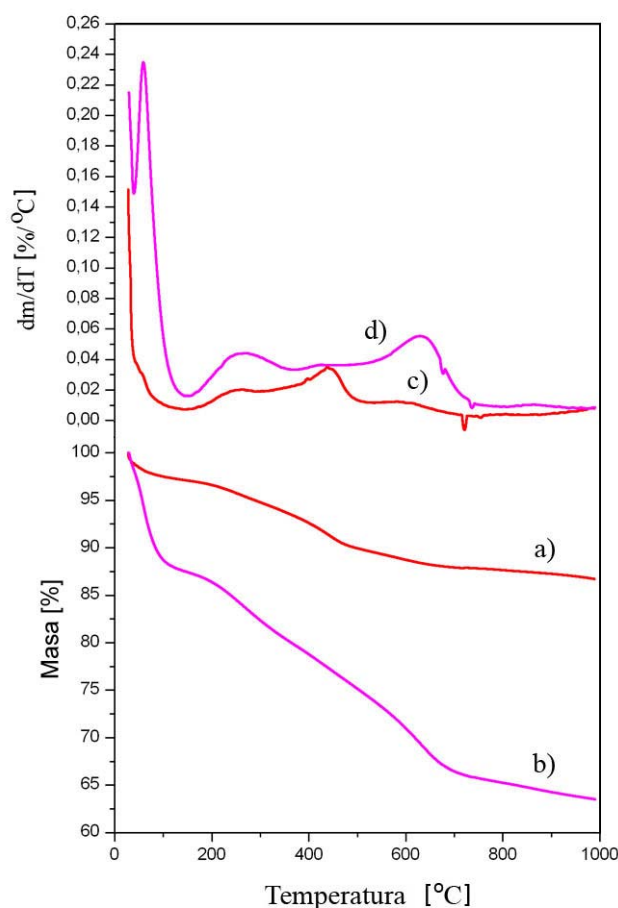
promene unutar kristalne strukture UNC različitog porekla, koje nastaju kao posledica oksidativnog tretmana, odražavaju se na oblik i širinu pika 002. Srednja vrednost veličine kristalita, određena pomoću Scherrer-ove jednačine na osnovu širine pika 002 [30], za uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P iznosi 3,7 nm, iz čega sledi da je ukupan broj grafenskih ploča u sastavu zida cevi 11 [27]. S obzirom da je broj zidova u slučaju odgovarajućeg neprečišćenog uzorka iznosio 14 (Tabela 4.4), može se zaključiti da je tokom prečišćavanja došlo do potpune oksidacije spoljašnjih slojeva nanocevi i smanjenja debljine zida, što je i u saglasnosti sa prethodno prikazanim rezultatima Raman spektroskopije. Karakteristični pik 002 uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P, karakteriše se asimetričnim oblikom, pa samim tim nije moguće odrediti srednju vrednost veličine kristalita, niti ukupan broj grafenskih ploča u sastavu zida cevi. Prema istraživanjima nekih autora, asimetričnost ovog pika potiče od različito orijentisanih nizova grafenskih slojeva koji na taj način formiraju i zidove (ili delove zidova) nanocevi različite orijentacije [90, 91]. U slučaju uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P, ovakvo tumačenje asimetričnosti 002 pika može se povezati i sa rezultatima Raman spektroskopije. Kako kod pomenutog uzorka dolazi do smanjenja stepena uređenosti nizova grafenskih ploča (smanjenje indeksa grafitizacije I_G/I_G) nakon prečišćavanja, može se pretpostaviti da je to posledica njihove različite orijentacije. Na slici 4.47 prikazan je TEM–VR snimak dela jedne nanocevi uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P na kojem se može uočiti različita orijentacija nizova grafenskih ploča – nizovi koji čine zid cevi su na jednom delu cevi paralelni sa osom cevi, dok su na drugom orijentisani pod određenim uglom u odnosu na osu cevi (delovi nanocevi pre i posle blagog zakrivljenja).



Slika 4.47. TEM–VR snimak dela jedne nanocevi uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P

4.5.6. TG i DTG karakterizacija prečišćenih ugljeničnih nanocevi u TPH režimu

Na slici 4.48 prikazane su TG i DTG krive prečišćenih ugljeničnih nanocevi sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora. Termička analiza urađena je u režimu temperaturno-programirane hidrogenacije (TPH) u struji gasne smeše 10%H₂/Ar. Odgovarajući rezultati termičke analize su dati u Tabeli 4.11.



Slika 4.48. TG (a i b) i DTG (c i d) krive prečišćenih UNC prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A (a i c) i 5Fe-Co-S (b i d) katalizatora – TPH režim

Tabela 4.11. Rezultati termičke analize prečišćenih ugljeničnih nanocevi u TPH režimu

| Parametar | Oznaka uzorka UNC | |
|--|---------------------|----------------|
| | 5Fe-Co-A-UNC-P | 5Fe-Co-S-UNC-P |
| T _{max} [°C] | 263,2; 437,9; 582,4 | 264,8; 629,1 |
| ^a Ukupno smanjenje mase [%] | 10,4 | 23,1 |
| Smanjenje mase usled prisustva funkcionalnih grupa [%] | 2,8 | 7,9 |

^a smanjenje mase usled prisutne vode nije uključeno

Prema rezultatima većine autora, UNC se karakterišu slabom reaktivnošću sa molekulskim vodonikom. Njihova reaktivnost može se povećati povećanjem pritiska, vremena izloženosti vodoniku, kao i prisustvom katalizatora. Tom prilikom može doći do hidrogenacije spoljašnje površine UNC [92]. Chinthaginjala i saradnici [93] su, u režimu TPH, karakterisali uzorke ugljeničnih nanovlakana prethodno sintetisanih u struji C_2H_4 . Hidrogenacija ispitivanih uzoraka se odigrala u dva stepena, pri čemu je prvi maksimum na temperaturi od oko $200\text{ }^\circ\text{C}$ pripisan hidrogenaciji amorfno ugljenika, dok je drugi, na oko $600\text{ }^\circ\text{C}$, odgovarao hidrogenaciji ugljeničnih nanovlakana grafenske prirode. Autori su takođe pokazali da se drugi maksimum pomera ka nižim vrednostima temperature sa smanjenjem stepena uredenosti grafenskih slojeva. Kao što se može uočiti sa slike 4.48, ukupno smanjenje mase uzoraka 5Fe-Co-A-UNC-P i 5Fe-Co-S-UNC-P iznosi 10,4% i 23,1% redom, pri čemu smanjenje mase usled fizisorbovane vode nije uzeto u obzir (slika 4.48, krive a i b). Odgovarajuća DTG kriva uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P karakteriše se sa tri maksimuma, dok se na DTG krivoj drugog prečišćenog uzorka mogu uočiti samo dva (slika 4.48). Prema rezultatima prethodno diskutovane TPO analize uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P, prvi DTG maksimum na $427,4\text{ }^\circ\text{C}$ može se pripisati dekompoziciji prisutnog amorfno ugljenika. U skladu sa tim, može se pretpostaviti da u režimu TPH dolazi do njegove hidrogenacije na temperaturi od $437,9\text{ }^\circ\text{C}$. Nisko-temperaturni DTG maksimumi oba ispitivana uzorka ($263,2\text{ }^\circ\text{C}$ i $264,8\text{ }^\circ\text{C}$) odgovaraju hidrogenaciji funkcionalnih grupa, dok se maksimumi na temperaturama od $582,4\text{ }^\circ\text{C}$ i $629,1\text{ }^\circ\text{C}$ mogu pripisati hidrogenaciji UNC (Tabela 4.11). Veličina DTG maksimuma oba uzorka prečišćenih UNC je u saglasnosti sa već prethodno prikazanim strukturnim promenama koje nastaju kao posledica primenjene metode prečišćavanja. Naime, uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P sadrži malu količinu funkcionalnih grupa u odnosu na prečišćeni uzorak UNC poreklom iz 5Fe-Co-S katalizatora. Takođe, odsustvo amorfno ugljenika u uzorku 5Fe-Co-S-UNC-P potvrđeno je i u TPH režimu. Defekti strukture prisutni u površinskim slojevima UNC određuju i njihovu sklonost ka hidrogenaciji, pa je u skladu sa tim, uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P koji se karakteriše boljim kvalitetom u odnosu na 5Fe-Co-S-UNC-P, samim tim i manje podložan hidrogenaciji.

4.6. KINETIKA TERMIČKE DEKOMPOZICIJE UGLJENIČNIH NANOCEVI SINTETISANIH U STRUJI C₂H₄ U PRISUSTVU BIMETALNIH KATALIZATORA NA BAZI Fe I Co

U cilju ispitivanja kinetike termičke dekompozicije neprečišćenih i prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora, upotrebljeni su podaci dobijeni termičkom analizom (TG i DTG) pomenutih uzoraka u režimu temperaturno-programirane oksidacije (TPO) u struji gasne smeše 5%O₂/He. TG/DTG karakterizacija ispitivanih uzoraka UNC prikazana je u prethodnim poglavljima.

4.6.1. Teorijske osnove kinetike hemijskih reakcija u čvrstoj fazi

Diskusija koja sledi odnosi se isključivo na reakcije u kojima je samo jedan reaktant u čvrstoj fazi, što je upravo slučaj sa UNC.

Kinetika hemijskih reakcija u čvrstoj fazi može se pratiti termičkim metodama analize, pri čemu se meri neka od osobina uzorka kada se on zagreva ili održava na konstantnoj temperaturi [94]. Ukoliko tokom reakcije dolazi do smanjenja mase uzorka, kinetika se prati termogravimetrijskom analizom, a rezultati smanjenja mase koriste se za izračunavanje stepena konverzije (α). Vrednost stepena konverzije kreće se u intervalu od 0 do 1 i predstavlja meru napredovanja reakcije u funkciji vremena ili temperature.

Brzina hemijske reakcije u čvrstoj fazi uopšteno se može prikazati sledećim izrazom:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-(E_a/RT)} f(\alpha) \quad (4.4)$$

gde A predstavlja predeksponencijalni faktor, E_a energiju aktivacije, T temperaturu, R univerzalnu gasnu konstantu, a $f(\alpha)$ diferencijalni reakcioni model. Stepenu konverzije, α se, u slučaju termogravimetrijske analize, izračunava iz izraza:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4.5)$$

gde m_0 predstavlja početnu masu uzorka, m_t masu uzorka nakon vremena t , a m_f masu uzorka na kraju reakcije.

Eksperimentalne metode proučavanja kinetike hemijskih reakcija u čvrstoj fazi mogu se podeliti na *izotermske* i *neizotermske*. U slučaju primene izotermkih metoda, promene na uzorku se prate na nekoliko konstantnih temperatura, dok neizotermske metode (dinamičke) podrazumevaju zagrevanje uzorka pri jednoj ili više konstantnih vrednosti brzina zagrevanja. Prema tome, izotermkim metodama dobijaju se vrednosti stepena konverzije u funkciji vremena, a neizotermkim u funkciji temperature.

Kinetički parametri (model, A i Ea), poznati još pod nazivom kinetički triplet, mogu se dobiti iz odgovarajućih izotermkih podataka primenom jednačine 4.4. U slučaju da se reakcija izvodi pri neizotermkim uslovima, jednačina 4.4 može se transformisati izražavajući brzinu reakcije kao funkciju temperature pri konstantnoj brzini zagrevanja i tada važi:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (4.6)$$

gde je $\frac{d\alpha}{dT}$ brzina reakcije pri neizotermkim uslovima, $\frac{d\alpha}{dt}$ brzina reakcije pri izotermkim uslovima, a $\frac{dT}{dt}$ je brzina zagrevanja (β).

Zamenom jednačine 4.4 u jednačinu 4.6 dobija se diferencijalni oblik izraza za brzinu hemijske reakcije pri neizotermkim uslovima:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-(Ea/RT)} f(\alpha) \quad (4.7)$$

Integraljenjem jednačina 4.4 i 4.7 dobijaju se integralni oblici izraza za brzinu hemijske reakcije pri izotermkim i neizotermkim uslovima, redom:

$$g(\alpha) = Ae^{-(Ea/RT)} t \quad (4.8)$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-(Ea/RT)} dT \quad (4.9)$$

gde je $g(\alpha)$ integralni reakcioni model definisan izrazom:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4.10)$$

Modeli i mehanizmi u kinetici hemijskih reakcija u čvrstoj fazi

U slučaju odigravanja nekog homogenog procesa, kinetička studija je uglavnom usmerena ka određivanju konstante brzine hemijske reakcije čije promene sa temperaturom, pritiskom ili koncentracijom reaktanata/produkata doprinose lakšem utvrđivanju mehanizma reakcije, odnosno stupnjeva hemijske reakcije po kojima se reaktanti konvertuju u proizvode. S druge strane, proučavanje kinetike hemijskih reakcija u čvrstoj fazi uglavnom polazi od izbora odgovarajućeg kinetičkog modela, jer često za ove reakcije pojedinačni stupnjevi nisu poznati [95].

Kinetički modeli dele se na osnovu oblika izotermnih krivih (α u funkciji t ili $d\alpha/dt$ u funkciji α) ili pretpostavljenog mehanizma reakcije, ukoliko se reakcija dešava pri neizotermnim uslovima (Tabela 4.12, slike 4.49 i 4.50). Na osnovu oblika izotermnih krivih, kinetički modeli dele se na rastuće, opadajuće, linearne i sigmoidalne (slika 4.49). Rastući modeli (P-modeli) su oni kod kojih se brzina hemijske reakcije povećava sa napredovanjem reakcije, za razliku od opadajućih kod kojih se smanjuje (D-modeli, F1, F2, F3, R2 i R3). Linearni modeli (F0/R1) karakterišu se konstantnom brzinom reakcije, dok kod sigmoidalnih modela (A-modeli), zavisnost brzine reakcije od stepena konverzije ima oblik zvona [96].

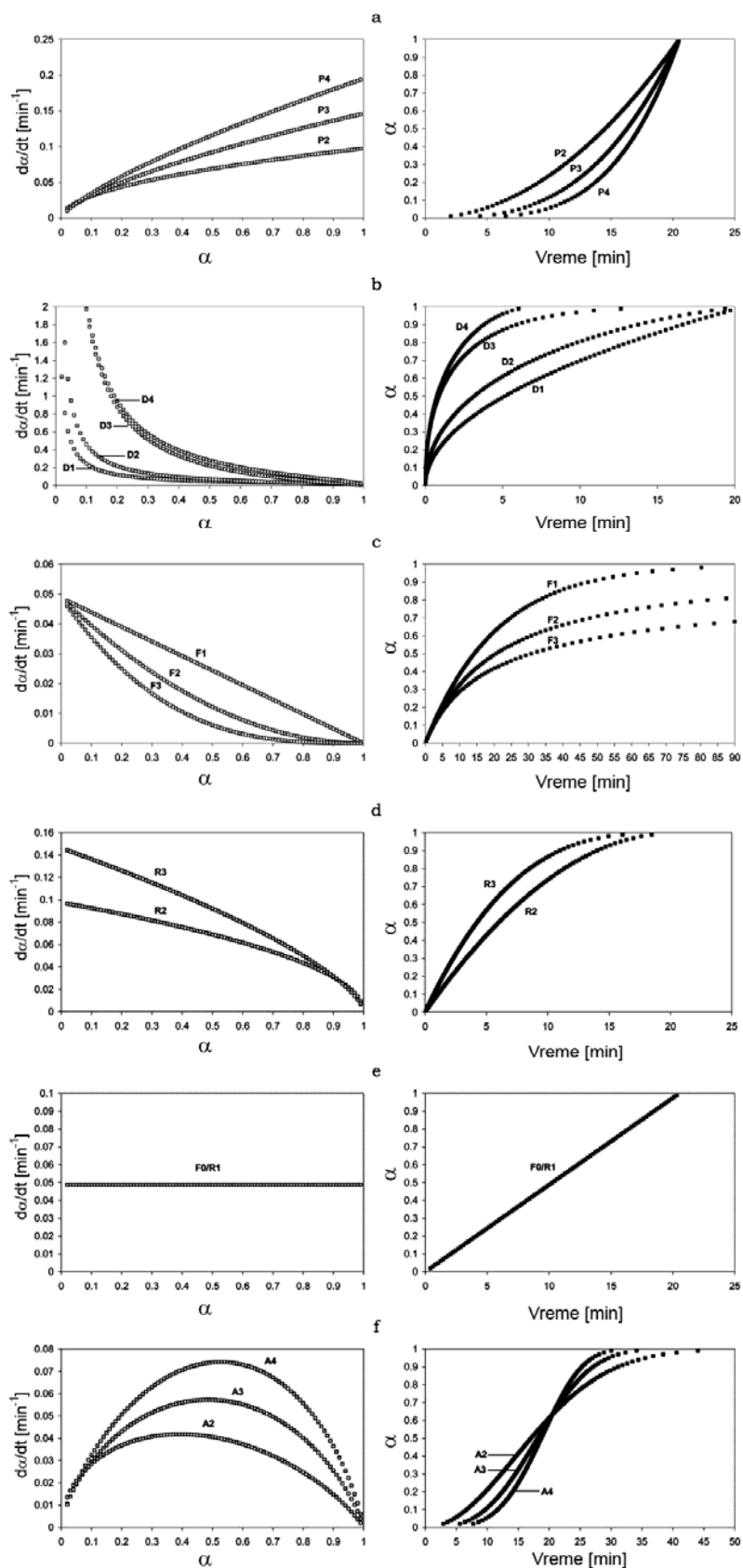
Kinetički modeli hemijskih reakcija u čvrstoj fazi koje se odigravaju pri neizotermnim uslovima dele se na osnovu pretpostavke mehanizma reakcije na modele:

- nukleacije i rasta (P- i A-modeli);
- geometrijske kontrakcije (R-modeli);
- difuzije (D-modeli) i
- reda reakcije (F-modeli) (slika 4.50) [96].

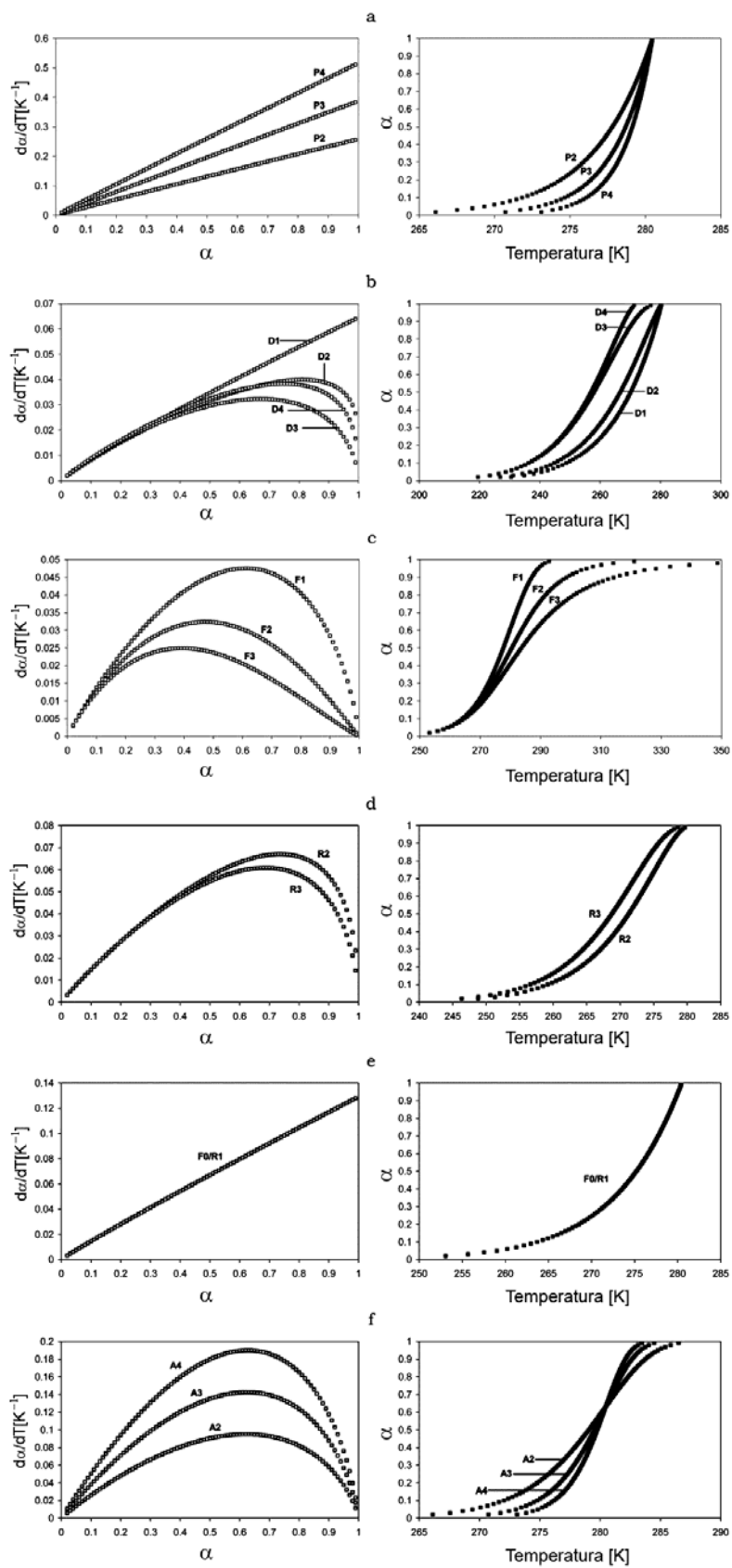
U slučaju ovih kinetičkih modela, ukoliko se posmatraju oblici neizotermnih krivih, P-modeli, D1 i F0/R1 spadaju u grupu linearno rastućih modela, dok svi ostali imaju sigmoidalni oblik krivih zavisnosti $d\alpha/dT$ od α .

Tabela 4.12. Kinetički modeli hemijskih reakcija u čvrstoj fazi sa odgovarajućim diferencijalnim i integralnim oblikom [96]

| Model | Diferencijalni oblik $f(\alpha) = 1/k \, d\alpha/dt$ | Integralni oblik $g(\alpha) = kt$ |
|----------------------------|---|--|
| | modeli nukleacije i rasta | |
| P2 | $2\alpha^{1/2}$ | $\alpha^{1/2}$ |
| P3 | $3\alpha^{2/3}$ | $\alpha^{1/3}$ |
| P4 | $4\alpha^{3/4}$ | $\alpha^{1/4}$ |
| Avrami–Erofeyev (A2) | $2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ |
| Avrami–Erofeyev (A3) | $3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$ | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ |
| Avrami–Erofeyev (A4) | $4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$ | $[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$ |
| | modeli geometrijske kontrakcije | |
| kontrakcija površine (R2) | $2(1 - \alpha)^{1/2}$ | $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ |
| kontrakcija zapremine (R3) | $3(1 - \alpha)^{2/3}$ | $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ |
| | difuzioni modeli | |
| 1-D difuzija (D1) | $1/(2\alpha)$ | α^2 |
| 2-D difuzija (D2) | $-[1/\ln(1 - \alpha)]$ | $((1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)) + \alpha$ |
| 3-D difuzija – Jander (D3) | $[3(1 - \alpha)^{2/3}/[2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})]]$ | $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ |
| Ginstling–Brounshtein (D4) | $3/[2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)]$ | $1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$ |
| | modeli reda reakcije | |
| nulti red (F0/R1) | 1 | α |
| prvi red (F1) | $(1 - \alpha)$ | $-\ln(1 - \alpha)$ |
| drugi red (F2) | $(1 - \alpha)^2$ | $[1/(1 - \alpha)] - 1$ |
| treći red (F3) | $(1 - \alpha)^3$ | $(1/2)[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$ |



Slika 4.49. Izotermni kinetički modeli hemijskih reakcija u čvrstoj fazi: a) rastući; b-d) opadajući; e) linearni i f) sigmoidalni [96]



Slika 4.50. Neizotermni kinetički modeli hemijskih reakcija u čvrstoj fazi: a) P-modeli; b) D-modeli; c-e) F- i R-modeli i f) A-modeli [96]

Matematičke metode analize kinetičkih podataka

Postoje dve grupe matematičkih metoda koje se koriste za analizu kinetičkih podataka dobijenih pri izotermnim ili neizotermnim uslovima odigravanja hemijske reakcije u čvrstoj fazi. To su metode zasnovane na fitovanju (*eng.* model-fitting methods) i metode bez pretpostavljenog modela (*eng.* model-free methods) [94].

Primena metoda zasnovanih na fitovanju podrazumeva fitovanje dobijenih eksperimentalnih podataka u odgovarajuće modele, pri čemu se model u okviru kojeg je postignuto najbolje fitovanje potom koristi za izračunavanje predeksponencijalnog faktora (A) i energije aktivacije (Ea). Ove metode se dele na izotermnu (konvencionalnu) metodu i neizotermne metode.

Metode bez pretpostavljenog modela omogućavaju izračunavanje energije aktivacije (Ea) bez prethodnog odabira odgovarajućeg modela. U ovu grupu metoda spadaju izokonverzione metode (izotermne i neizotermne) i Kissinger-ova neizotermna metoda. Izokonverzione metode se koriste za izračunavanje energije aktivacije pri određenoj vrednosti stepena konverzije. Za ovakvu analizu je neophodno više kinetičkih krivih, pri čemu se proračun za sve izvodi pri istoj vrednosti stepena konverzije.

S obzirom da je termička analiza pomenutih uzoraka UNC urađena u režimu temperaturno-programirane oksidacije, odnosno u neizotermnim uslovima, ali pri jednoj brzini zagrevanja (10 K/min), u nastavku teksta će detaljnije biti obrađene samo neizotermne metode zasnovane na fitovanju koje su korišćene za analizu dobijenih eksperimentalnih podataka.

Neizotermne metode zasnovane na fitovanju

Primenom neizotermnih metoda zasnovanih na fitovanju dobijaju se kinetički parametri poznati pod nazivom kinetički triplet (model, A i Ea). U kinetici hemijskih reakcija u čvrstoj fazi se od ovih metoda najčešće koriste sledeće:

1. Direktna diferencijalna metoda [97] – koristi diferencijalni oblik izraza za brzinu hemijske reakcije pri neizotermnim uslovima – jednačina 4.7. Njenim logaritmovanjem se dobija sledeći izraz:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{Ea}{RT} \quad (4.11)$$

Zavisnost leve strane jednačine 4.11 od $1/T$ predstavlja pravu liniju iz čijeg odsečka i nagiba se mogu izračunati vrednosti A i Ea , redom, koristeći model u okviru kojeg je postignuto najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka.

2. **Freeman-Carroll-ova metoda** [98, 99] – polazi takođe od diferencijalnog oblika izraza za brzinu hemijske reakcije pri neizotermnim uslovima – jednačina 4.7. Ova metoda razvijena je uz pretpostavku modela reda reakcije, tako da se može primeniti samo ukoliko je $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$. Logaritmovanjem jednačine 4.7 dobija se izraz:

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{Ea}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (4.12)$$

Ukoliko se uzmu u obzir konačne razlike u promenljivim veličinama, dobija se izraz:

$$\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT} = \Delta \ln f(\alpha) - \frac{Ea}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (4.13)$$

Prethodna jednačina može se napisati i u sledećem obliku:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{\Delta \ln f(\alpha)}{\Delta \frac{1}{T}} - \frac{Ea}{R} \quad (4.14)$$

ili

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln f(\alpha)} = 1 - \frac{Ea}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln f(\alpha)} \quad (4.15)$$

Zavisnosti leve strane jednačina 4.14 i 4.15 od $\frac{\Delta \ln f(\alpha)}{\Delta \frac{1}{T}}$ i $\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln f(\alpha)}$, redom, predstavljaju

prave linije, a iz vrednosti odsečka jednačine 4.14 i nagiba jednačine 4.15 može se odrediti vrednost energije aktivacije (Ea).

3. **Coats-Redfern-ova metoda** – za razliku od prethodne dve metode, ova metoda koristi integralni oblik izraza za brzinu hemijske reakcije pri neizotermnim uslovima – jednačina 4.9. Uzimajući u obzir određene matematičke aproksimacije, Coats-Redfern-ov izraz ima sledeći oblik:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{\beta Ea}\right) \cdot \left(1 - \frac{2RT}{Ea}\right)\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (4.16)$$

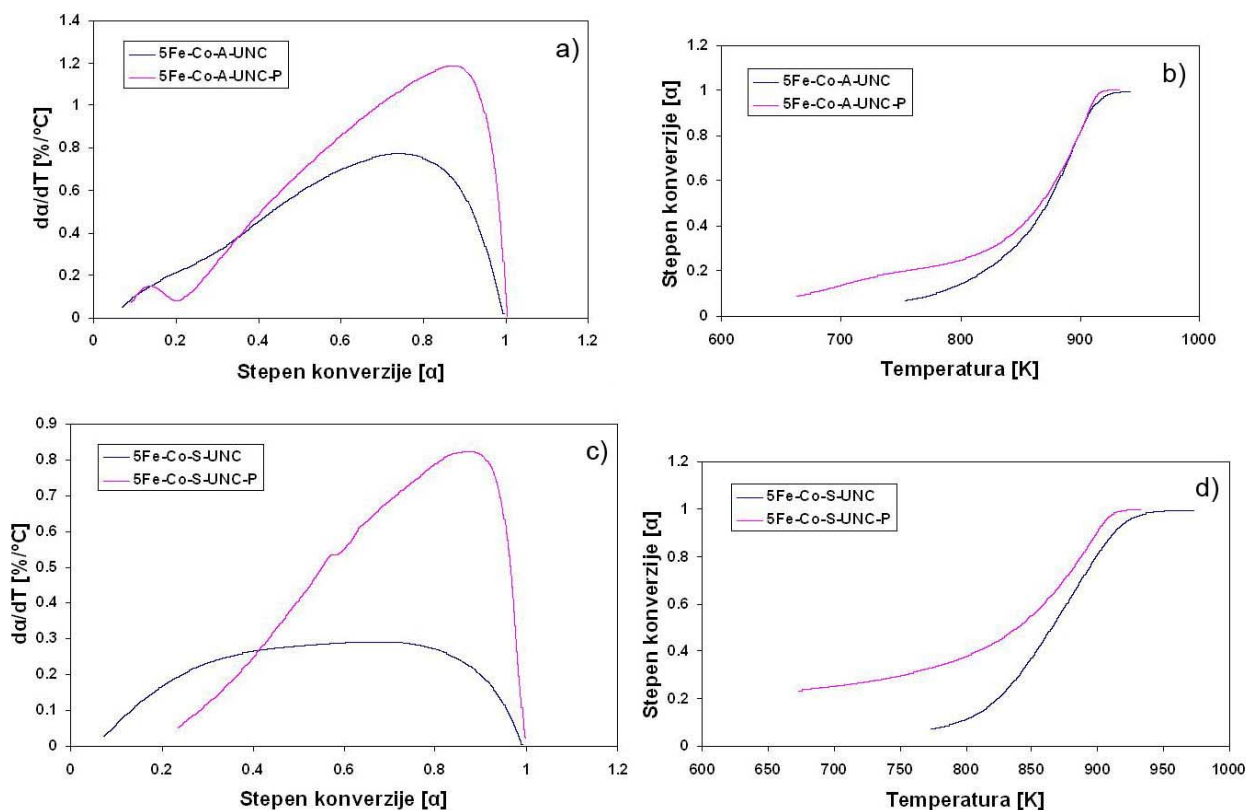
S obzirom da je $\left(\frac{2RT}{Ea}\right) \ll 1$, izraz $\left(1 - \left(\frac{2RT}{Ea}\right)\right)$ je približno jednak 1, pa Coats-Redfern-ov izraz ima sledeći konačan oblik:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta Ea}\right) - \frac{Ea}{RT} \quad (4.17)$$

Zavisnost leve strane jednačine 4.17 od $1/T$ predstavlja pravu liniju iz čijeg odsečka i nagiba se mogu izračunati vrednosti A i Ea , koristeći model u okviru kojeg je postignuto najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka.

4.6.2. Određivanje kinetičkih parametara termičke dekompozicije ispitivanih uzoraka ugljeničnih nanocevi

Ispitivanje kinetike termičke dekompozicije neprečišćenih i prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A i 5Fe-Co-S katalizatora, u režimu temperaturno-programirane oksidacije (TPO) u struji gasne smeše 5%O₂/He, polazi od pretpostavke odgovarajućeg modela. Na slici 4.51 prikazane su neizotemske krive dekompozicije ispitivanih uzoraka UNC - da/dT u funkciji α (4.51a i c) i α u funkciji T (4.51b i d).



Slika 4.51. Neizotermne krive dekompozicije neprečišćenih i prečišćenih ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu a-b) 5Fe-Co-A i c-d) 5Fe-Co-S katalizatora

Kao što se može uočiti sa slike 4.51, svi ispitivani uzorci UNC se karakterišu sigmoidalnim oblikom krivih zavisnosti da/dT od α , pa su shodno tome, pretpostavljeni modeli sledeći: D2, D3, D4, F1, F2, F3, R2, R3, A2, A3 i A4 (Tabela 4.12). Eksperimentalni podaci dobijeni termičkom analizom ispitivanih uzoraka UNC su fitovani u sve pretpostavljene modele, a odabir jednog modela za svaki uzorak je izvršen na osnovu vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije (model u okviru kojeg je ostvareno najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka).

S obzirom da se svi ispitivani uzorci UNC karakterišu sigmoidalnim oblikom krivih zavisnosti da/dT od α (slike 4.51a i c), u direktnoj diferencijalnoj, kao i Coats-Redfern-ovoj metodi primenjeni su eksperimentalni podaci da/dT sa odgovarajućih DTG krivih do maksimalne brzine dekompozicije UNC, $(da/dT)_{max}$, odnosno do odgovarajućih vrednosti α izračunatih na osnovu jednačine 4.5. U Tabelama 4.13 i 4.14 su prikazane vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka u pomenutih 11 modela primenom direktne diferencijalne i Coats-Redfern-ove metode.

Tabela 4.13. Vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka u 11 modela primenom direktne diferencijalne metode

| Model \ Uzorak | 5Fe-Co-A-UNC | 5Fe-Co-A-UNC- P | 5Fe-Co-S-UNC | 5Fe-Co-S-UNC- P |
|----------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| | R ² | R ² | R ² | R ² |
| D2 | 0,99311 | 0,98747 | 0,99044 | 0,94338 |
| D3 | 0,98503 | 0,97081 | 0,99670 | 0,92100 |
| D4 | 0,98745 | 0,99079 | 0,97201 | 0,94727 |
| F1 | 0,97213 | 0,96723 | 0,99044 | 0,91741 |
| F2 | 0,93888 | 0,92144 | 0,99890 | 0,86758 |
| F3 | 0,91122 | 0,88713 | 0,99086 | 0,83116 |
| R2 | 0,98799 | 0,99026 | 0,96857 | 0,94690 |
| R3 | 0,98309 | 0,98323 | 0,97802 | 0,93692 |
| A2 | 0,96402 | 0,97800 | 0,94902 | 0,93137 |
| A3 | 0,95679 | 0,98229 | 0,90061 | 0,93752 |
| A4 | 0,95070 | 0,98452 | 0,85621 | 0,94097 |

Tabela 4.14. Vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka u 11 modela primenom Coats-Redfern-ove metode

| Model \ Uzorak | 5Fe-Co-A-UNC | 5Fe-Co-A-UNC-P | 5Fe-Co-S-UNC | 5Fe-Co-S-UNC-P |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | R ² | R ² | R ² | R ² |
| D2 | 0,98946 | 0,94136 | 0,99251 | - |
| D3 | -* | - | - | - |
| D4 | 0,98759 | 0,93566 | 0,99203 | - |
| F1 | 0,97379 | 0,89283 | 0,98738 | - |
| F2 | 0,94458 | - | 0,97537 | - |
| F3 | 0,91122 | - | 0,95920 | - |
| R2 | - | - | - | - |
| R3 | - | - | - | - |
| A2 | 0,96636 | - | 0,98473 | - |
| A3 | 0,95814 | - | 0,98105 | - |
| A4 | 0,93520 | - | 0,97565 | - |

*dobijena zavisnost nije linearna

Kao što se može uočiti na osnovu vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije (Tabele 4.13 i 4.14), primenom direktne diferencijalne metode postiže se bolje fitovanje eksperimentalnih podataka u okviru svih modela i za sve uzorke u odnosu na integralnu Coats-Redfern-ovu metodu. Shodno tome, kinetički parametri (Ea i A) su za sve uzorke UNC određeni primenom direktne diferencijalne metode iz fitovanih eksperimentalnih podataka u okviru modela sa najvećom vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije.

Za uzorak 5Fe-Co-A-UNC je najveća vrednost kvadrata koeficijenta korelacije (0,99311) postignuta u okviru modela D2, odnosno mehanizma dvodimenzionalne difuzije (Tabela 4.13). Prema tome, brzina termičke dekompozicije pomenutog uzorka UNC je kontrolisana procesom difuzije molekula O₂ kao jednog od reaktanata. U teoriji kinetike hemijskih reakcija u čvrstoj fazi, dvodimenzionalni difuzioni (D2) model je karakterističan za cilindričan oblik čvrstih čestica, pri čemu se difuzija dešava radijalno kroz cilindrični omotač [96]. Ovaj model se u integralnom obliku može prikazati jednačinom:

$$g(\alpha) = \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) = kt \quad (4.18)$$

Primenom metode Coats-Redfern-a za uzorak 5Fe-Co-A-UNC je dobijena zadovoljavajuća vrednost kvadrata koeficijenta korelacije (0,98946) u okviru istog difuzionog modela (D2) (Tabela 4.14).

Brzina termičke dekompozicije prečišćenog uzorka UNC prethodno sintetisanog u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora je takođe kontrolisana procesom difuzije, kao i u slučaju neprečišćenog uzorka, ali u ovom slučaju, procesom trodimenzionalne difuzije (model D4). Vrednost kvadrata koeficijenta korelacije dobijena primenom direktne diferencijalne metode iznosi 0,99079 (Tabela 4.13). Model D4 predstavlja jednu vrstu trodimenzionalnog modela i razvijen je od strane Ginstling-a i Brounshtein-a [100]. U integralnom obliku može se prikazati jednačinom:

$$g(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (4.19)$$

Primenom Coats-Redfern-ove metode je za uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P postignuto najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka u okviru modela D2, ali dobijena vrednost kvadrata koeficijenta korelacije nije zadovoljavajuća (0,94136) (Tabela 4.14).

Kao što se može uočiti iz Tabele 4.13, u slučaju uzorka UNC prethodno sintetisanog na 5Fe-Co-S katalizatoru, najveća vrednost kvadrata koeficijenta korelacije je postignuta u okviru F2 modela (0,99890), pa je prema tome brzina dekompozicije ovog uzorka kontrolisana mehanizmom hemijske reakcije drugog reda. F modeli su u kinetici hemijskih reakcija u čvrstoj fazi najjednostavniji i najsličniji onima u kinetici homogenih procesa. U ovim modelima brzina termičke dekompozicije uzorka proporcionalna je zaostaloj količini reaktanta koja je stepenovana redom reakcije. U slučaju hemijske reakcije drugog reda, važi sledeći izraz:

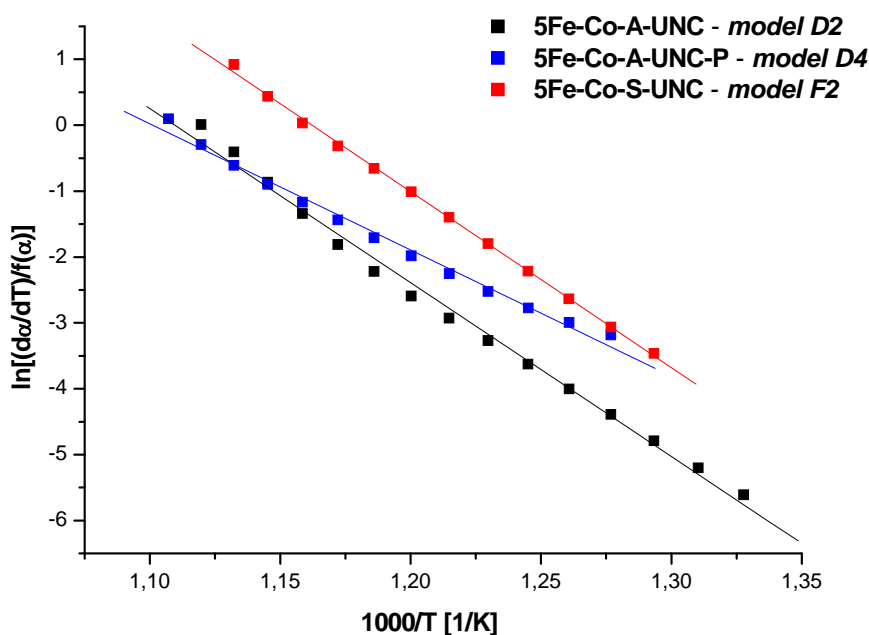
$$g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1 = kt \quad (4.20)$$

Najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka za uzorak 5Fe-Co-S-UNC primenom Coats-Redfern-ove metode je postignuto u okviru D2 modela, a dobijena vrednost R^2 je zadovoljavajuća i iznosi 0,99251. Primena metoda zasnovanih na fitovanju podrazumeva odabir modela na osnovu najveće vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije i kinetički parametri za ovaj uzorak određeni su primenom direktne diferencijalne metode.

Rezultati termičke dekompozicije uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P fitovani primenom direktne diferencijalne metode nisu dali zadovoljavajuće vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije, dok se primenom Coats-Redfern-ove metode ne dobijaju linearne zavisnosti ni jednim od modela.

Kao što se iz prethodno izloženog može uočiti, primena različitih metoda zasnovanih na fitovanju na istu seriju eksperimentalnih podataka, može dati različite pretpostavke odgovarajućih modela, a isto tako i zavisnosti promenljivih veličina koje odstupaju od linearne. Iz ovih razloga, većina autora daje prednost korišćenju metoda bez pretpostavljenog modela, što će u nastavku biti detaljnije objašnjeno.

Na slici 4.52 prikazani su dijagrami zavisnosti $\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}$ od $\frac{1}{T}$ dobijeni primenom direktne diferencijalne metode za ispitivane uzorke UNC za modele sa najvećim vrednostima R^2 . Kinetički parametri (Ea i A) određeni su na osnovu vrednosti nagiba i odsečka dobijenih pravih linija i njihove vrednosti su date u Tabeli 4.15.



Slika 4.52. Dijagrami zavisnosti $\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}$ od $\frac{1}{T}$ za ispitivane uzorke UNC dobijeni primenom direktne diferencijalne metode

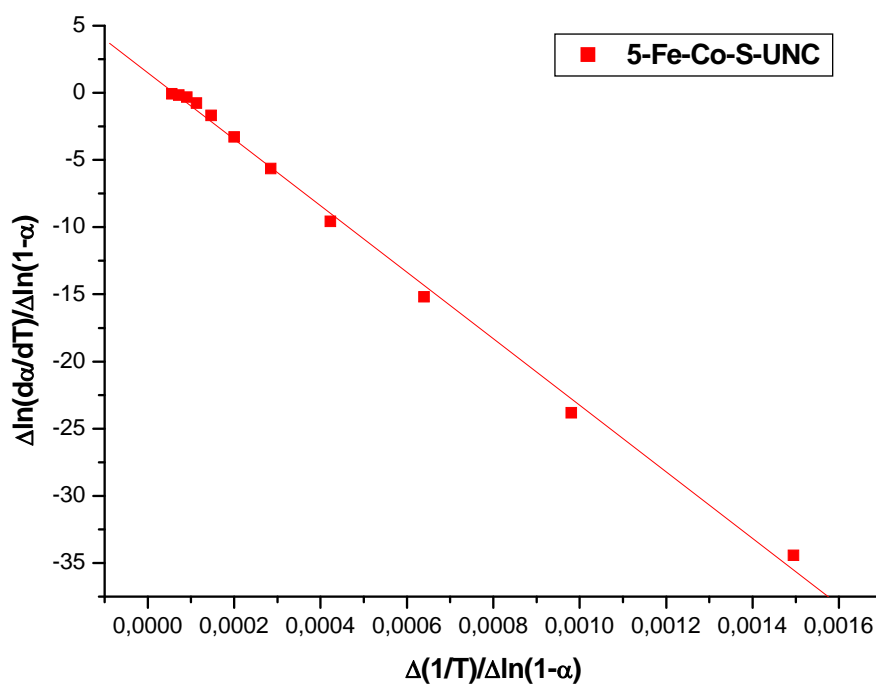
S obzirom na činjenicu da je za uzorak 5Fe-Co-S-UNC najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka postignuto u okviru modela F2, na istu seriju podataka moguće je, pored već pomenutih

metoda, primeniti i Freeman-Carroll-ovu metodu. Pošto je u ovom slučaju $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, gde je n red reakcije, jednačina 4.15 može se napisati u obliku:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{Ea}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} \quad (4.21)$$

Zavisnost $\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ od $\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ predstavlja pravu liniju, a iz vrednosti nagiba i odsečka

date prave mogu se odrediti parametri Ea i n , redom (slika 4.53, Tabela 4.15).



Slika 4.53. Dijagram zavisnosti $\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ od $\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ za uzorak 5Fe-Co-S-UNC dobijen

primenom Freeman-Carroll-ove metode

Tabela 4.15. Kinetički parametri (E_a , A i n) i vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije (R^2) termičke dekompozicije uzoraka UNC dobijeni primenom direktne diferencijalne i Freeman-Carroll-ove metode

| Uzorak | Metoda | E_a [kJ/mol] | A [K/min] | n | R^2 | Model |
|------------------|--------|----------------|----------------------|------|---------|-------|
| 5Fe-Co-A-UNC | DDM* | 219,50 | $5,26 \cdot 10^{13}$ | - | 0,99311 | D2 |
| 5Fe-Co-A-UNC-P | DDM | 159,35 | $1,46 \cdot 10^{10}$ | - | 0,99079 | D4 |
| 5Fe-Co-S-UNC | DDM | 221,92 | $2,97 \cdot 10^{14}$ | 2,00 | 0,99890 | F2 |
| | FC* | 205,92 | - | 1,50 | 0,99678 | |
| 5Fe-Co-S-UNC-P** | - | - | - | - | - | - |

DDM* - direktna diferencijalna metoda ; FC* - Freeman-Carroll-ova metoda; ** kinetička analiza primenjenim metodama nije moguća

Kada su u pitanju ugljenične nanocevi, do danas postoji relativno mali broj istraživanja koja se bave kinetikom njihove dekompozicije. Takođe, i vrednosti kinetičkih parametara dobijene primenom različitih matematičkih metoda međusobno se razlikuju. Illeková i Csomorová [72] proučavali su kinetiku dekompozicije komercijalnih JSUNC koje sadrže metalne čestice Fe, a dobijena vrednost energije aktivacije iznosila je ~ 120 kJ/mol. Prema istraživanju Brukh-a i Mitra-e [101], energija aktivacije komercijalnih JSUNC se kreće u opsegu od 120-140 kJ/mol, dok za VSUNC ona iznosi ~ 290 kJ/mol. S druge strane, prema rezultatima Vignes-a i saradnika [102], energija aktivacije za komercijalne VSUNC je mnogo manja i iznosi ~ 150 kJ/mol. Prema tome, može se zaključiti da su vrednosti energije aktivacije za UNC u literaturi različite, što je verovatno posledica, ne samo strukture i čistoće ispitivanih uzoraka, nego i primenjene eksperimentalne, pa potom i matematičke metode za određivanje kinetičkih parametara. Termička stabilnost UNC, pa samim tim i kinetika njihove dekompozicije u mnogome zavise od njihove strukture - dužine, prečnika, prisutnih funkcionalnih grupa ili strukturnih defekata [103]. Singh i saradnici [104] su u svom istraživanju pokazali da kinetika sagorevanja UNC zavisi i od veličine uzorka i parcijalnog pritiska O_2 u primenjenoj smeši.

Kao što se iz Tabele 4.15 može uočiti, vrednosti kinetičkih parametara su date za tri ispitivana uzorka UNC, dok za uzorak 5Fe-Co-S-UNC-P nijednom od primenjenih matematičkih metoda nije postignuto zadovoljavajuće fitovanje eksperimentalnih podataka, pa shodno tome ni kinetički parametri nisu mogli biti određeni. Energija aktivacije je jedan od pokazatelja termičke stabilnosti UNC [73]. Rezultati DSC analize neprečišćenih uzoraka UNC, prikazani u jednom od prethodnih poglavlja, pokazali su da se nanocevi sintetisane u prisustvu oba katalizatora karakterišu približno

istim vrednostima razmenjene količine toplote usled njihove dekompozicije ($6738,3 \text{ J/g}_{\text{UNC}}$ i $7006,6 \text{ J/g}_{\text{UNC}}$), na osnovu čega se može zaključiti da je i njihova termička stabilnost približno jednaka. Ovo je i u saglasnosti sa vrednostima energije aktivacije pomenutih uzoraka koje su, dobijene DDM metodom, približno iste. Primenom DDM metode utvrđeno je da je brzina termičke dekompozicije pomenutih neprečišćenih uzoraka UNC kontrolisana i različitim mehanizmima. U slučaju uzorka 5Fe-Co-A-UNC to je mehanizam dvodimenzionalne difuzije, specifičan za čvrste čestice cilindričnog oblika, što je i u saglasnosti sa strukturom UNC. S druge strane, brzina dekompozicije uzorka 5Fe-Co-S-UNC kontrolisana je hemijskom reakcijom drugog reda. Mehanizam F2 potvrđen je i primenom Freeman-Carroll-ove metode na istu seriju eksperimentalnih podataka (slika 4.53, Tabela 4.15), pri čemu je dobijena vrednost kvadrata koeficijenta korelacije zadovoljavajuća (0,99678), a energija aktivacije i red reakcije iznose $205,92 \text{ kJ/mol}$ i 1,50, redom. Različiti mehanizmi koji kontrolišu brzinu procesa termičke dekompozicije pomenutih uzoraka UNC mogu se dovesti u vezu sa njihovim teksturalnim karakteristikama. Naime, kao što je prikazano u poglavlju 4.4.2, u uzorku 5Fe-Co-A-UNC dominiraju mezopore koje se po svojoj veličini približavaju mikroporama (3-4 nm), za razliku od uzorka 5Fe-Co-S-UNC koji se karakteriše znatno većim udelom pora većeg prečnika (dva opsega sa maksimumima na 7 nm i 30 nm). Ovakva porozna struktura UNC poreklom iz 5Fe-Co-A katalizatora dovodi do nastanka difuzionih ograničenja, pa je shodno tome i brzina termičke dekompozicije ovog uzorka kontrolisana procesom difuzije molekula O_2 u pore nanocevi.

Prema rezultatima većine autora [70, 71, 85], energija aktivacije i predeksponencijalni faktor UNC se nakon njihovog prečišćavanja metodom tečne oksidacije menjaju u zavisnosti od broja nastalih/uklonjenih strukturnih defekata, odnosno stepena funkcionalizacije cevi. Povećanje broja strukturnih defekata koji tokom prečišćavanja ne postanu centri funkcionalizacije smanjuje energiju aktivacije [102], dok veći stepen funkcionalizacije cevi doprinosi povećanju energije aktivacije zbog prisutnih vodoničnih veza koje se formiraju između funkcionalnih grupa [85]. Stoga je kinetika termičke dekompozicije prečišćenih UNC mnogo kompleksnija, jer se sam proces uglavnom sastoji od više stupnjeva, pri čemu je brzina svakog od njih kontrolisana drugim mehanizmom [70, 104]. Svaki stupanj karakteriše se i specifičnom vrednošću energije aktivacije. Rezultati termičke analize i Raman spektroskopije prečišćenih uzoraka UNC prikazani u poglavlju 4.5 ukazuju da kod oba ispitivana uzorka UNC dolazi do strukturnih promena tokom procesa prečišćavanja. S obzirom da poseduju različit udeo strukturnih defekata u površinskom sloju, neprečišćeni uzorci UNC u različitoj meri podležu oksidaciji tokom procesa prečišćavanja. Stoga se prečišćene UNC karakterišu različitom termičkom stabilnošću, kao i stepenom funkcionalizacije,

kako među sobom, tako i u odnosu na odgovarajuće neprečišćene uzorke. Shodno tome, može se pretpostaviti da se i proces njihove termičke dekompozicije sastoji od više stupnjeva, odnosno faza. Vrednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora su, primenom DDM metode, određene samo za uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P (Tabela 4.15). S obzirom na strukturnu kompleksnost samih uzoraka, pa samim tim i kinetike njihovog sagorevanja, vrednosti ovih kinetičkih parametara predstavljaju srednje vrednosti za sve faze procesa, pa se stoga ne mogu iskoristiti kao pokazatelj termičkih karakteristika ovih prečišćenih cevi. Na složenost procesa termičke dekompozicije prečišćenih UNC ukazuje i primer uzorka 5Fe-Co-S-UNC-P na čiju seriju eksperimentalnih podataka nije mogla da se primeni ni jedna od pomenutih matematičkih metoda za proračun kinetičkih parametara. Upravo iz ovog razloga, za proučavanje kinetike termičke dekompozicije je neophodno više serija eksperimentalnih podataka dobijenih pri različitim uslovima izvođenja termičke analize, kao i primena više vrsta matematičkih metoda za obradu dobijenih rezultata.

Primena određenih matematičkih modela za određivanje kinetičkih parametara hemijskih reakcija u čvrstoj fazi zavisi od uslova izvođenja termičke analize, odnosno načina prikupljanja eksperimentalnih podataka. Za određivanje kinetičkih parametara termičke dekompozicije ispitivanih uzoraka UNC bilo je moguće primeniti samo pomenute metode zasnovane na fitovanju, jer je termička analiza izvedena pri neizotermkim uslovima i jednoj brzini zagrevanja. U literaturi postoje brojne kinetičke studije procesa termičke dekompozicije koje za određivanje kinetičkih parametara koriste, kako metode zasnovane na fitovanju, tako i metode bez pretpostavljenog modela [105-112].

4.7. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI U PROCESU ADSORPCIJE INSEKTICIDA TIAMETOKSAMA

U cilju ispitivanja procesa adsorpcije insekticida tiametoksama kao adsorbent korišćene su ugljenične nanocevi prethodno sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora i potom prečišćene tretmanom 3M NaOH rastvorom i koncentrovanom HNO₃. Odstupanje od uobičajenog prečišćavanja u 3M HNO₃ izvršeno je u cilju bolje funkcionalizacije cevi (videti Poglavlje 3.4.1).

4.7.1. Optimizacija parametara procesa adsorpcije tiametoksama pomoću frakcionog faktorskog dizajna (FFD)

Teorijske osnove metode dizajniranja eksperimenta u procesu adsorpcije

Uopšteno, uklanjanje molekula polutanata iz vodenih rastvora procesom adsorpcije zavisi od brojnih faktora, kao što su temperatura i pH rastvora, početna koncentracija polutanta u rastvoru, masa adsorbenta, itd. Najčešći način ispitivanja uticaja parametara procesa adsorpcije na količinu adsorbovanog polutanta je primena eksperimentalnog pristupa *jedan po jedan faktor* (*eng. one-factor-at-a-time experimental approach*) koji podrazumeva ispitivanje uticaja jednog faktora dok se ostali održavaju na konstantnim vrednostima. Ovakav pristup zahteva više vremena za izvođenje eksperimenata, povećava troškove, a takođe i ne omogućava određivanje uticaja međusobnih interakcija ispitivanih parametara [113]. U cilju prevazilaženja pomenutih nedostataka ove metode, razvijen je pristup planiranja, odnosno dizajniranja eksperimenta (*eng. Design of Experiments - DoE*). Faktorski dizajn (FD) i metodologija površine odziva (MPO) u okviru ove metode koriste se kao alati za određivanje uticaja parametara procesa, njihovih međusobnih interakcija, kao i za optimizaciju ispitivanih parametara [114, 115]. Pun faktorski dizajn (PFD) podrazumeva praćenje (*eng. screening*) svih promena u rezultatu eksperimenta koje nastaju kao posledica svih mogućih kombinacija varijabla (faktora) na svim nivoima. Pod rezultatom eksperimenta u procesu adsorpcije podrazumeva se adsorbovana količina polutanta, a varijable (faktori) su ispitivani parametri procesa. S obzirom da svi ispitivani parametri moraju biti u određenom opsegu vrednosti, dodeljuju im se nivoi. U slučaju da se PFD izvodi na dva nivoa, faktori imaju nivoe označene sa *nizak* (minimalna vrednost određenog faktora) i *visok* (maksimalna vrednost određenog faktora), dok se za PDF na tri nivoa, pomenutim nivoima pridružuje i *srednji* (srednja vrednost određenog faktora u ispitivanom opsegu vrednosti) [116-118]. Uticaji ispitivanih parametara i njihovih međusobnih

interakcija mogu se podeliti u dve grupe – glavni (uticaji ispitivanih faktora) i pridruženi (uticaji međusobnih interakcija ispitivanih faktora koje mogu biti drugog, trećeg ili višeg reda u zavisnosti od broja faktora koji učestvuju u interakciji). Pun faktorski dizajn 2^k , koji podrazumeva ispitivanje uticaja k faktora na dva nivoa, najčešće se koristi u metodologiji dizajna eksperimenta i pogodan je samo u slučaju ispitivanja manjeg broja faktora. Međutim, ukoliko je $k \geq 4$, broj eksperimenata koje je potrebno izvesti je izuzetno velik. Takođe, uticaji međusobnih interakcija ispitivanih faktora trećeg i višeg reda uglavnom su zanemarljivi, tako da je nepotrebno izvesti eksperimente sa svim mogućim kombinacijama faktora i na svim nivoima [119]. Iz ovog razloga, za ispitivanje uticaja 4 i više faktora, umesto punog faktorskog dizajna, koristi se frakcioni faktorski dizajn (FFD). Ovakav ekperimentalni pristup ima za cilj prikupljanje što većeg broja potrebnih informacija iz minimalnog broja izvedenih eksperimenata [117, 118]. Primer ovakvog dizajna prikazan je u nastavku za slučaj korišćenja nanocevi sa ulogom adsorbenta.

Dizajn eksperimenta adsorpcije tiametoksama pomoću frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa

Eksperiment adsorpcije tiametoksama je dizajniran pomoću frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa sa ciljem da se ispita uticaj 5 faktora i njihovih međusobnih interakcija na količinu adsorbovanog insekticida. Ispitivani su sledeći parametri procesa: početna koncentracija tiametoksama u vodenom rastvoru, temperatura i pH vrednost rastvora, masa adsorbenta (ugljeničnih nanocevi) i vreme kontakta. Planiranje eksperimenta izvedeno je uz pretpostavku linearne zavisnosti između svih ispitivanih faktora i rezultata eksperimenta, odnosno adsorbovane količine insekticida. Primenom frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa, 2_V^{5-1} , smanjen je broj eksperimenata na 16 u odnosu na 32 koliko je neophodno izvesti primenom metode punog faktorskog dizajna. Broj eksperimenata u FFD-u određen je stepenom frakcionisanja koji u slučaju dizajna 2_V^{5-1} inosi 1, tako da je u ovom slučaju potrebno izvesti 2^4 eksperimenata, odnosno polovinu od broja predviđenog metodom PFD-a [120]. FFD 2_V^{5-1} karakteriše se rezolucijom V koja označava da se glavni uticaji (uticaji ispitivanih faktora) nalaze u zbiru sa uticajima faktorskih interakcija 4. reda, a uticaji faktorskih interakcija 2. reda u zbiru sa uticajima faktorskih interakcija 3. reda [118]. Rezolucija V je, za razliku od rezolucije III i IV, podobnija u metodi FFD jer se u tom slučaju glavni uticaji mogu odvojiti od uticaja faktorskih interakcija 2. reda (ne nalaze se u zbiru).

Ispitivani parametri procesa adsorpcije tiametoksama, kao i vrednosti njihovih nivoa u okviru frakcionog faktorskog dizajna 2_V^{5-1} prikazani su u Tabeli 4.16. Opseg vrednosti ispitivanih

parametara odabran je tako da bude što približniji realnom sistemu, odnosno uslovima u prirodi kojima je izložena voda zagađena ovim insekticidom (temperatura, pH). Odabrane vrednosti početnih koncentracija tiametoksama u vodenom rastvoru mnogo su veće u odnosu na maksimalno dozvoljenu koncentraciju koja je propisana regulativom Evropske Unije [121]. Opseg vrednosti vremena kontakta je odabran tako da se proces adsorpcije odigra što potpunije, ali da ipak ne traje suviše dugo.

Tabela 4.16. Ispitivani parametri procesa adsorpcije tiametoksama pomoću UNC i vrednosti njihovih nivoa u okviru frakcionog faktorskog dizajna 2^{5-1}_V

| Faktor | Oznaka | Jedinica | Nivoi | |
|---|--------|----------|------------|------------|
| | | | Nizak (-1) | Visok (+1) |
| Početna koncentracija tiametoksama u vodenom rastvoru | A | [mg/l] | 50 | 150 |
| Temperatura | B | [°C] | 25 | 45 |
| pH | C | / | 5,0 | 9,0 |
| Masa UNC | D | [mg] | 50 | 150 |
| Vreme kontakta | E | [h] | 1 | 3 |

Statistička analiza primenjenog modela

Primenjeni FFD ima za cilj, kako ispitivanje uticaja analiziranih faktora na adsorbovanu količinu insekticida, tako i međusobno poređenje njihovih uticaja kako bi se odredila njihova statistička značajnost (važnost). Eksperimentalni podaci statistički su analizirani primenom metoda analize varijanse (*eng.* analysis of variance - ANOVA) i rezidualne analize (*eng.* residual analysis). Dizajn eksperimenta adsorpcije, kao i statistička analiza rezultata urađeni su u računarskom softveru Design-Expert 8.0.7.1.

Faktori koji utiču na adsorbovanu količinu tiametoksama

U Tabeli 4.17 prikazana je matrica primenjenog FFD-a, kao i rezultati eksperimenta, odnosno adsorbovane količine tiametoksama. Svi faktori su prikazani u kodiranim (+1 ili -1) i nekodiranim

(stvarnim) vrednostima. Količina adsorbovanog tiametoksama kretala se u širokom opsegu od 19,02 do 94,08 mg/g_{UNC}, što ukazuje i na različit uticaj ispitivanih parametara na rezultat eksperimenta. Shodno primenjenom dizajnu, uticaji međusobnih interakcija trećeg i višeg reda se zanemaruju, tako da su od interesa samo glavni uticaji i uticaji interakcija drugog reda. Analiza rezultata počinje odabirom uticaja od značaja, što podrazumeva izdvajanje glavnih faktora i interakcija drugog reda koji najviše utiču na eksperimentalni rezultat. U ovu svrhu koristi se metoda testiranja verovatnoće, a dijagrami verovatnoće dobijeni primenom ove metode prikazani su u nastavku.

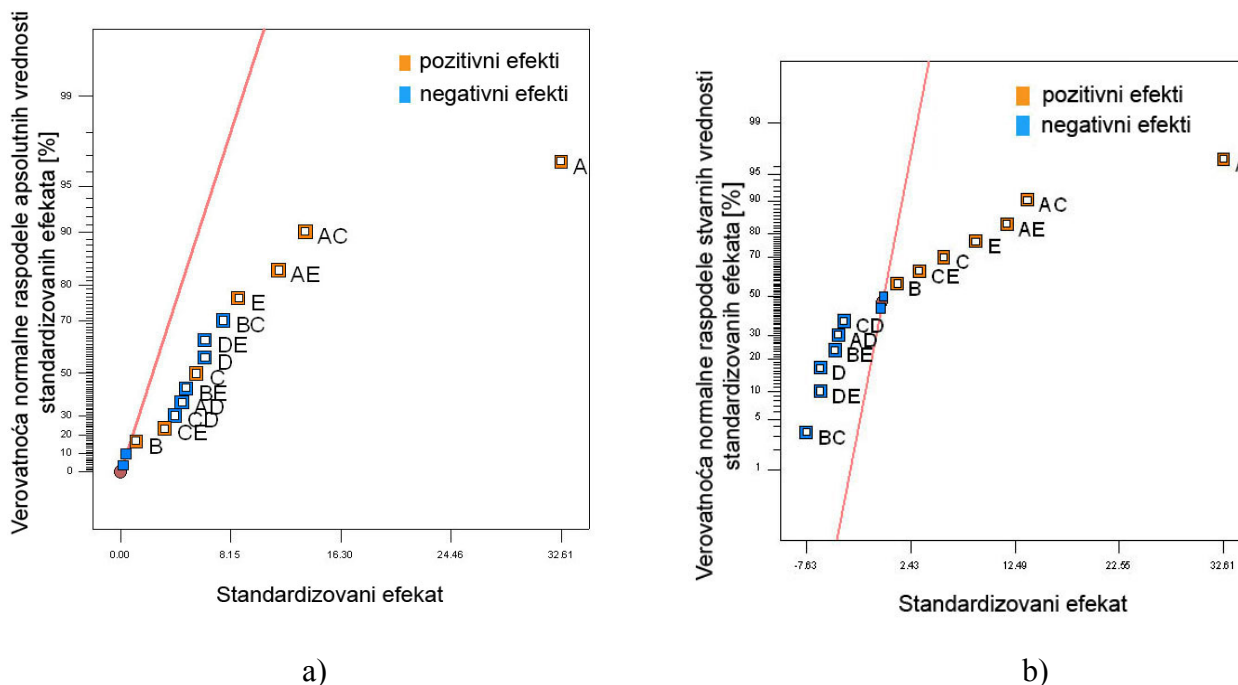
Tabela 4.17. Matrica za 2^{5-1}_V frakcioni faktorski dizajn procesa adsorpcije tiametoksama pomoću UNC i rezultati adsorpcije, [mg/g_{UNC}]

| Redni broj eksperimenta | A | | B | | C | | D | | E | | Adsorbovana količina tiametoksama, [mg/g _{UNC}] |
|-------------------------|--|----|-------------------|----|-----|----|----------------|----|---------------------|----|---|
| | Početna koncentracija tiametoksama, [mg/l] | | Temperatura, [°C] | | pH | | Masa UNC, [mg] | | Vreme kontakta, [h] | | |
| 1 | 50 | -1 | 25 | -1 | 5,0 | -1 | 50 | -1 | 3 | 1 | 24,15 |
| 2 | 150 | 1 | 25 | -1 | 9,0 | 1 | 50 | -1 | 3 | 1 | 94,08 |
| 3 | 150 | 1 | 45 | 1 | 9,0 | 1 | 150 | 1 | 3 | 1 | 61,22 |
| 4 | 50 | -1 | 25 | -1 | 9,0 | 1 | 150 | 1 | 3 | 1 | 19,29 |
| 5 | 50 | -1 | 45 | 1 | 9,0 | 1 | 150 | 1 | 1 | -1 | 19,02 |
| 6 | 150 | 1 | 45 | 1 | 5,0 | -1 | 150 | 1 | 1 | -1 | 44,18 |
| 7 | 50 | -1 | 45 | 1 | 5,0 | -1 | 50 | -1 | 1 | -1 | 33,62 |
| 8 | 50 | -1 | 45 | 1 | 5,0 | -1 | 150 | 1 | 3 | 1 | 24,62 |
| 9 | 50 | -1 | 45 | 1 | 9,0 | 1 | 50 | -1 | 3 | 1 | 20,34 |
| 10 | 150 | 1 | 45 | 1 | 9,0 | 1 | 50 | -1 | 1 | -1 | 57,38 |
| 11 | 150 | 1 | 45 | 1 | 5,0 | -1 | 50 | -1 | 3 | 1 | 63,48 |
| 12 | 150 | 1 | 25 | -1 | 5,0 | -1 | 50 | -1 | 1 | -1 | 31,50 |
| 13 | 50 | -1 | 25 | -1 | 9,0 | 1 | 50 | -1 | 1 | -1 | 19,64 |
| 14 | 50 | -1 | 25 | -1 | 5,0 | -1 | 150 | 1 | 1 | -1 | 28,12 |
| 15 | 150 | 1 | 25 | -1 | 5,0 | -1 | 150 | 1 | 3 | 1 | 46,99 |
| 16 | 150 | 1 | 25 | -1 | 9 | 1 | 150 | 1 | 1 | -1 | 50,83 |

Dijagrami verovatnoće normalne raspodele standardizovanih efekata

Na slici 4.54 prikazani su dijagrami verovatnoće normalne raspodele standardizovanih efekata sa njihovim stvarnim i apsolutnim vrednostima. Ovi dijagrami koriste se za određivanje značajnosti (važnosti) uticaja ispitivanih faktora procesa adsorpcije i njihovih interakcija drugog reda. Vrednost standardizovanog efekta predstavlja meru veličine uticaja faktora ili interakcije na eksperimentalni rezultat. U slučaju primenjenog dizajna, ova veličina dobija se kao razlika srednjih vrednosti

adsorbovane količine insekticida za koje ispitivani faktor ili interakcija imaju pozitivnu (+1) i negativnu (-1) vrednost, redom, uzimajući u obzir sve izvedene eksperimente.



Slika 4.54. Dijagrami verovatnoće normalne raspodele a) apsolutnih i b) stvarnih vrednosti standardizovanih efekata

Svi uticaji koji se nalaze na pravoj liniji, a čije standardizovane vrednosti su bliske 0, mogu se zanemariti, dok se uticaji od značaja nalaze van ove prave linije. Što je veći uticaj određenog faktora ili interakcije na eksperimentalni rezultat, to je veća i njegova udaljenost od prave linije [122]. Kao što se može uočiti sa slike 4.54, uticaji pojedinačnih faktora A i E, kao i interakcija AC, AE i BC mogu se označiti kao veoma značajni, dok se uticaji D, C, DE, BE, AD, CD i CE mogu okarakterisati kao uticaji srednjeg značaja (važnosti). Na adsorbovanu količinu tiametoksama najviše utiče njegova početna koncentracija u rastvoru (faktor A), a najmanje interakcija pH rastvora – vreme kontakta (CE). Faktor B (temperatura) ima zanemarljiv uticaj, ali s obzirom na činjenicu da se njegova interakcija sa C i E ne može zanemariti, uključuje se u model.

Analiza varijanse (ANOVA)

Uticaji svih faktora i interakcija koji su metodom testiranja verovatnoće izdvojeni kao značajni, analizirani su metodom analize varijanse (ANOVA), a dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 4.18.

Tabela 4.18. Analiza varijanse (ANOVA) za odabrani frakcioni faktorski model

| Izvor varijacija | Suma kvadrata | Broj stepeni slobode | Srednji kvadrat | F | p |
|------------------|---------------|----------------------|-----------------|----------|---------|
| Model | 6822,796 | 13 | 524,830 | 1103,367 | 0,00090 |
| A | 4252,996 | 1 | 4252,996 | 8941,205 | 0,00011 |
| B | 5,359 | 1 | 5,359 | 11,266 | 0,07800 |
| C | 127,351 | 1 | 127,351 | 267,734 | 0,00370 |
| D | 155,750 | 1 | 155,750 | 327,438 | 0,00304 |
| E | 305,201 | 1 | 305,201 | 641,633 | 0,00160 |
| AC | 750,486 | 1 | 750,486 | 1577,770 | 0,00060 |
| AD | 83,356 | 1 | 83,356 | 175,243 | 0,00570 |
| AE | 550,840 | 1 | 550,840 | 1158,049 | 0,00090 |
| BC | 232,715 | 1 | 232,715 | 489,244 | 0,00203 |
| BE | 94,867 | 1 | 94,867 | 199,443 | 0,00500 |
| CD | 64,963 | 1 | 64,963 | 136,574 | 0,00720 |
| CE | 43,033 | 1 | 43,033 | 90,470 | 0,01090 |
| DE | 155,875 | 1 | 155,875 | 327,701 | 0,00300 |
| Rezidual | 0,951 | 2 | 0,475 | | |
| Ukupno | 6823,748 | 15 | | | |

Ukupna varijabilnost uticaja svih ispitivanih faktora i interakcija u primenjenom modelu izračunava se kao zbir sume kvadrata faktora i interakcija od značaja i sume kvadrata reziduala. U Tabeli 4.18 ova veličina prikazana je kao ukupna suma kvadrata. Rezidual predstavlja efekat koji potiče od faktora ili interakcije koji nisu uključeni u model (nisu od značaja). Za odabrani model to su efekti (uticaji) interakcija AB i BD. Srednji kvadrat faktora (*eng.* term mean square) i njihovih interakcija, kao i srednji kvadrat reziduala (*eng.* residual mean square) dobija se kao količnik odgovarajuće sume kvadrata i broja stepeni slobode. Vrednost srednjeg kvadrata predstavlja varijansu pridruženu efektima od značaja ili rezidualu. Suma kvadrata, srednji kvadrat i broj stepeni slobode za sve faktore i interakcije upotrebljeni su za izračunavanje F-vrednosti. F-vrednost se dobija kao količnik srednjeg kvadrata određenog faktora ili interakcije i srednjeg kvadrata reziduala. Kao što se može uočiti iz Tabele 4.18, uticaji svih faktora i interakcija imaju jedan stepen slobode, jer su svi faktori analizirani na dva nivoa. p-vrednost predstavlja meru statističke značajnosti određenog efekta. Analiza varijanse je urađena pri nivou značajnosti od 5%, što

praktično znači da postoji verovatnoća od 5% da je uticaj ispitivanih parametara i interakcija na eksperimentalni rezultat slučajan. Ukoliko je p-vrednost manja od 0,05, efekat određenog faktora ili interakcije može se smatrati statistički značajnim. Shodno rezultatima ANOVA analize prikazanim u Tabeli 4.18, razlikuju se dve grupe efekata. Prvu grupu čine efekti faktora i interakcija velike statističke značajnosti sa p-vrednosti $\leq 0,003$ i njihov redosled je po porastu p-vrednosti sledeći: $A < AC < AE < E < BC < D = DE$. U drugoj grupi nalaze se efekti srednje statističke značajnosti i njihov redosled je po porastu p-vrednosti sledeći: $BE < CD < CE$. Efekat faktora B ima najveću p-vrednost i može se smatrati statistički neznačajnim, ali je, kako je to već ranije napomenuto, uključen u model zbog hijerarhije.

Prikazani frakcioni faktorski model karakteriše se predviđenom vrednošću kvadrata koeficijenta korelacije koja iznosi 0,9911, kao i korigovanom vrednošću kvadrata koeficijenta korelacije od 0,9990. S obzirom na to da je razlika između ove dve vrednosti manja od 0,20, može se smatrati da se ove dve veličine nalaze u saglasnosti. Predviđena vrednost kvadrata koeficijenta korelacije predstavlja pokazatelj kvaliteta modela, odnosno ukazuje na njegovu tačnost predviđanja eksperimentalnog rezultata. Korigovana vrednost kvadrata koeficijenta korelacije dobija se koristeći vrednosti sume kvadrata modela i reziduala, kao i njihov odgovarajući broj stepeni slobode, tako da ustvari predstavlja kvadrat koeficijenta korelacije koji je korigovan za broj ispitivanih efekata faktora i interakcija u modelu. Analizom varijanse se, pored pomenutih kvadrata koeficijenta korelacije, dobija i vrednost adekvatne preciznosti. Ova veličina poredi opseg predviđenih vrednosti eksperimentalnog rezultata sa srednjom vrednošću predviđene greške. Vrednost adekvatne preciznosti za primenjeni model iznosi 116,347 i mnogo je veća od 4 koliko iznosi minimum kako bi se model mogao smatrati adekvatno odabranim [113].

Na osnovu prethodno prikazanih rezultata određivanja značajnosti uticaja ispitivanih faktora procesa adsorpcije i njihovih interakcija drugog reda, kao i rezultata analize varijanse, adsorbovana količina tiametoksama se može predvideti modelom prikazanim sledećim jednačinama:

$$y_{pred} = 39,90 + 16,30 \cdot A + 0,58 \cdot B + 2,82 \cdot C - 3,12 \cdot D + 4,37 \cdot E + 6,85 \cdot A \cdot C - 2,28 \cdot A \cdot D + 5,87 \cdot A \cdot E - 3,81 \cdot B \cdot C - 2,43 \cdot B \cdot E - 2,02 \cdot C \cdot D + 1,64 \cdot C \cdot E - 3,12 \cdot D \cdot E$$

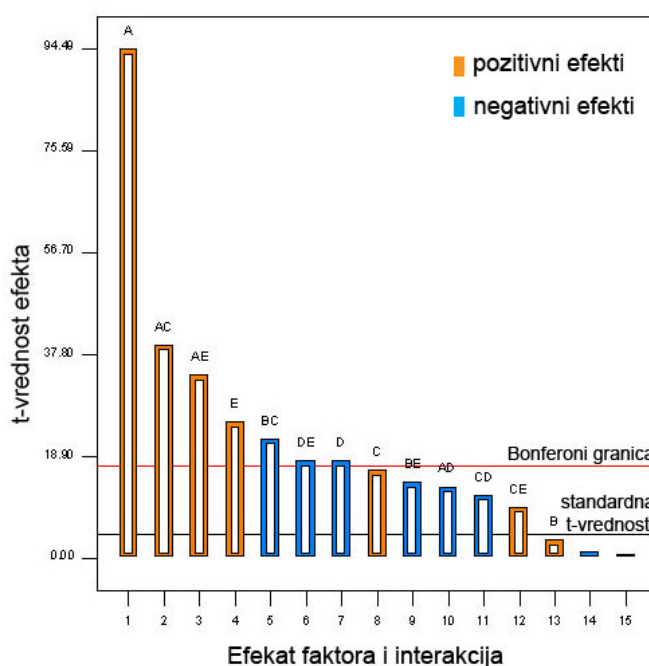
u kodiranim ili

$$y_{pred} = -23,693 - 0,297 \cdot A + 1,879 \cdot B + 1,61 \cdot C + 0,295 \cdot D + 1,656 \cdot E + 0,068 \cdot A \cdot C - 0,0009 \cdot A \cdot D + 0,117 \cdot A \cdot E - 0,191 \cdot B \cdot C - 0,243 \cdot B \cdot E - 0,0202 \cdot C \cdot D + 0,8205 \cdot C \cdot E - 0,062 \cdot D \cdot E$$

nekodiranim vrednostima faktora.

Pareto dijagram

Prethodno prikazani rezultati određivanja značajnosti efekata ispitivanih faktora i njihovih interakcija drugog reda potvrđeni su i Pareto dijagramom sa t-vrednostima efekata koje su proporcionalne njihovom stepenu značajnosti (slika 4.55). t-vrednosti efekata su izračunate na osnovu formule $\sqrt{\frac{\text{Suma kvadrata}_{\text{efekta}}}{\text{Srednji kvadrat}_{\text{reziduala}}}}$, a potom poređene sa odgovarajućim referentnim vrednostima [123].

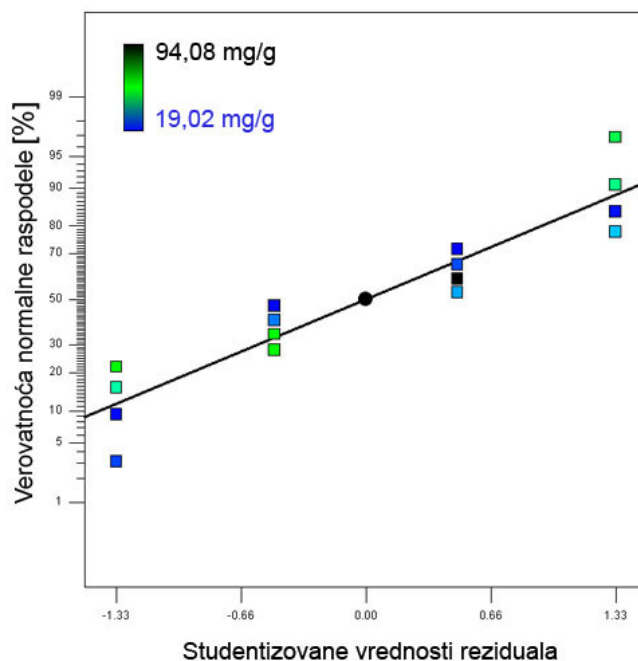


Slika 4.55. Pareto dijagram efekata ispitivanih faktora i interakcija

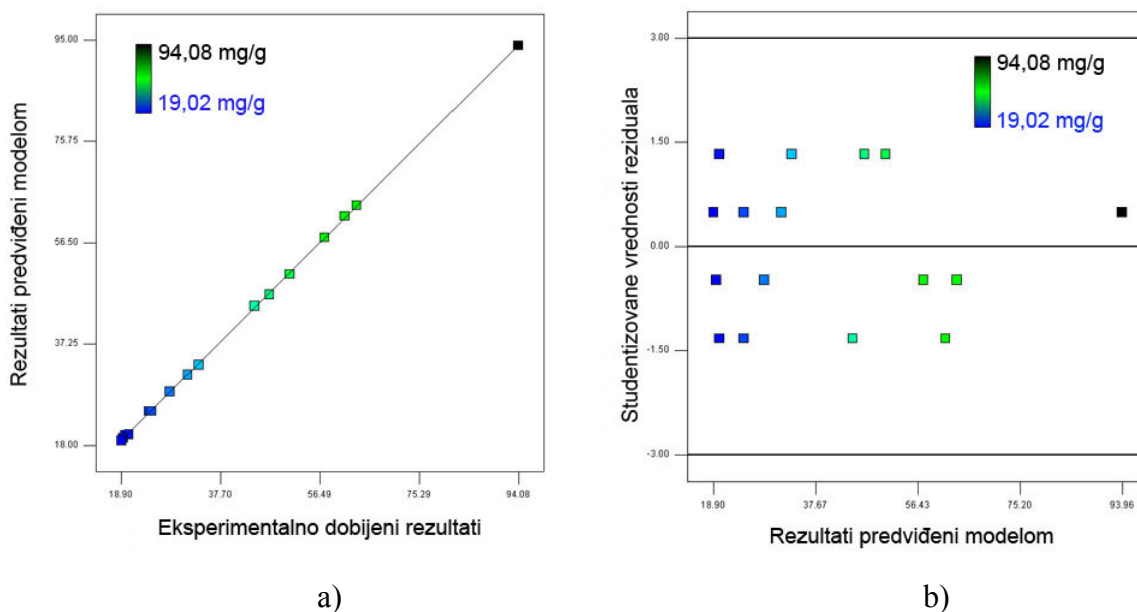
Kao što se sa slike 4.55 može uočiti, postoje dve granične t-vrednosti – standardna t-vrednost koja iznosi 4,30265 i Bonferoni granica sa t-vrednošću od 17,2772. Svi efekti koji se po t-vrednosti nalaze iznad Bonferoni granice spadaju u veoma značajne, dok se oni iznad standardne t-vrednosti smatraju efektima srednje značajnosti [124]. Shodno tome, redosled efekata ispitivanih faktora i interakcija bi po smanjenju t-vrednosti bio sledeći: A>AC>AE>E>BC>DE>D. Poslednja dva efekta čija se t-vrednost nalazi neznatno iznad Bonferoni granice se još uvek mogu smatrati veoma značajnim, dok efekti interakcija BE, AD, CD i CE spadaju u grupu srednje značajnih.

Provera opravdanosti modela

Za proveru opravdanosti odabranog modela korišćena je rezidualna analiza, pri čemu se u ovom slučaju pod rezidualom podrazumeva razlika između eksperimentalno dobijene i modelom predviđene vrednosti rezultata. Na slikama 4.56 i 4.57 prikazani su dijagrami dobijeni analizom reziduala – dijagram verovatnoće normalne raspodele *studentizovanih* vrednosti reziduala (vrednosti reziduala prilagođene Student-ovoj distribuciji), kao i dijagram zavisnosti vrednosti reziduala od modelom predviđenih vrednosti rezultata. Na dijagramima rezidualne analize, reziduali mogu biti prikazani kao stvarne ili *studentizovane* vrednosti. Vrednosti reziduala prilagođene Student-ovoj distribuciji dobijaju se kao količnik stvarne vrednosti reziduala i procenjene vrednosti standardne devijacije (kvadratni koren srednje vrednosti kvadrata reziduala).



Slika 4.56. Dijagram verovatnoće normalne raspodele vrednosti reziduala prilagođenih Student-ovoj distribuciji

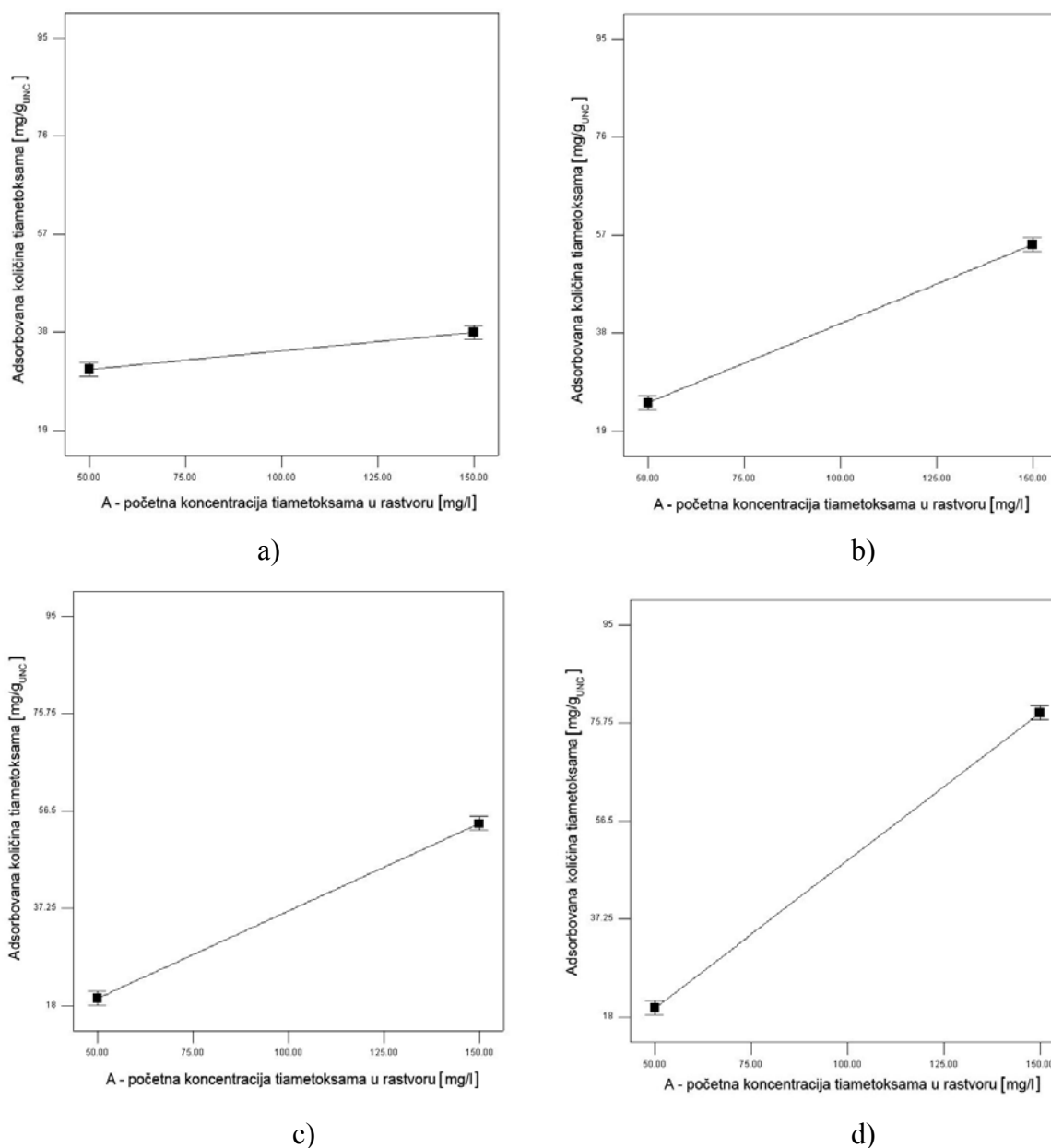


Slika 4.57. Dijagram zavisnosti: a) rezultata adsorpcije predviđenih modelom od eksperimentalno dobijenih rezultata i b) vrednosti reziduala prilagođenih Student-ovoj distribuciji od rezultata adsorpcije predviđenih modelom

Kao što se sa slike 4.56 može uočiti, sve vrednosti reziduala prilagođene Student-ovoj distribuciji nalaze se relativno blizu prave linije, što ukazuje na njihovu normalnu raspodelu. Opravdanost odabranog modela potvrđena je i dijagramima prikazanim na slici 4.57. Vrednosti adsorbovane količine tiametoksama predviđene modelom u saglasnosti su sa eksperimentalno dobijenim vrednostima (slika 4.57a), dok su vrednosti reziduala prilagođene Student-ovoj distribuciji podjednako raspoređene iznad i ispod x-ose u opsegu od -3 do +3 (slika 4.57b), što ukazuje da je odabrani model adekvatan i može se koristiti u daljim proračunima [124].

Analiza uticaja faktora i interakcija od značaja na adsorbovanu količinu tiametoksama

Za analizu uticaja faktora i interakcija na adsorbovanu količinu tiametoksama odabrani su samo oni koji se po svojoj t-vrednosti nalaze iznad Bonferoni granice na Pareto dijagramu i spadaju u veoma značajne. To su efekti početne koncentracije tiametoksama u rastvoru (A), vremena kontakta (E), mase UNC (D), kao i efekti interakcija AC, AE, BC i DE. Na slici 4.58 prikazan je uticaj početne koncentracije tiametoksama u rastvoru (A) na njegovu adsorbovanu količinu pri pH = 5,0 i 9,0 i u funkciji vremena kontakta, pri čemu su faktori B i D održavani na konstantnim vrednostima, odnosno srednjim vrednostima njihovih intervala.

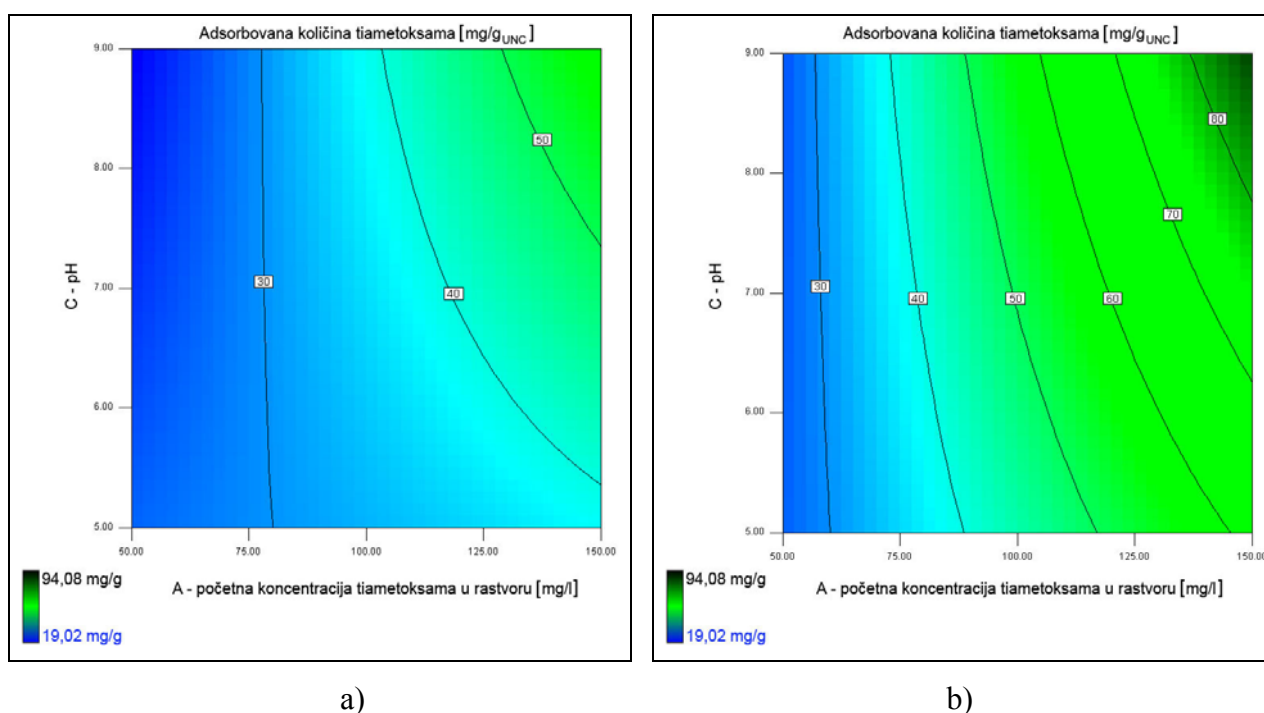


Slika 4.58. Efekat početne koncentracije tiametoksama u rastvoru na njegovu adsorbovanu količinu na ugljeničnim nanocevima pri: a) vreme kontakta = 1h i b) vreme kontakta = 3h (pH = 5,0; T = 35 °C; masa UNC = 100 mg); c) vreme kontakta = 1h i d) vreme kontakta = 3h (pH = 9,0; T = 35 °C; masa UNC = 100 mg)

Kao što se može uočiti sa slike 4.58, pri niskim vrednostima pH i kratkim vremenima kontakta (pH = 5,0 i vreme kontakta 1h), povećanjem početne koncentracije tiametoksama u rastvoru dolazi do neznatnog povećanja adsorbovane količine (slika 4.58a). Efikasnost adsorpcije se pri ovim uslovima povećava povećanjem vremena kontakta na 3h (slika 4.58b). Pri pH = 9,0, povećanje adsorbovane količine tiametoksama je mnogo izraženije pri dužem vremenu kontakta

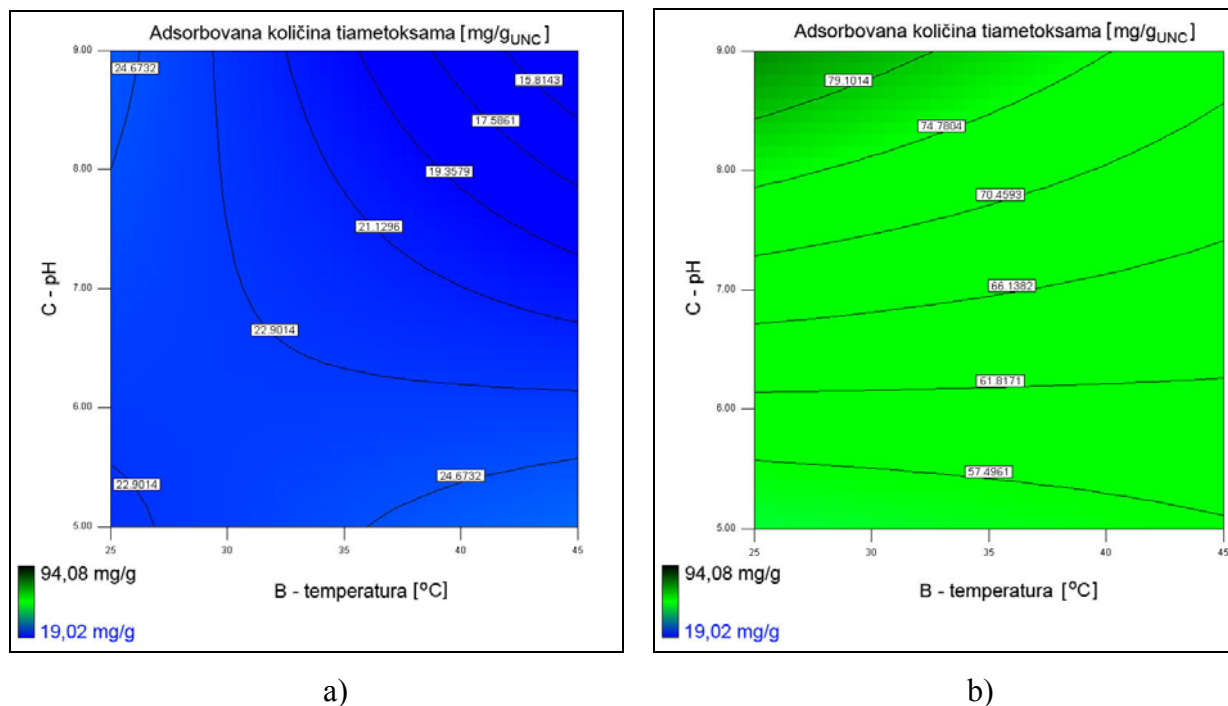
(slika 4.58d), dok se približno ista efikasnost adsorpcije postiže pri niskom pH i dužem kontaktnom vremenu i obrnuto (slike 4.58b i 4.58c).

Efekti faktorskih interakcija drugog reda – AC, BC i DE analizirani su u funkciji različitih vrednosti faktora u okviru njihovih odabranih intervala. U cilju pojednostavljenja cele analize, faktori čiji su efekti manjeg značaja održavani su na konstantnim vrednostima, odnosno srednjim vrednostima njihovih intervala. Shodno tome, u nastavku biće prikazani samo najznačajniji rezultati u obliku dvodimenzionalnih (2D) dijagrama sa konturnim linijama.



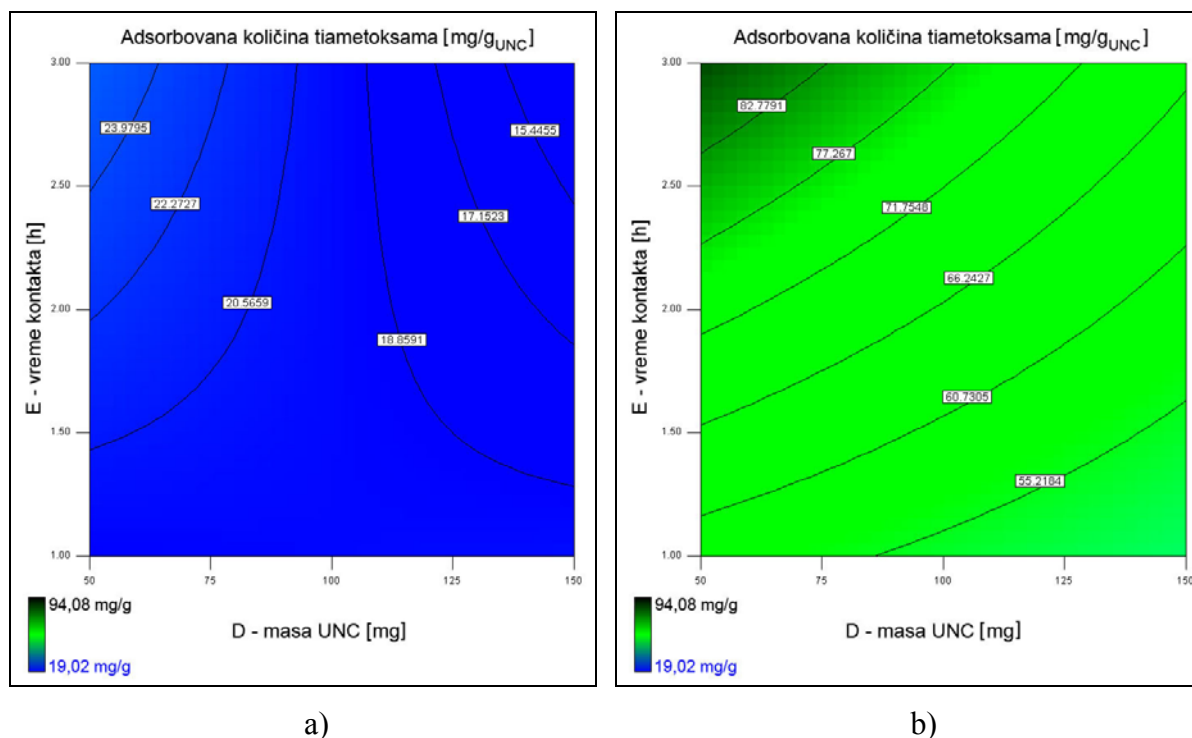
Slika 4.59. 2D dijagram sa konturnim linijama za AC interakciju pri: a) minimalnoj i b) maksimalnoj vrednosti vremena kontakta (masa UNC = 50 mg; T = 35 °C)

Na slici 4.59 prikazan je efekat AC interakcije u funkciji vremena kontakta, pri minimalnoj vrednosti faktora D i srednjoj vrednosti faktora B. Pri nižim vrednostima primenjene mase UNC, povećanje početne koncentracije tiametoksama u rastvoru i pH vrednosti favorizuje efikasnost adsorpcije, a ona se i dodatno povećava povećanjem vremena kontakta (slika 4.59). Takođe, bez obzira na vrednost vremena kontakta, uticaj pH vrednosti na adsorbovanu količinu tiametoksama je veći što je veća njegova početna koncentracija u rastvoru. Sličan trend AC interakcije zabeležen je i pri višim vrednostima mase UNC (150 mg) (odgovarajući dijagrami nisu prikazani), pri čemu je postignuta maksimalna adsorbovana količina tiametoksama nešto manja (60 mg/g_{UNC}) u odnosu na prethodni slučaj (80 mg/g_{UNC}) (slika 4.59b).



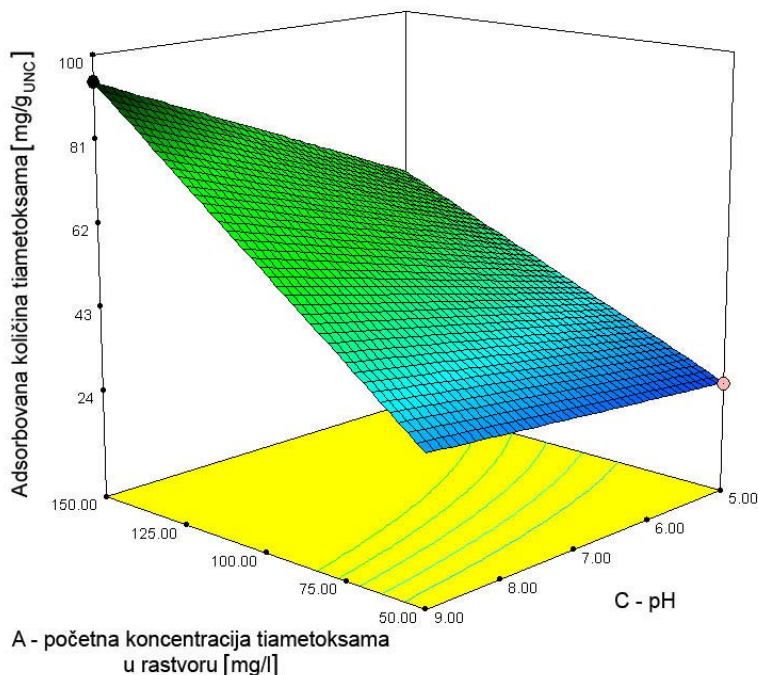
Slika 4.60. 2D dijagram sa konturnim linijama za BC interakciju pri: a) minimalnoj i b) maksimalnoj vrednosti početne koncentracije tiametoksama u rastvoru (vreme kontakta = 3h; masa UNC = 100 mg)

Na slici 4.60 prikazan je efekat BC interakcije u funkciji početne koncentracije tiametoksama u rastvoru, pri maksimalnoj vrednosti faktora E i srednjoj vrednosti faktora D. Kao što je već prethodno napomenuto, a i može se uočiti sa prikazanih dijagrama, faktor B (temperatura) ima mali uticaj na adsorbovanu količinu tiametoksama. Proces adsorpcije u ovom slučaju favorizovan je u rastvoru veće pH vrednosti i veće početne koncentracije tiametoksama.



Slika 4.61. 2D dijagram sa konturnim linijama za DE interakciju pri: a) minimalnoj i b) maksimalnoj vrednosti početne koncentracije tiametoksama u rastvoru (pH = 9,0; T = 35 °C)

Na slici 4.61 prikazani su 2D dijagrami sa konturnim linijama za DE interakciju u funkciji početne koncentracije tiametoksama u rastvoru, pri maksimalnoj vrednosti faktora C i srednjoj vrednosti faktora B. Smanjenjem mase UNC i povećanjem vremena kontakta dolazi do povećanja efikasnosti adsorpcije, pri čemu je proces adsorpcije još dodatno favorizovan povećanjem pH vrednosti rastvora (odgovarajući 2D dijagrami pri pH = 5,0 nisu prikazani). Analiza efekta DE interakcije je pokazala, kao i u slučaju BC interakcije, veliki uticaj početne koncentracije tiametoksama u rastvoru, pri čemu se adsorbovana količina tiametoksama pri uslovima prikazanim na slici 4.61 kretala od 24 mg/g_{UNC} do 80 mg/g_{UNC} za minimalnu i maksimalnu vrednost početne koncentracije, redom.



Slika 4.62. 3D dijagram vrednosti adsorbovanih količina tiametoksama predviđenih odabranim modelom (vreme kontakta = 3h; masa UNC = 50 mg; T = 25 °C)

Na slici 4.62 je prikazan 3D dijagram modelom predviđenih vrednosti adsorbovanih količina tiametoksama sa ostvarenim maksimumom. U skladu sa prethodno izloženom analizom uticaja faktora i njihovih interakcija, maksimalna vrednost adsorbovane količine tiametoksama, koja je predviđena odabranim modelom, iznosi 93,96 mg/g_{UNC} i ostvarena je pri maksimalnim vrednostima početne koncentracije tiametoksama u rastvoru, pH vrednosti i vremena kontakta, i pri minimalnim vrednostima mase UNC i temperature (slika 4.62). Ovaj rezultat, kao i odgovarajući parametri procesa adsorpcije su u saglasnosti sa eksperimentom broj 2 u Tabeli 4.17.

Optimizacija parametara procesa adsorpcije tiametoksama

Optimizacija parametara procesa adsorpcije podrazumeva postizanje balansa između ostvarene visoke efikasnosti adsorpcije tiametoksama primenom UNC i niskih troškova procesa. Uopšteno, troškovi procesa su proporcionalni faktorima, kao što su utrošak energije, masa primenjenog adsorbenta i vreme potrebno za odigravanje procesa. U ispitivanom procesu adsorpcije tiametoksama, ovi faktori predstavljaju temperaturu na kojoj se proces odigrava, masu UNC (važna zbog potencijalne toksičnosti UNC) i vreme kontakta. Stoga su, u cilju optimizacije parametara adsorpcije, ovi faktori postavljeni na minimalne vrednosti, dok su početna koncentracija

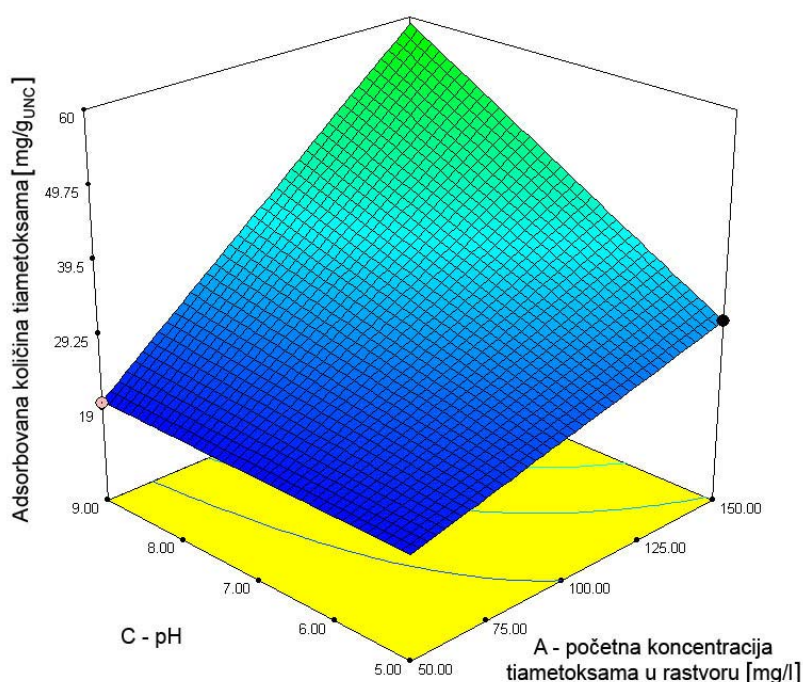
tiametoksama u rastvoru i pH razmatrani u celom ispitivanom opsegu (Tabela 4.16). Takođe, kao cilj optimizacije postavljena je maksimalna adsorbovana količina tiametoksama. U okviru ovako postavljenih parametara, dobijeno je 30 kombinacija faktora koje su prikazane u Tabeli 4.19.

Tabela 4.19. Rezultati analize kombinacije faktora za definisane parametre procesa adsorpcije

| Redni broj kombinacije | A Početna koncentracija tiametoksama, [mg/l] | B Temperatura, [°C] | C pH | D Masa UNC, [mg] | E Vreme kontakta, [h] | Adsorbovana količina tiametoksama, [mg/g _{UNC}] | Poželjnost |
|------------------------|---|------------------------|---------|---------------------|--------------------------|---|------------|
| 1 | 150,00 | 25,09 | 9,00 | 50,00 | 1,00 | 59,091 | 0,854 |
| 2 | 150,00 | 25,02 | 8,90 | 50,00 | 1,00 | 58,411 | 0,851 |
| 3 | 149,17 | 25,00 | 9,00 | 50,00 | 1,16 | 61,552 | 0,850 |
| 4 | 149,52 | 25,00 | 9,00 | 51,55 | 1,02 | 59,064 | 0,849 |
| 5 | 149,22 | 25,40 | 9,00 | 50,00 | 1,00 | 58,761 | 0,849 |
| 6 | 149,92 | 25,00 | 8,75 | 50,64 | 1,10 | 59,010 | 0,842 |
| 7 | 147,87 | 25,00 | 9,00 | 50,06 | 1,33 | 63,943 | 0,841 |
| 8 | 148,86 | 25,83 | 8,78 | 50,00 | 1,04 | 57,859 | 0,835 |
| 9 | 150,00 | 25,00 | 8,82 | 50,00 | 1,47 | 66,047 | 0,832 |
| 10 | 149,97 | 25,83 | 9,00 | 50,00 | 1,49 | 67,478 | 0,827 |
| 11 | 140,20 | 25,13 | 9,00 | 50,00 | 1,25 | 59,327 | 0,827 |
| 12 | 150,00 | 25,00 | 9,00 | 52,15 | 1,56 | 68,643 | 0,826 |
| 13 | 149,98 | 25,00 | 8,48 | 50,00 | 1,42 | 62,702 | 0,823 |
| 14 | 149,96 | 25,00 | 7,86 | 50,00 | 1,20 | 54,447 | 0,807 |
| 15 | 150,00 | 25,00 | 7,85 | 50,00 | 1,21 | 54,628 | 0,807 |
| 16 | 150,00 | 25,88 | 8,27 | 54,83 | 1,00 | 53,779 | 0,806 |
| 17 | 147,73 | 25,00 | 7,79 | 50,00 | 1,00 | 49,994 | 0,801 |
| 18 | 125,69 | 25,00 | 8,97 | 50,00 | 1,12 | 51,205 | 0,796 |
| 19 | 150,00 | 25,00 | 8,28 | 63,36 | 1,03 | 53,714 | 0,792 |
| 20 | 149,98 | 25,00 | 7,61 | 50,00 | 1,43 | 56,472 | 0,791 |
| 21 | 149,84 | 25,00 | 7,44 | 51,23 | 1,00 | 48,184 | 0,787 |
| 22 | 134,90 | 29,04 | 9,00 | 50,00 | 1,00 | 52,867 | 0,774 |
| 23 | 150,00 | 28,13 | 8,24 | 58,52 | 1,00 | 53,434 | 0,771 |
| 24 | 150,00 | 31,81 | 9,00 | 50,00 | 1,14 | 60,701 | 0,764 |
| 25 | 146,40 | 25,00 | 6,94 | 50,00 | 1,32 | 48,850 | 0,760 |
| 26 | 133,54 | 25,71 | 9,00 | 50,00 | 1,95 | 67,147 | 0,755 |
| 27 | 149,66 | 28,74 | 6,02 | 50,87 | 1,00 | 40,194 | 0,690 |
| 28 | 150,00 | 26,21 | 5,00 | 50,00 | 1,40 | 37,695 | 0,658 |
| 29 | 120,35 | 25,00 | 5,69 | 50,00 | 2,01 | 42,643 | 0,628 |
| 30 | 95,46 | 25,00 | 5,00 | 50,00 | 2,10 | 33,472 | 0,543 |

Optimalna kombinacija parametara procesa adsorpcije sa vrednostima koje su najbliže definisanim je kombinacija pod rednim brojem 1 sa poželjnošću od 0,854 (Tabela 4.19, slika 4.63). Adsorbovana količina tiametoksama koja se dobija ovakvom kombinacijom faktora iznosi 59,091 mg/g_{UNC}. S druge strane, maksimalna adsorbovana količina tiametoksama od 68,643 mg/g_{UNC} dobija se u kombinaciji pod rednim brojem 12 (Tabela 4.19), pri sledećim vrednostima parametara procesa: početna koncentracija = 150 mg/l, temperatura = 25 °C, pH = 9,0,

masa UNC = 52,12 mg i vreme kontakta = 1,56h. Kao što se može uočiti, ova maksimalna vrednost efikasnosti adsorpcije dobijena optimizacijom manja je u odnosu na maksimum postignut eksperimentalno (Tabela 4.17, eksperiment pod rednim brojem 2). Ostvarena razlika između ove dve vrednosti može se pripisati većoj vrednosti vremena kontakta (3h) u realnom eksperimentu u odnosu na optimizovani. S obzirom da su vrednosti ostalih parametara iste ili slične, na ovaj način je još jednom potvrđen značajan uticaj kontaktnog vremena na rezultat adsorpcije tiametoksama primenom UNC.



Slika 4.63. 3D dijagram vrednosti adsorbovanih količina tiametoksama predviđenih odabranim modelom – rezultat optimizacije parametara procesa sa kombinacijom maksimalne poželjnosti

4.7.2. Kinetika i termodinamika adsorpcije tiametoksama iz vodenog rastvora primenom ugljeničnih nanocevi

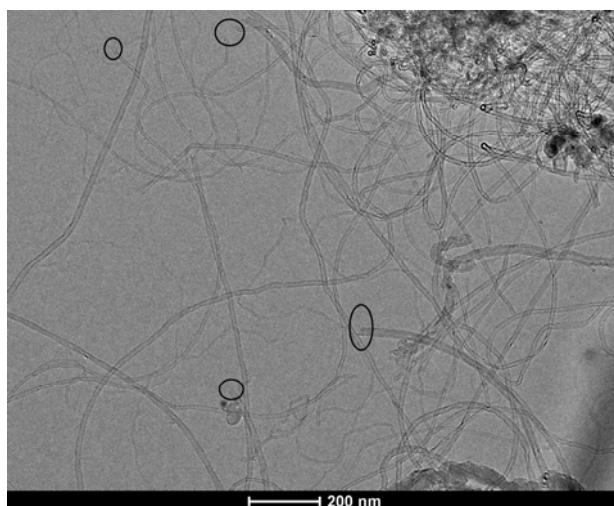
Dobijeni model za predviđanje adsorbovane količine tiametoksama metodom frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa je, pored prethodno prikazane optimizacije procesnih parametara, upotrebljen i za analizu kinetike procesa adsorpcije. Takođe, na osnovu pomenutog modela izvršen je i odabir odgovarajućih parametara za dodatne eksperimente ispitivanja adsorpcione ravnoteže i termodinamike procesa. Analizom dobijenih rezultata pretpostavljen je mehanizam vezivanja ispitivanog insekticida za ugljenične nanocevi.

Karakterizacija ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta

U eksperimentima adsorpcije tiametoksama kao adsorbent korišćene su ugljenične nanocevi prethodno sintetisane u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora i potom prečišćene tretmanom 3M NaOH rastvorom i u koncentrovanoj HNO₃. Prečišćene UNC su karakterisane metodama transmisiona elektronske mikroskopije (TEM), niskotemperaturne adsorpcije azota (LTNA), kao i infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR). Radi bolje preglednosti, u daljem tekstu će ovaj ispitivani uzorak UNC biti označen sa UNC-P-cHNO₃.

TEM karakterizacija

Na slici 4.64 prikazan je TEM snimak prečišćenih ugljeničnih nanocevi primenjenih u procesu adsorpcije.



Slika 4.64. TEM snimak uzorka UNC-P-cHNO₃ sa označenim cevima sa otvorenim krajevima

Kao što se može uočiti sa slike 4.64, ispitivani uzorak UNC se, nakon prečišćavanja koncentrovanim HNO₃, sastoji od izuvijanih i izuzetno zamršenih nanocevi većeg međuprostora u poređenju sa neprečišćenim uzorkom (5Fe-Co-A-UNC) i uzorkom tretiranim 3M HNO₃ (5Fe-Co-UNC-P). Na osnovu rezultata TEM analize, može se zaključiti da je primenjena metoda prečišćavanja bila uspešna sa aspekta uklanjanja prisutnog katalizatora, ali je s druge strane dovela do naglašenog otvaranja nanocevi na krajevima (označeni delovi na slici 4.64) usled destrukcije. Shodno rezultatima brojnih autora, koncentracija oksidacionog sredstva primenjenog u postupku prečišćavanja ima uticaj, ne samo na efikasnost uklanjanja katalizatora, već i na strukturu

prečišćenih nanocevi i stepen njihove funkcionalizacije [40, 80, 86, 87]. Većina autora slaže se u činjenici da primena oksidacionog sredstva veće koncentracije dovodi do većih strukturnih promena – nastanka većeg broja defekata strukture, otvaranja nanocevi na krajevima i bolje funkcionalizacije cevi.

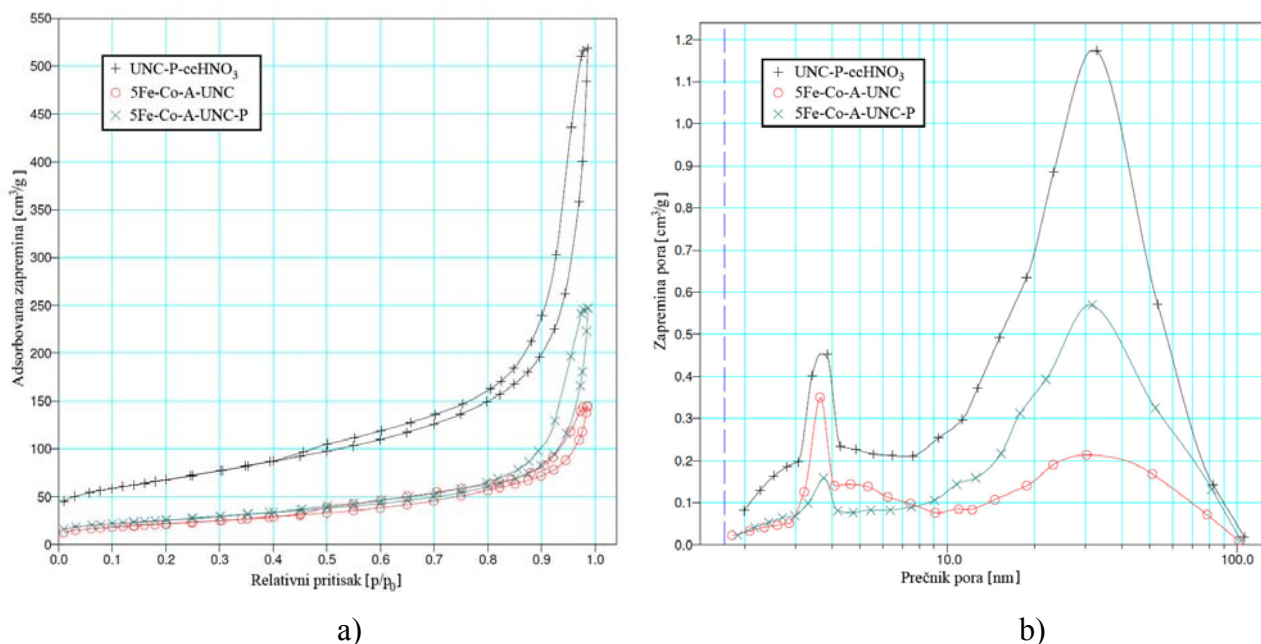
Teksturalne karakteristike

Radi bolje preglednosti i poređenja rezultata, u ovom delu će, pored teksturalnih karakteristika ispitivanog uzorka UNC-P-ccHNO₃, biti prikazani i parametri teksture uzoraka 5Fe-Co-A-UNC i 5Fe-Co-A-UNC-P (Tabela 4.20).

Tabela 4.20. Teksturalne karakteristike ispitivanih uzoraka ugljeničnih nanocevi prethodno sintetisanih u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora

| Oznaka uzorka ugljeničnih nanocevi | Specifična površina [m ² /g] | Srednji prečnik pora [nm] | Zapremina pora [cm ³ /g] |
|------------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------------|
| 5Fe-Co-A-UNC | 79 | 9,1 | 0,2 |
| 5Fe-Co-A-UNC-P | 92 | 14,6 | 0,4 |
| UNC-P-ccHNO ₃ | 241 | 12,6 | 0,8 |

Na slici 4.65a prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme ispitivanih uzoraka ugljeničnih nanocevi. Izoterma uzorka UNC-P-ccHNO₃, kao i u slučaju druga dva uzorka UNC, karakteriše se histerezisnom petljom tipa H3 [17]. S druge strane, kao što se može uočiti iz Tabele 4.20, parametri teksture uzorka UNC tretiranog koncentrovanom HNO₃ znatno se razlikuju u odnosu na neprečišćeni uzorak i uzorak tretiran 3 M HNO₃. Uzorak UNC-P-ccHNO₃, u odnosu na neprečišćen, ima veću specifičnu površinu i zapreminu pora. Povećanje ovih parametara se može uočiti i u odnosu na uzorak 5Fe-Co-A-UNC-P, dok se vrednost srednjeg prečnika pora u odnosu na isti uzorak neznatno smanjuje. Ovo smanjenje može se pripisati povećanju udela pora manjeg prečnika, što za posledicu ima pomeranje vrednosti srednjeg prečnika ka nižim vrednostima. Ovo je i u saglasnosti sa velikim povećanjem specifične površine uzorka UNC nakon tretmana koncentrovanom HNO₃.



Slika 4.65. a) N₂ adsorpciono-desorpcione izoterme i b) prikaz BJH distribucije pora na osnovu desorpcione grane izoterme za ispitivane uzorke ugljeničnih nanocevi

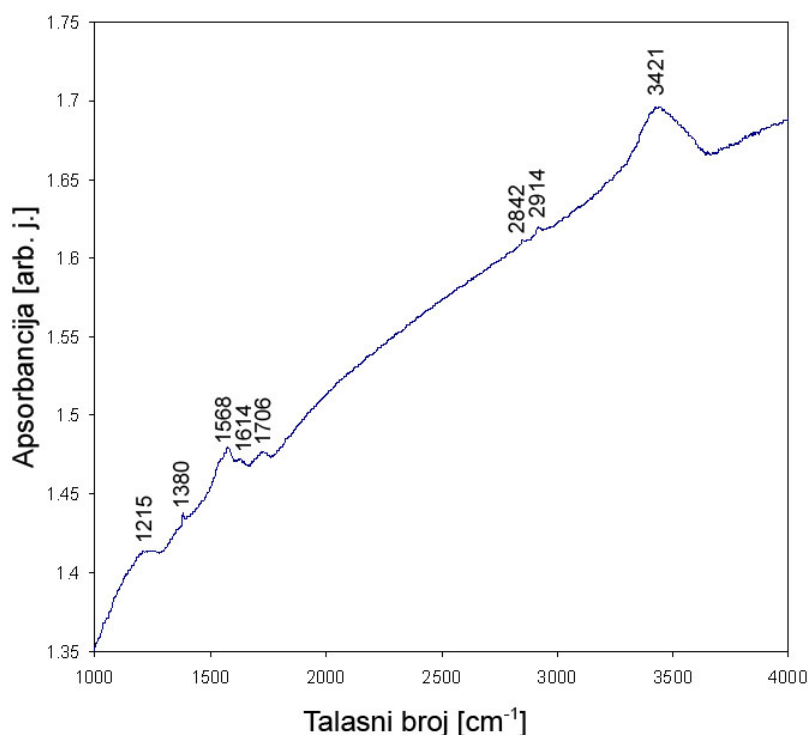
Distribucija pora u ispitivanim uzorcima UNC prikazana je na slici 4.65b. Kao što se može uočiti, svi uzorci UNC imaju bimodalnu raspodelu pora. Udeo pora prečnika 3-4 nm, kod uzorka UNC-P-c₆HNO₃ veći je u odnosu na pore iste veličine kod uzorka tretiranog 3 M HNO₃. Kako ove pore odgovaraju unutrašnjim kanalima cevi, može se zaključiti da je tokom oksidativnog tretmana koncentrovanom HNO₃ došlo do otvaranja nanocevi u većoj meri nego što je to slučaj kod uzorka 5Fe-Co-A-UNC-P. Udeo pora najzastupljenijeg prečnika od oko 30 nm, koje se pretežno odnose na prostore između cevi [81], takođe se povećava sa povećanjem koncentracije primenjene kiseline. Može se pretpostaviti da novoformirane mezopore, koje doprinose i povećanju ukupne zapremine pora uzorka UNC-P-c₆HNO₃, nastaju kao posledica reorganizacije nanocevi, odnosno njihovog rastresitijeg pakovanja pod dejstvom koncentrovane HNO₃.

Karakterizacija primenom FTIR spektroskopije

Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) predstavlja jednu od metoda karakterizacije materijala, a kod ugljeničnih nanocevi primenjena je za određivanje prirode kiseoničnih funkcionalnih grupa vezanih za površinu UNC. Funkcionalizacija UNC nastaje kao posledica prečišćavanja nanocevi, odnosno njihovog oksidativnog tretmana [125]. Dobijanje FTIR spektara svih vrsta ugljeničnih nanomaterijala, pa i UNC, moguće je samo za uzorke visokog

stepena funkcionalizacije, odnosno velike koncentracije kiseoničnih funkcionalnih grupa na njihovoj površini [126]. U suprotnom, odgovarajući apsorpcioni pikovi su slabog intenziteta i nije moguće izvršiti njihovu identifikaciju [127].

Na slici 4.66 prikazan je FTIR apsorpcioni spektar prečišćenih ugljeničnih nanocevi primenjenih u procesu adsorpcije.



Slika 4.66. FTIR apsorpcioni spektar uzorka UNC-P-cHNO₃

Kao što se može uočiti sa FTIR spektra prikazanog na slici 4.66, najšira i najintenzivnija traka javlja se pri vrednosti talasnog broja od 3421 cm⁻¹ i može se pripisati vibracijama istezanja –OH grupe. Ove –OH grupe mogu biti direktno vezane za površinu UNC ili/i poticati iz karboksilnih grupa (–COOH) i apsorbovanih molekula vode (vlaga) [128]. Traka na 1380 cm⁻¹ je takođe karakteristična za –OH grupu i ukazuje na vibracije savijanja [129]. Vibracije istezanja –CH₂ i –CH₃ grupe su prisutne pri vrednostima talasnog broja od 2914 cm⁻¹ i 2842 cm⁻¹, redom, dok traka na 1568 cm⁻¹ odgovara aromatičnim C=C vibracijama koje su svojstvene strukturi UNC [128, 129]. Na prisustvo karboksilne i/ili karbonilne grupe u strukturi UNC ukazuju dve trake na 1706 cm⁻¹ i 1614 cm⁻¹, koje su karakteristika vibracija istezanja C=O grupe [125], pri čemu traka na oko 1600 cm⁻¹ može da potiče i od vibracija apsorbovanih molekula vode. Traka na 1215 cm⁻¹ pripisuje se vibracijama istezanja C–O grupe [125, 130]. Prikazani rezultati FTIR analize ukazuju na uspešnu

funkcionalizaciju sintetisanih UNC, odnosno uvođenje $-OH$, $-C=O$ i $-COOH$ grupa u strukturu cevi.

Kinetika adsorpcije tiametoksama iz vodenog rastvora primenom ugljeničnih nanocevi

Proučavanje kinetike adsorpcije je od izuzetnog značaja jer omogućava dobijanje podataka neophodnih za pretpostavku mehanizma adsorpcije, pa samim tim i procenu njene efikasnosti [131]. Kinetički parametri procesa adsorpcije dobijaju se praćenjem adsorbovane količine određenog adsorbata u prisustvu odabranog adsorbenta, tokom određenog vremena, sve do postizanja ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru.

U prethodnom poglavlju prikazan je model za predviđanje adsorbovane količine insekticida tiametoksama pomoću ugljeničnih nanocevi, pri čemu se dati model može iskoristiti samo u okviru ispitivanih intervala 5 parametara procesa adsorpcije. S obzirom na činjenicu da parametar od značaja za proučavanje kinetike predstavlja kontaktno vreme, čiji je ispitivani interval u okviru modela iznosio od 1-3h, bilo je neophodno uraditi dodatne eksperimente adsorpcije u cilju dobijanja ravnotežnih koncentracija, a na način koji je opisan u eksperimentalnom delu (poglavlje 3.4). Za odabir preostala 4 parametra procesa upotrebljen je takođe pomenuti model. Naime, u skladu sa prethodno izloženom analizom uticaja parametara i njihovih interakcija (poglavlje 4.7.1), maksimalna vrednost adsorbovane količine tiametoksama, koja je predviđena odabranim modelom iznosila je $93,96 \text{ mg/g}_{UNC}$ i ostvarena je pri maksimalnim vrednostima početne koncentracije tiametoksama u rastvoru i pH vrednosti, kao i pri minimalnim vrednostima mase UNC i temperature. Shodno tome, odabrani parametri za proučavanje kinetike adsorpcije bili su sledeći: početna koncentracija tiametoksama u rastvoru = 150 mg/l , $\text{pH} = 9,0$, masa UNC = 50 mg i $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri ovim procesnim parametrima određena je adsorbovana količina tiametoksama nakon 10, 25, 40, 210 i 240 minuta, dok je količina nakon 60, 90, 120, 150 i 180 minuta predviđena modelom. Dok je za proveru opravdanosti odabranog modela u prethodnom poglavlju korišćena rezidualna analiza, ovde opisana kinetička ispitivanja će poslužiti i za njegovu eksperimentalnu potvrdu. Takođe, vrednost kontaktnog vremena koja se tokom proučavanja kinetike procesa ustanovi kao ravnotežna, biće upotrebljena za konstrukciju adsorpcionih izoterma.

Rezultati kinetičkih ispitivanja adsorpcije tiametoksama pomoću UNC analizirani su primenom tri modela: 1) kinetičkog modela pseudo-prvog reda, 2) kinetičkog modela pseudo-drugog reda i 3) kinetičkog modela difuzije unutar čestica. Odabir odgovarajućeg kinetičkog modela izvršen je na osnovu vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije.

Model pseudo-prvog reda ili Lagergren-ov model prvog reda predstavlja jedan od najčešće korišćenih adsorpcionih modela i u linearnom obliku može se prikazati sledećim izrazom [132]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4.22)$$

gde je q_e [mg/g] ravnotežna količina adsorbovanog tiametoksama, q_t [mg/g] količina tiametoksama adsorbovana u vremenu t [min], a k_1 [mg g⁻¹ min⁻¹] konstanta brzine adsorpcije. Vrednosti q_e i k_1 se mogu odrediti iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti $\ln(q_e - q_t)$ od t , redom.

Kinetički model pseudo-drugog reda se u linearnom obliku može prikazati sledećim izrazom [133]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.23)$$

gde q_e [mg/g], q_t [mg/g] i t [min] imaju ista značenja kao u jednačini 4.22, a k_2 [g min⁻¹ mg⁻¹] predstavlja ravnotežnu konstantu brzine adsorpcije i može se odrediti iz odsečka linearne zavisnosti $\frac{t}{q_t}$ od t .

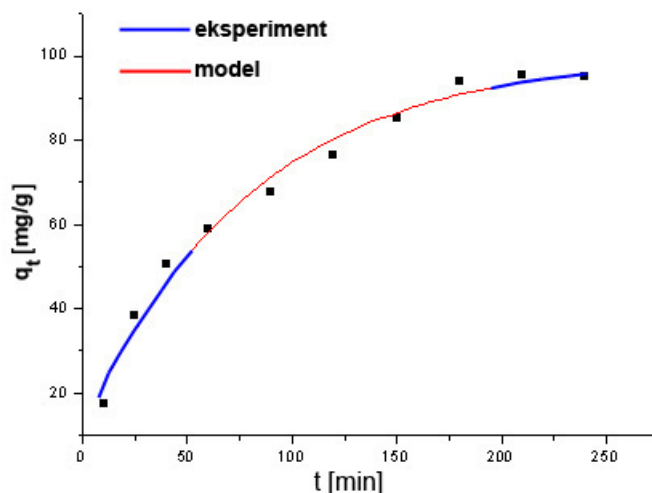
Kinetički model difuzije unutar čestica koristi se za određivanje faze adsorpcije koja kontroliše ukupnu brzinu. Naime, ukoliko se zanemari proces prenosa molekula adsorbata iz rastvora do tečnog filma koji okružuje molekule adsorbenta, proces adsorpcije na čvrstim poroznim adsorbentima može se podeliti u tri faze. To su: 1) prenos molekula adsorbata duž tečnog filma adsorbenta, a potom do njegove spoljašnje površine (spoljašnja difuzija), 2) transport molekula adsorbata u unutrašnjost adsorbenta, odnosno njegove pore (unutrašnja difuzija) i 3) adsorpcija molekula adsorbata na aktivne centre molekula adsorbenta [134-136]. S obzirom da je treća faza uglavnom brza, ona ne utiče na brzinu procesa adsorpcije. Stoga je, uopšteno, brzina adsorpcije određena brzinom prve ili druge faze, ili obe zajedno.

U cilju određivanja spoljašnje ili unutrašnje difuzije kao faze adsorpcije koja kontroliše ukupnu brzinu, primenjuje se kinetički model difuzije unutar čestica ili Weber-Morris-ov model koji se može prikazati sledećim izrazom [137]:

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (4.24)$$

gde q_t [mg/g] i t [min] imaju ista značenja kao u jednačini 4.22, a k_i [mg/(g min^{1/2})] predstavlja konstantu brzine difuzije unutar čestica koja se može odrediti iz nagiba linearne zavisnosti q_t od $t^{1/2}$. Odsečak C [mg/g] ukazuje na uticaj brzine spoljašnje difuzije na ukupnu brzinu adsorpcije i proporcionalan je debljini tečnog filma oko čestica adsorbenta [137].

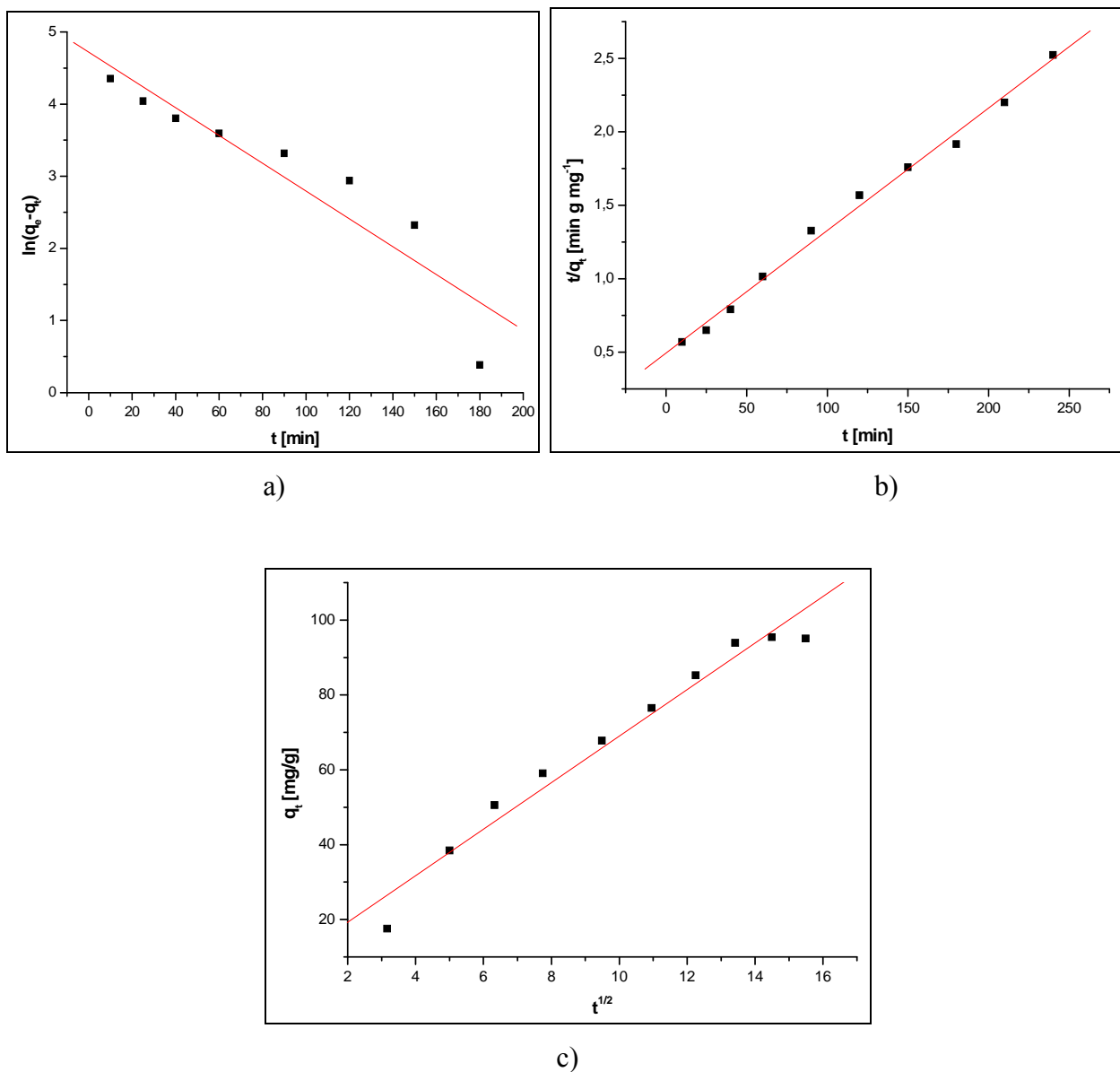
Na slici 4.67 prikazana je kinetika adsorpcije tiametoksama pomoću ugljeničnih nanocevi kao adsorbenta (UNC-P-cHNO₃).



Slika 4.67. Zavisnost adsorbovane količine tiametoksama, q_t [mg/g] od kontaktnog vremena, t [min]

Kao što se može uočiti sa slike 4.67, vrednost adsorbovane količine insekticida se sa povećanjem kontaktnog vremena povećava i nakon 210 minuta dostiže vrednost od 95,43 mg/g. S obzirom da je vrednost adsorbovane količine nakon 240 minuta približno ista, kontaktno vreme od 210 minuta može se smatrati dovoljnim za postizanje adsorpcione ravnoteže. Vrednosti adsorbovane količine tiametoksama koje su dobijene u dodatnim eksperimentima pri vrednostima kontaktnog vremena ispod i iznad opsega korišćenog u modelu još jednom potvrđuju njegovu ispravnost.

Na slici 4.68 grafički su prikazani svi kinetički modeli primenjeni za analizu dobijenih rezultata, dok se u Tabeli 4.21 nalaze vrednosti određenih kinetičkih parametara u okviru svakog modela.



Slika 4.68. Kinetički modeli adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃: a) model pseudo-prvog reda; b) model pseudo-drugog reda i c) model difuzije unutar čestica

Tabela 4.21. Kinetički model parametri adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃

| Kinetički model | Parametar | Vrednost |
|-------------------------------|--|----------------|
| Pseudo-prvi red | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,86879 |
| | k_1 [mg g ⁻¹ min ⁻¹] | -0,019 |
| | q_e [mg/g] | 112,08 |
| Pseudo-drugi red | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,99361 |
| | k_2 [g min ⁻¹ mg ⁻¹] | 0,00014 |
| | q_e [mg/g] | 119,90 |
| Model difuzije unutar čestica | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,96705 |
| | k_i [mg/(g min ^{1/2})] | 6,21 |
| | C [mg/g] | 6,82 |

Najbolje fitovanje eksperimentalnih rezultata kinetičkih ispitivanja postignuto je u okviru modela pseudo-drugog reda, pri čemu dobijena vrednost kvadrata koeficijenta korelacije iznosi 0,99361 (Tabela 4.21, slika 4.68b). Shodno rezultatima mnogih autora, model pseudo-drugog reda najčešće se koristi za opisivanje kinetike adsorpcije velikog broja organskih molekula na nemodifikovanim ili prečišćenim (modifikovanim) ugljeničnim nanocevima [138-140]. Kinetički model pseudo-drugog reda uglavnom ukazuje na proces hemisorpcije ili neku vrstu interakcije između elektrona adsorbenta i adsorbata [141]. Zbog činjenice da je vrednost koeficijenta korelacije za model difuzije unutar čestica zadovoljavajuća (0,96705), ovaj model se, takođe može primeniti za razmatranje procesa adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃. Kao što je već prethodno napomenuto, ovaj kinetički model koristi se za određivanje najsporijeg stupnja adsorpcije. Pomenuta zavisnost u slučaju adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃ je linearna, ali prava ne prolazi kroz koordinatni početak (slika 4.68c), tako da se može zaključiti da ukupna brzina adsorpcije nije određena samo unutrašnjom, već i spoljašnjom difuzijom [142-146]. Kao što se može uočiti iz Tabele 4.21, vrednost odsečka C je za slučaj adsorpcije tiametoksama relativno mala (6,82 mg/g) [139], što ukazuje da je proces adsorpcije kontrolisan uglavnom difuzijom molekula insekticida u pore uzorka UNC.

Adsorpcione izoterme

Adsorpciona izoterma predstavlja zavisnost ravnotežne koncentracije adsorbata od njegove količine vezane za adsorbent u trenutku postizanja adsorpcione ravnoteže. Drugim rečima, ona ukazuje na raspodelu molekula adsorbata između čestica adsorbenta i tečne faze. Postoje dva načina za konstrukciju adsorpcione izoterme. Prvi način podrazumeva dobijanje prethodno pomenute zavisnosti variranjem početnih koncentracija adsorbata, dok se u drugom načinu variraju mase primenjenog adsorbenta.

Prikazani rezultati kinetičkih ispitivanja pokazali su da je kontaktno vreme od 210 minuta za adsorpciju tiametoksama dovoljno za postizanje adsorpcione ravnoteže. Shodno tome, u cilju konstruisanja adsorpcione izoterme, urađeni su eksperimenti adsorpcije pri pomenutom kontaktnom vremenu i različitim masama uzorka UNC-P-cHNO₃ kao adsorbenta. Ostali parametri procesa adsorpcije u ovim eksperimentima bili su identični onima u kinetičkim ispitivanjima (početna koncentracija tiametoksama u rastvoru = 150 mg/l, pH = 9,0 i T = 25 °C).

Rezultati ispitivanja ravnotežne adsorpcije tiametoksama pomoću UNC analizirani su primenom četiri modela adsorpcione izoterme: 1) Langmuir-ov model, 2) Freundlich-ov model, 3) Temkin-ov model i 4) Dubinin-Radushkevich-ev model. Odabir modela koji najbolje opisuje adsorpciju tiametoksama izvršen je na osnovu vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije (model u okviru kojeg je postignuto najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka).

Langmuir-ov model se u linearnom obliku može prikazati sledećim izrazom [147]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} c_e \quad (4.25)$$

gde je c_e [mg/l] ravnotežna koncentracija tiametoksama u rastvoru, q_e [mg/g] ravnotežna količina adsorbovanog tiametoksama, q_{max} [mg/g] maksimalna količina adsorbovanog tiametoksama u monosloju, a K_L [l/mg] Langmuir-ova ravnotežna konstanta. Vrednosti q_{max} i K_L mogu se odrediti iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti $\frac{c_e}{q_e}$ od c_e , redom.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se primenjuje za opisivanje adsorpcije na energetski heterogenim površinama adsorbenta. U linearnom obliku se može prikazati sledećim izrazom [148]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4.26)$$

gde q_e [mg/g] i c_e [mg/l] imaju ista značenja kao u Langmuir-ovom modelu, K_F [(mg/g)(l/mg)^{1/n}] predstavlja Freundlich-ovu konstantu, a $1/n$ faktor heterogenosti. Vrednosti K_F i $1/n$ mogu se odrediti iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti $\ln q_e$ od c_e , redom. Nagib $1/n$ ima vrednosti između 0 i 1 i predstavlja meru intenziteta adsorpcije, odnosno površinske heterogenosti adsorbenta, pri čemu se sa povećanjem heterogenosti njegova vrednost približava nuli [148].

Temkin-ova adsorpciona izoterma može se prikazati sledećim izrazom [141]:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln c_e \quad (4.27)$$

gde q_e [mg/g] i c_e [mg/l] imaju uobičajena značenja, K_T [l/mg] je ravnotežna konstanta vezivanja, a B predstavlja toplotu adsorpcije. Parametri B i K_T se mogu odrediti iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti q_e od $\ln c_e$, redom.

Dubin-Radushkevich-ev model se u linearnom obliku može prikazati sledećim izrazom [149]:

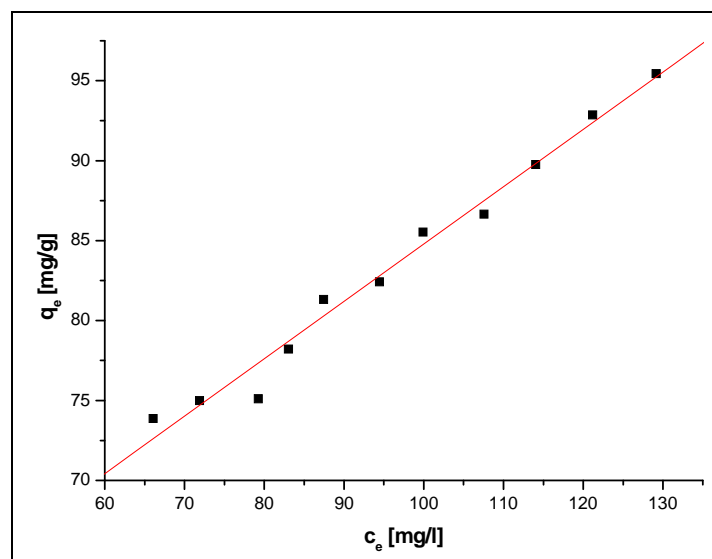
$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (4.28)$$

gde q_e [mol/g] i q_{\max} [mol/g] imaju uobičajena značenja, β [mol² kJ⁻²] je koeficijent aktivnosti, a ε predstavlja Polanyi-ev potencijal ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$). Vrednost β se koristi za izračunavanje slobodne energije adsorpcije, E [kJ/mol] koja se definiše kao promena slobodne energije neophodna za prenos 1 mola adsorbata iz rastvora do površine adsorbenta:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (4.29)$$

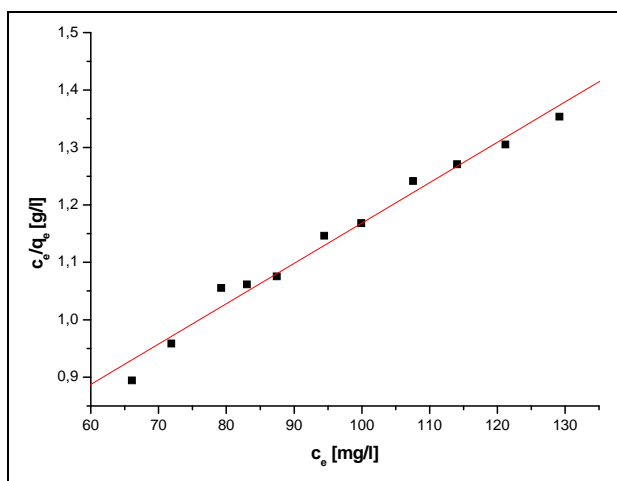
Parametri β i q_{\max} mogu se odrediti iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti $\ln q_e$ od ε^2 , redom.

Na slici 4.69 prikazana je zavisnost ravnotežne količine adsorbovanog tiametoksama, q_e [mg/g] od njegove ravnotežne koncentracije u rastvoru, c_e [mg/l].

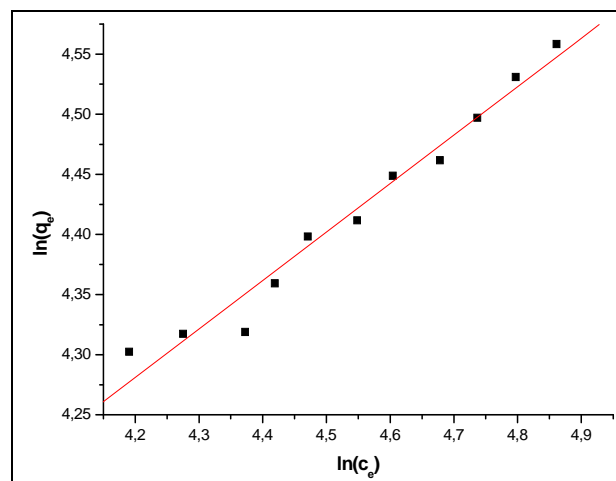


Slika 4.69. Zavisnost ravnotežne količine adsorbovanog tiametoksama, q_e [mg/g] od njegove ravnotežne koncentracije u rastvoru, c_e [mg/l]

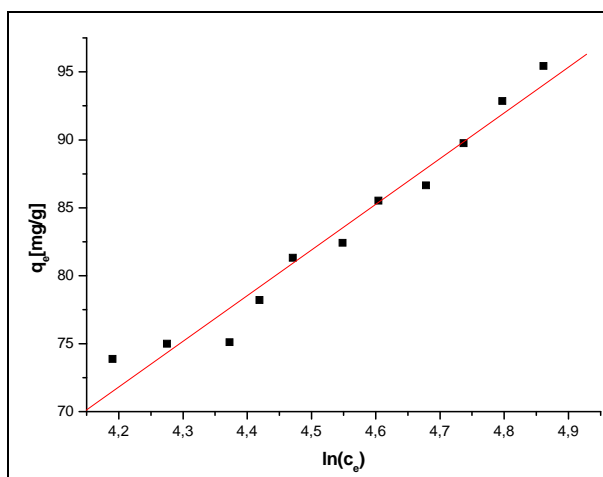
Na slici 4.70 grafički su prikazani svi modeli adsorpcione izoterme primenjeni za analizu dobijenih rezultata, dok se u Tabeli 4.22 nalaze vrednosti parametara određenih u okviru svakog modela.



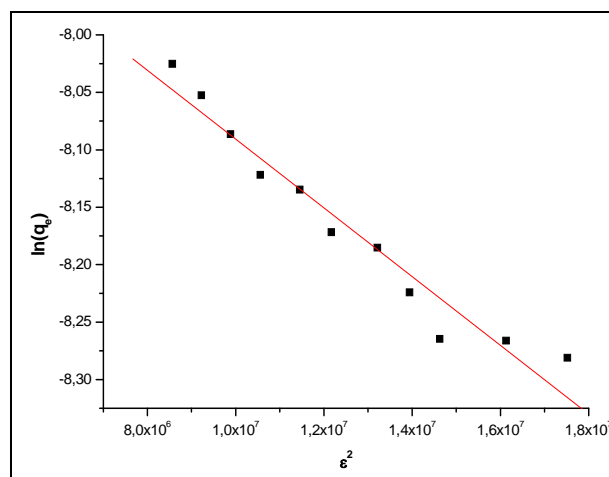
a)



b)



c)



d)

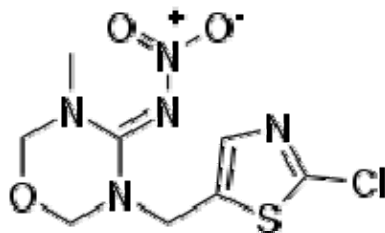
Slika 4.70. a) Langmuir-ov model; b) Freundlich-ov model; c) Temkin-ov model i d) Dubinin-Radushkevich-ev model adsorpcione izoterme za proces adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-cHNO₃

Tabela 4.22. Vrednosti parametara primenjenih modela adsorpcione izoterme za proces adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-cHNO₃

| Model adsorpcione izoterme | Parametar | Vrednost |
|-------------------------------|---|----------------|
| Langmuir-ov model | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,98158 |
| | q_{max} [mg/g] | 142,24 |
| | K_L [l/mg] | 0,0151 |
| Freundlich-ov model | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,97067 |
| | n | 2,48 |
| | K_F [(mg/g)(l/mg) ^{1/n}] | 13,31 |
| Temkin-ov model | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,96524 |
| | B | 33,63 |
| | K_T [l/mg] | 0,127 |
| Dubinin-Radushkevich-ev model | Kvadrat koeficijenta korelacije - R ² | 0,94959 |
| | q_{max} [mg/g] | 120,58 |
| | E (kJ/mol) | 4,08 |

Kao što se može uočiti iz Tabele 4.22 na osnovu vrednosti kvadrata koeficijenta korelacije (R^2), u okviru svih primenjenih modela adsorpcione izoterme postignuto je zadovoljavajuće fitovanje eksperimentalnih podataka, pri čemu se proces adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃ može najbolje opisati Langmuir-ovim modelom ($R^2 = 0,98158$). Ovaj model se koristi za razmatranje adsorpcije u monomolekulsom sloju na energetski homogenoj površini adsorbenta. Drugim rečima, svi centri adsorpcije na površini adsorbenta imaju istu energiju i afinitet prema molekulima adsorbata [141, 150]. Parametri određeni u okviru preostala tri modela takođe se mogu iskoristiti za karakterizaciju ispitivanog procesa adsorpcije. Adsorpcioni kapacitet uzorka UNC-P-ccHNO₃ izražava se i preko Freundlich-ove konstante, K_F , dok vrednost n ukazuje na stepen favorizovanja adsorpcije. U literaturi je opšte prihvaćeno da se adsorpcioni kapacitet primenjenog adsorbenta povećava sa povećanjem vrednosti K_F , dok je adsorpcija favorizovana ukoliko je n u opsegu od 2-10 [139]. U slučaju adsorpcije tiametoksama, ispitivani uzorak UNC poseduje dobre adsorpcione karakteristike ($K_F = 13,31(\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}$) i sklonost ka vezivanju molekula adsorbata ($n = 2,48$) (Tabela 4.22). Vrednost parametra slobodne energije adsorpcije, E , dobijena iz Dubinin-Radushkevich-evog modela ukazuje na vrstu adsorpcije. Naime, shodno literaturnim podacima, ukoliko je vrednost E u opsegu od 1-8 kJ/mol, molekuli adsorbata se za adsorbent vezuju fizičkom adsorpcijom, dok je za opseg E od 8-16 kJ/mol, reč o hemijskoj adsorpciji ili jonskoj izmeni [149]. Adsorpcija tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃ je praćena promenom slobodne energije od 4,08 kJ/mol (Tabela 4.22), što je u opsegu fizičke adsorpcije.

U cilju pretpostavke odgovarajućeg mehanizma adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃, neophodno je pored prethodno prikazanih rezultata kinetičkih ispitivanja i adsorpcione ravnoteže, uzeti u obzir i fizičko-hemijske osobine adsorbenta i adsorbata, njihovu strukturu, kao i procesne parametre adsorpcije. Shodno istraživanjima većine autora, interakcije između organskih molekula i ugljeničnih nanocevi mogu biti hidrofobne, elektrostatičke ili π - π interakcije, a takođe se mogu formirati i vodonične veze [151]. S obzirom da mehanizam adsorpcije zavisi od brojnih faktora, uglavnom se proces adsorpcije ne bazira samo na jednoj, već na različitim vrstama interakcija koje se odigravaju istovremeno. Kako bi se sagledale moguće interakcije između molekula tiametoksama i funkcionalizovanih UNC, neophodno je, pre svega, ukazati na neke njihove fizičko-hemijske karakteristike. Tiametoksam je polarno organsko jedinjenje iz grupe neonikotinoidea. Njegova rastvorljivost u vodi iznosi 4,1 g/l, koeficijent raspodele u sistemu oktanol-voda (K_{ow}) 0,73, a u opsegu pH vrednosti od 2,0-12,0 ne disocira (nema pK_a vrednost) [152]. Strukturna formula tiametoksama je prikazana na slici 4.71.



Slika 4.71. Strukturna formula tiametoksama

UNC primenjene u procesu adsorpcije su funkcionalizovane i shodno rezultatima FTIR analize, na njihovoj površini nalaze se $-OH$, $-C=O$ i $-COOH$ grupe. Uvođenje funkcionalnih grupa u strukturu nanocevi znatno utiče na njihove adsorpcione osobine. Površina nefunkcionalizovanih UNC je hidrofobna, a uvođenjem pomenutih kiseoničnih funkcionalnih grupa postaje više hidrofilna i pogodna za adsorpciju polarnih molekula [153-156]. Takođe, na ovaj način povećava se i disperznost UNC u vodenom rastvoru [151, 155]. Prema tome, adsorpcija polarnih organskih molekula kakav je tiametoksam je favorizovana primenom funkcionalizovanih UNC i povećava se sa povećanjem udela kiseoničnih funkcionalnih grupa. Ovo se može pripisati većem broju formiranih vodoničnih veza i π - π interakcija (elektron-donor-akceptor interakcije). Uticaj prisustva funkcionalnih grupa u strukturi UNC na njihove adsorpcione osobine potrebno je sagledati, ne samo sa aspekta hidrofobnosti/hidrofilnosti, već i njihove prostorne orijentacije, kao i orijentacije molekula adsorbata. Svojim prisustvom, funkcionalne grupe mogu organskim molekulima blokirati pristup ka površini UNC, a takođe mogu formirati i vodonične veze sa molekulima vode [155]. Na ovaj način molekuli vode postaju konkurenti organskim molekulima, ukoliko funkcionalne grupe predstavljaju centre adsorpcije. Isto tako, molekuli vode koji su povezani vodoničnim vezama sa funkcionalnim grupama, mogu formirati tro-dimenzionalni klaster i na taj način blokirati centre adsorpcije u okolini [155]. Za ispitivanje udela hidrofobnih interakcija u ukupnom mehanizmu adsorpcije, uglavnom se, pored rezultata ispitivanja adsorpcione ravnoteže, koristi i parametar hidrofobnosti, odnosno koeficijent raspodele u sistemu oktanol-voda (K_{ow}). Njegova vrednost se povećava sa povećanjem hidrofobnosti molekula. U mehanizmu ispitivanog procesa adsorpcije, hidrofobne interakcije nemaju udela jer tiametoksam ima malu vrednost K_{ow} , a hidrofobnost uzorka UNC-P-c₆HNO₃ je smanjena uvođenjem funkcionalnih grupa. Svaki atom ugljenika u strukturi UNC poseduje π elektronsku orbitalu koja je normalna na površinu cevi [157]. Stoga, organski molekuli koji sadrže π elektrone (molekuli sa C=C vezom ili aromatičnom strukturom) mogu formirati π - π veze (elektron-donor-akceptor interakcije) sa šestočlanim prstenovima UNC, što je u literaturi potvrđeno, kako eksperimentalno [158-160], tako i molekularno-dinamičkim simulacijama [161, 162]. Ukoliko se pogleda struktura tiametoksama (slika 4.71), može se zaključiti da verovatno

i u mehanizmu adsorpcije ovog insekticida dominiraju π - π interakcije. Naime, tiametoksam sadrži tiazolski prsten sa delokalizovanim π elektronima koji mu daju aromatičan karakter. Ugljenične nanocevi mogu biti i donori i akceptori elektrona, a tendencija molekula da primi ili otpusti elektrone određuje i jačinu π - π veze [155]. Uvođenjem funkcionalnih grupa u strukturu nanocevi pojačava se njihovo svojstvo primanja elektrona, odnosno postaju bolji elektron-akceptori – Lewis-ova kiselina [151, 155]. Prethodno prikazani rezultati ispitivanja procesnih parametara adsorpcije su pokazali da je adsorpcija tiametoksama favorizovana u baznoj sredini. Ukoliko se uzme u obzir i prethodna pretpostavka mogućeg mehanizma, pozitivan efekat veće pH vrednosti bi mogao da se objasni na način prikazan u nastavku. Molekul tiametoksama ne disocira u opsegu pH vrednosti od 2,0-12,0 (ispitivani interval pH je bio od 5,0-9,0). U kiseloj sredini, funkcionalne grupe UNC nisu naelektrisane i mogu formirati vodonične veze sa molekulima vode, što negativno utiče na prostornu orijentaciju i mogućnost formiranja π - π veza između tiazolskog prstena i nanocevi. Takođe, atomi azota i sumpora u sastavu tiazolskog prstena, kao i atom hlora kao supstituent, se u kiseloj sredini (sredina bogata H^+ jonima) ponašaju kao proton akceptori jer poseduju slobodne elektronske parove. Na ovaj način je pristup molekula tiametoksama centrima adsorpcije UNC (π elektroni) dodatno otežan. S druge strane, u baznoj sredini funkcionalne grupe UNC negativno su naelektrisane, a prethodno pomenuti atomi akceptori protona (N, S i Cl) su prisutni sa slobodnim elektronskim parovima, pa se na taj način povećava količina negativnog naelektrisanja oko tiazolskog prstena. Shodno tome, π - π interakcije između molekula tiametoksama i funkcionalizovanih UNC su favorizovane, pa je samim tim i veća efikasnost adsorpcije.

Pozitivan efekat funkcionalizacije primenjenih UNC na efikasnost adsorpcije može da se sagleda i sa aspekta njihovih teksturalnih karakteristika. Naime, kao što je već prethodno napomenuto u delu karakterizacije nanocevi kao adsorbenta, posledica oksidativnog tretmana cevi je njihovo otvaranje na krajevima. Uzimajući u obzir strukturu molekula (s obzirom da podatak o veličini molekula tiametoksama nije pronađen), može se pretpostaviti da je verovatnoća ulaska molekula tiametoksama u kanale nanocevi mala. Shodno tome, može se zaključiti da se proces adsorpcije uglavnom odvija na spoljašnjoj površini cevi. Prema rezultatima kinetičkih ispitivanja, proces adsorpcije tiametoksama je uglavnom kontrolisan difuzijom molekula insekticida u pore uzorka UNC. Ove pore se pretežno odnose na prostore između cevi, a njihov udeo se nakon tretmana cevi $ccHNO_3$ znatno povećava u odnosu na neprečišćen uzorak (Tabela 4.20). Na ovaj način se povećava i dostupnost centara adsorpcije na površini UNC molekulima tiametoksama.

Termodinamika adsorpcije tiametoksama iz vodenog rastvora primenom ugljeničnih nanocevi

U prethodnom delu analizirani su modeli adsorpcione izoterme za proces adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃ na temperaturi od 25 °C. U cilju dobijanja termodinamičkih parametara pomenutog procesa adsorpcije, određene su adsorpcione izoterme na dodatne dve temperature (35 °C i 45 °C), pri čemu su vrednosti ostalih parametara ostale iste.

Termodinamički parametri procesa adsorpcije su konstanta adsorpcione ravnoteže (K_0), promena standardne Gibbs-ove slobodne energije (ΔG°), promena standardne entalpije (ΔH°) i promena standardne entropije (ΔS°). Za određivanje pomenutih parametara polazi se od adsorpcionog koeficijenta raspodele (K_d) koji se definiše sledećim izrazom:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (4.30)$$

gde q_e i c_e imaju uobičajena značenja. Vrednost K_d se računa za svaki pojedinačni eksperiment u okviru određivanja adsorpcionih izotermi. Konstanta adsorpcione ravnoteže (K_0) se određuje kao odsečak linearne zavisnosti $\ln K_d$ od c_e za svaku ispitivanu temperaturu [138].

Promena standardne Gibbs-ove slobodne energije (ΔG°) se izračunava iz sledećeg izraza:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (4.31)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta (8,314 J mol⁻¹K⁻¹), a T [K] temperatura.

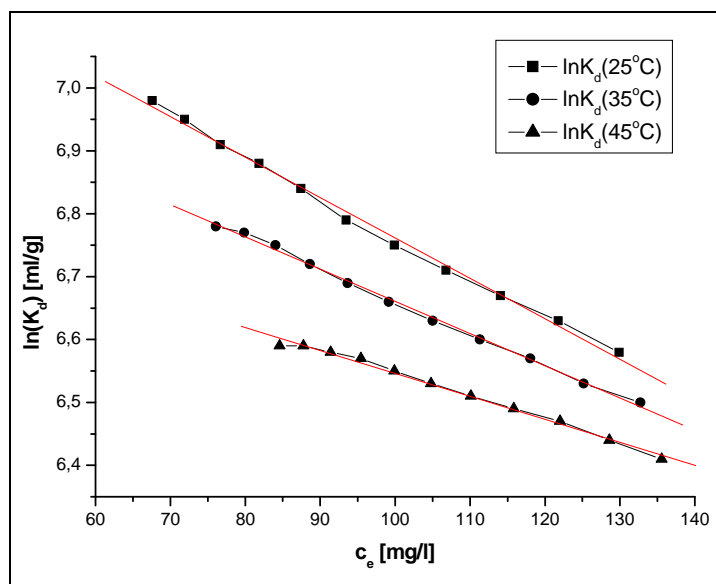
Promena standardne entalpije (ΔH°) i promena standardne entropije (ΔS°) određuju se pomoću Van't Hoff-ove jednačine:

$$RT \ln K_0 = T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ \quad (4.32)$$

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.33)$$

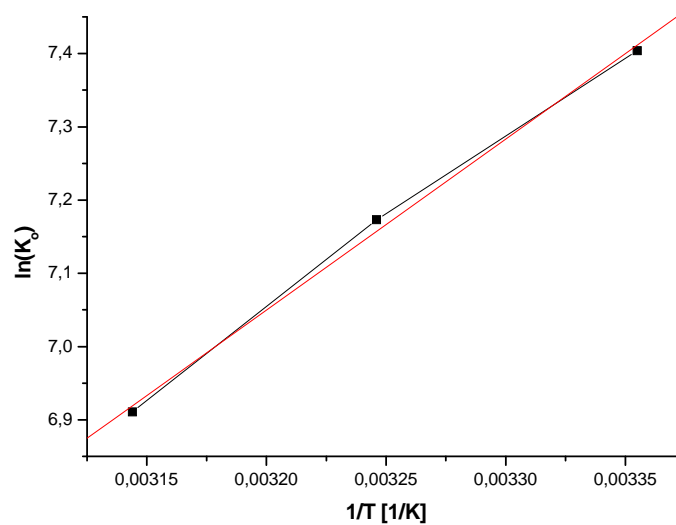
ΔH° se određuje iz nagiba, a ΔS° iz odsečka linearne zavisnosti $\ln K_0$ od $1/T$ (jednačina 4.33).

Na slici 4.72 je prikazan dijagram zavisnosti $\ln K_d$ od c_e za svaku ispitivanu temperaturu procesa adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃.



Slika 4.72. Dijagram zavisnosti $\ln K_d$ od c_e za određivanje K_0 na tri ispitivane temperature

Na slici 4.73 prikazan je dijagram zavisnosti $\ln K_0$ od $1/T$, dok se u Tabeli 4.23 nalaze vrednosti termodinamičkih parametara ispitivanog procesa adsorpcije.



Slika 4.73. Dijagram zavisnosti $\ln K_0$ od $1/T$ za određivanje parametara ΔH° i ΔS°

Tabela 4.23. Termodinamički parametri procesa adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-
ccHNO₃

| Termodinamički parametar Temperatura [K] | $\ln K_0$ | ΔG° [kJ/mol] | ΔH° [kJ/mol] | ΔS° [J/molK] |
|--|-----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 298 | 7,40 | -18,34 | -19,405 | -3,486 |
| 308 | 7,17 | -18,37 | | |
| 318 | 6,71 | -18,27 | | |

Prethodno prikazani rezultati primene frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa za određivanje uticaja parametara procesa adsorpcije tiametoksama pokazali su da temperatura, u ispitivanom opsegu, nema veliki uticaj na adsorbovanu količinu ovog insekticida. U skladu sa ovim su i dobijene vrednosti promene standardne Gibbs-ove slobodne energije (ΔG°) koje su približno iste na sve tri ispitivane temperature. Negativna vrednost ΔG° ukazuje da je proces adsorpcije tiametoksama na uzorku UNC-P-ccHNO₃ spontan, dok negativna vrednost promene standardne entalpije (ΔH°) (Tabela 4.23) označava egzotermnu prirodu procesa [138, 144]. S obzirom da je vrednost promene standardne entalpije manja od 40 kJ/mol, može se zaključiti da se tiametoksam za funkcionalizovane UNC vezuje fizičkom adsorpcijom [163, 164]. Ispitivani proces adsorpcije se karakteriše i negativnom vrednošću promene standardne entropije (ΔS°) (Tabela 4.23), što je u skladu sa činjenicom o smanjenju neuređenosti sistema na graničnoj površini adsorbat/adsorbent [144].

4.8. PRIMENA UGLJENIČNIH NANOCEVI U REAKCIJI KATALITIČKE DENITRACIJE VODENOG MODEL SISTEMA

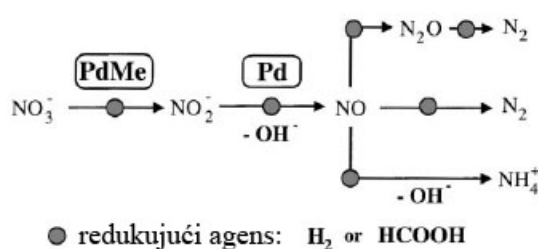
U cilju ispitivanja mogućnosti primene ugljeničnih nanocevi kao nosača katalizatora, sintetisan je katalizator na bazi Pd i Cu čije su performanse testirane u reakciji katalitičke denitracije vodenog model sistema.

4.8.1. Odabir katalizatora i načina njegove pripreme za reakciju katalitičke denitracije

U nastavku biće prikazane teorijske osnove katalitičke denitracije na osnovu kojih je izvršen odabir katalizatora i načina njegove pripreme.

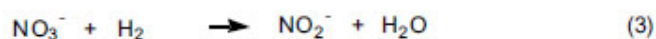
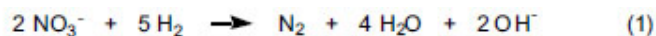
Maksimalno dozvoljena koncentracija nitrata u vodi za piće je definisana regulativom Evropske Unije i iznosi 50 ppm [165]. Katalitička denitracija je jedna od metoda koja se, pored fizičko-hemijskih i bioloških metoda, primenjuje za uklanjanje nitrata iz vode.

Katalitička denitracija (hidrogenizacija nitrata) predstavlja uporedno-uzastopnu reakciju koja se odvija uz nastanak NO kao hipotetičkog intermedijera, N₂O prisutnog u zanemarljivim koncentracijama i NO₂⁻ kao jedinog merljivog međuproizvoda (maksimalno dozvoljena koncentracija NO₂⁻ u vodi za piće iznosi 0,1 ppm [165]). Katalitičkim aktom nastaju azot, kao željeni proizvod i amonijum jon, kao neželjeni proizvod. Šema reakcionog toka uz upotrebu bimetalnog katalizatora prikazana je na slici 4.74 [166].



Slika 4.74. Šema reakcionog toka reakcije katalitičke denitracije [166]

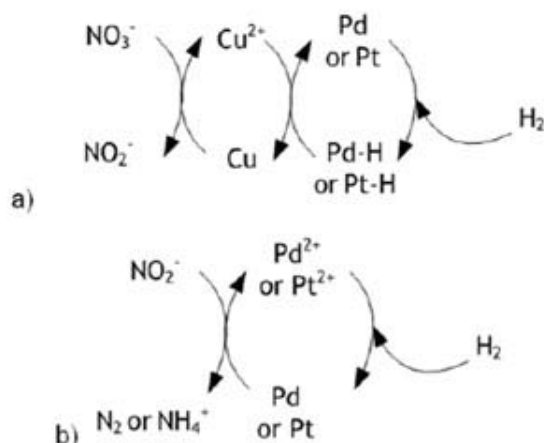
Iz prikazane šeme mogu se izdvojiti sledeće reakcije [167]:



Jedan od glavnih nedostataka reakcije katalitičke denitracije je nastanak amonijum jona, kao neželjenog proizvoda (maksimalno dozvoljena koncentracija NH_4^+ u vodi za piće iznosi 0,5 ppm [165]). Nastanak ovog jona favorizovan je porastom pH vrednosti u sistemu kao posledica oslobađanja stehiometrijske količine OH^- jona (slika 4.74). Iz ovih razloga je neophodna regulacija pH nivoa koja se postiže upotrebom kiselina, pufera ili CO_2 [168].

Vorlop i Tacke [169] su 1989. godine prvi objavili rad o uspešnom katalitičkom uklanjanju nitrata iz vode. U svom radu naglasili su da je za odvijanje katalitičkog akta neophodno prisustvo bimetalnih entiteta aktivne katalitičke komponente na nosaču, pri čemu se bimetalni sistem sastoji od plemenitog (Pd ili Pt) i prelaznog metala (Cu, Ni, Fe, Sn, In ili Ag). Prisustvo prelaznog metala omogućava konverziju nitrata u nitrite. Danas su u literaturi prisutni brojni radovi autora koji su u reakciji katalitičke denitracije testirali razne kombinacije plemeniti metal – prelazni metal sa ciljem pronalazjenja optimalne kombinacije, odnosno sastava katalizatora koji poseduje veliku aktivnost, a u isto vreme i selektivnost prema azotu [170-175].

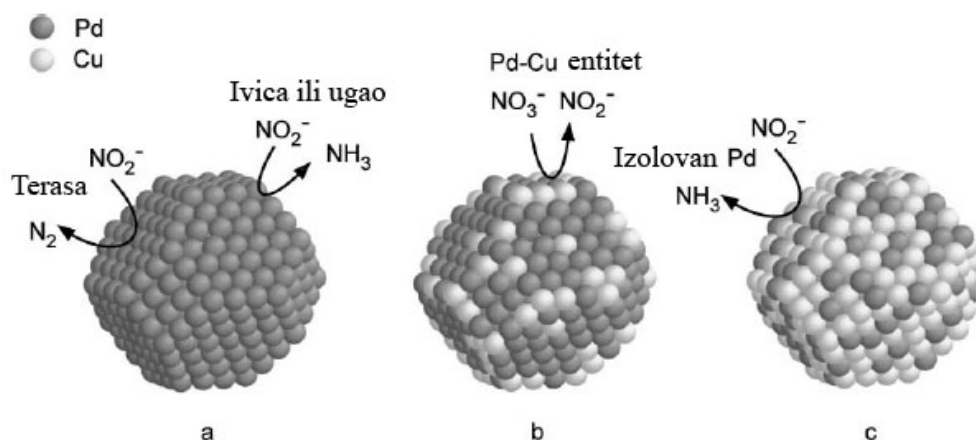
Mehanizam katalitičke denitracije je predložen od strane mnogih autora, ali je opšte prihvaćen mehanizam redukcije nitrata predložio Epron sa saradnicima [176], a mehanizam narednog koraka redukcije nitrita Barrabés sa saradnicima [177]. Naime, shodno rezultatima ovih autora, prisustvo prelaznog metala u katalizatoru omogućava konverziju nitrata u nitrite, dok se na plemenitom metalu hemisorbuje H_2 . Osim što se karakteriše visokim potencijalom hemisorpcije vodonika, plemeniti metal poseduje i naglašen efekat spill-over-a, tj. *prelivanja* vodonika sa datog metala na prelazni metal. Ovo omogućava *regeneraciju* jona prelaznog metala (prelaz u niže oksidaciono stanje), dok njegov prelaz u više oksidaciono stanje omogućava konverziju nitrata u nitrite. Prema tome, plemeniti metal nije aktivan u prvom stepenu reakcije, u redukciji nitrata, već omogućava dalju konverziju nitrita do azota. Šema opšte prihvaćenog mehanizma za redukciju nitrata i nitrita je prikazana na slici 4.75.



Slika 4.75. Šema opšte prihvaćenog mehanizma za redukciju nitrata [176] i nitrita [177]

Shodno prethodno prikazanom mehanizmu, većina autora slaže se u činjenici da je za reakciju katalitičke denitracije najbolje da plemeniti i prelazni metal u sastavu katalizatora budu u kontaktu, umesto u formi legure. Ovo se postiže odabirom odgovarajućih uslova pred-tretmana sintetisanog katalizatora, odnosno odgovarajućih uslova njegove kalcinacije i redukcije. Prema rezultatima većine autora, povećanje temperature kalcinacije i/ili redukcije, bez obzira na vrstu aktivne faze i nosača katalizatora, uglavnom uzrokuje smanjenje njegove aktivnosti i/ili selektivnosti [168].

Performanse katalizatora za redukciju nitrata u mnogome zavise od relativnog odnosa plemenitog i prelaznog metala. Problem selektivnosti može se kontrolisati doziranjem udela prelaznog metala. Na slici 4.76 prikazani su modeli čestica aktivne faze katalizatora različitog sastava, odnosno udela plemenitog (Pd) i prelaznog (Cu) metala, koje shodno tome i ispoljavaju razlike u aktivnosti i selektivnosti [178].



Slika 4.76. Modeli Pd i Pd-Cu katalitičkih čestica: a) 5 mas% Pd; b) 5 mas% Pd – 0,6 mas% Cu; c) 5 mas% Pd – 3 mas% Cu [178]

Kao što se može uočiti sa slike 4.76, ivice i uglovi monometalne Pd čestice predstavljaju centre hidrogenacije nitrita u amonijak, za razliku od centara na terasama koji favorizuju nastanak N_2 (slika 4.76a). Dodatkom optimalne količine prelaznog metala (Cu) omogućava se izvođenje željene reakcije, odnosno prelaz nitrata u nitrite na bimetalnim entitetima (slika 4.76b). S druge strane, u slučaju nedovoljne količine Pd, odnosno velikog udela Cu u katalitičkoj čestici, većina atoma Pd je izolovana usled efekta ansambla i na njima je favorizovana neželjena konverzija nitrita u amonijak (slika 4.76c) [178]. Prema tome, u datim slučajevima radi se o strukturno osetljivim reakcijama, pa se može očekivati da će selektivnost katalizatora veoma zavistiti od veličine klastera njegove aktivne faze.

Aktivnost i selektivnost katalizatora u reakciji denitracije, pored prethodno pomenutih faktora, zavise i od vrste primenjenog nosača. Tokom poslednjih 20 godina proučavan je uticaj mnogih nosača, kao što su Al_2O_3 [179, 180], TiO_2 [181, 182], CeO_2 [183, 184], SnO_2 [185, 186], SiO_2 [187], aktivni ugalj [173, 178], itd., dok se poslednjih nekoliko godina posebna pažnja posvećuje ugljeničnim nanocevima [188, 189]. U poređenju sa aktivnim ugljem koji se, od ugljeničnih materijala, najčešće koristi kao nosač katalizatora, ugljenične nanocevi izdvajaju se zahvaljujući svojoj specifičnoj morfologiji, stepenu čistoće, ulozi strukturnih defekata, prisustvu funkcionalnih grupa, itd. [190]. U reakcijama u tečnoj fazi je od izuzetnog značaja i izražena mezoporoznost UNC, što za posledicu ima laku dostupnost nitratnih jona aktivnim centrima katalizatora. Na ovaj način smanjuju se difuziona ograničenja karakteristična za porozne materijale, a naročito one sa većim udelom mikropora. Ugljenične nanocevi spadaju u inertne nosače, tako da pred-tretman sintetisanog katalizatora u mnogome utiče na postignutu interakciju između metalnog prekursora i cevi, što dalje diktira aktivnost i selektivnost primenjenog katalizatora [190]. Neprečišćene UNC sintetisane katalitičkim postupkom ne poseduju funkcionalne grupe, tako da su mesta vezivanja metalnih čestica za njih uglavnom strukturni defekti [191]. S druge strane, neke studije su pokazale da se oksidativnim tretmanom nanocevi povećava disperznost metalne faze u slučaju monometalnih katalizatora [188, 190]. Međutim, u slučaju bimetalnog katalizatora sa UNC kao nosačem za reakciju katalitičke denitracije, podaci, do danas prisutni u literaturi, ukazuju da funkcionalne grupe u strukturi nanocevi imaju negativan uticaj na performanse primenjenog katalizatora [189, 192]. Naime, kao što je već prethodno napomenuto, za reakciju katalitičke denitracije najbolje je da plemeniti i prelazni metal u sastavu katalizatora budu u kontaktu, umesto u formi legure. Ukoliko su u strukturi UNC prisutne funkcionalne grupe, čestice metalnih prekursora se za njih vezuju i na taj način interakcija, odnosno kontakt između metalnih prekursora postaje otežan. Ovo za posledicu ima smanjenu aktivnost i selektivnost ovako pripremljenog katalizatora [193, 194]. Uklanjanje

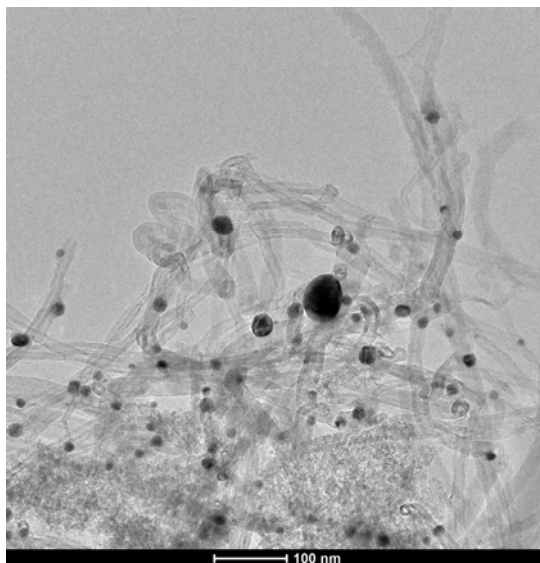
funkcionalnih grupa iz strukture UNC takođe je opravdano i sa aspekta moguće adsorpcije nitratnih jona. Nitratni joni vezuju se za UNC elektrostatičkim interakcijama, tako da je adsorpcija favorizovana u slučaju prisustva kiseoničnih, a naročito amino-funkcionalnih grupa na površini nanocevi [195]. Prema tome, u cilju sprečavanja moguće adsorpcije i uklanjanja nitratnih jona isključivo katalitičkim putem, neophodna je primena UNC čija je površina elektroneutralna.

Shodno prethodno prikazanim literaturnim podacima, za reakciju katalitičke denitracije vodenog modelnog sistema izabran je bimetalni katalizator na bazi Pd i Cu, pri čemu je udeo pomenutih metala (nominalnih 2 mas% Pd i 1 mas% Cu) odabran u cilju što bolje kontrole selektivnosti. Primenjene ugljenične nanocevi, prethodno prečišćene u ccHNO_3 , pre sinteze katalizatora tretirane su u struji N_2 na 700°C radi uklanjanja funkcionalnih grupa. Vodeni rastvori metalnih prekursora, na ovako pripremljen nosač, dodati su istovremeno, a dobijena suspenzija je tretirana ultrazvukom tokom 3h u cilju što bolje homogenizacije i postizanja stabilnosti. Izbor uslova pred-tretmana sintetisanog katalizatora (kalcinacija u struji N_2 na temperaturi od 200°C i redukcija (aktivacija) *ex situ* u struji H_2 na temperaturi od 100°C) bio je određen mogućnošću postizanja optimalne disperznosti, odnosno raspodele metalnih čestica na površini nosača – Pd i Cu su u neposrednom kontaktu, umesto u formi legure [196]. Dobijeni katalizator obeležen je kao Pd-Cu/UNC.

4.8.2. Karakterizacija Pd-Cu katalizatora sa ugljeničnim nanocevima kao nosačem

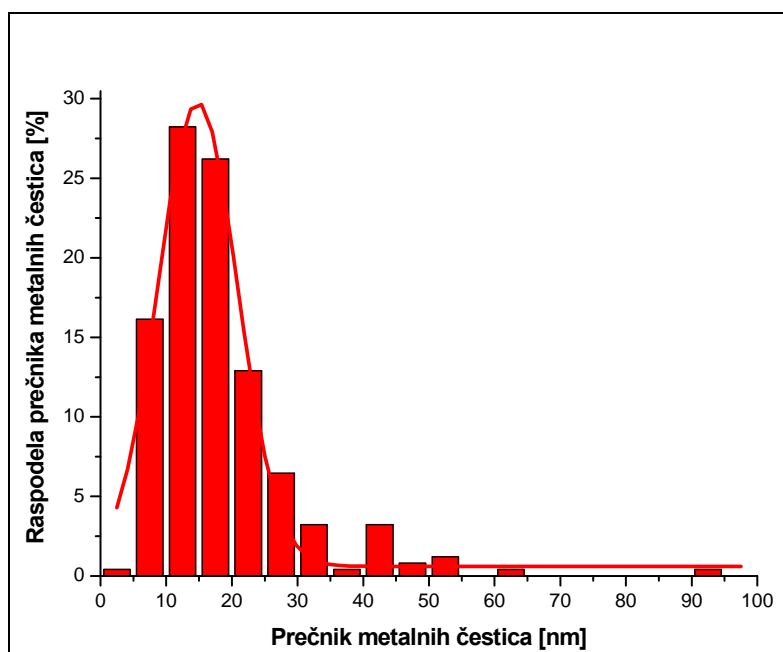
TEM karakterizacija

U cilju dobijanja raspodele veličina metalnih čestica, Pd-Cu katalizator sa ugljeničnim nanocevima kao nosačem karakterisan je metodom transmisione elektronske mikroskopije. Na slici 4.77 prikazan je TEM snimak sintetisanog katalizatora Pd-Cu/UNC.



Slika 4.77. TEM snimak Pd-Cu/UNC katalizatora

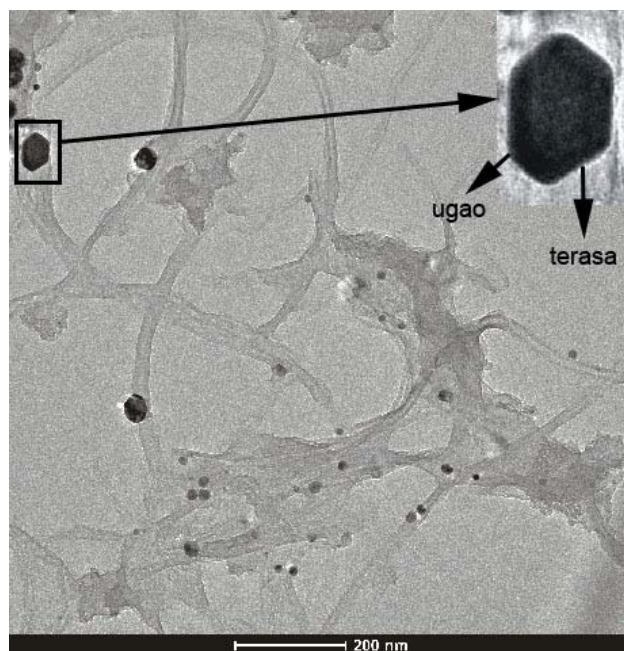
Kao što se može uočiti sa slike 4.77, metalne nanočestice aktivne faze uniformno su raspoređene po spoljašnjoj površini ugljeničnih nanocevi, pri čemu prisustvo pojedinačnih čestica van nosača nije zapaženo. Raspodela veličina metalnih čestica određena je TEM analizom na osnovu izmerenog prečnika 250 nanočestica i prikazana je na slici 4.78.



Slika 4.78. Raspodela prečnika metalnih nanočestica Pd-Cu/UNC katalizatora

Najveći udeo nanočestica (90%) ima prečnik u opsegu od 5-30 nm, a srednja vrednost prečnika iznosi 18 nm. TEM analizom utvrđeno je i prisustvo malog broja metalnih čestica čiji se

prečnik kreće i do 95 nm. Metalne čestice većeg prečnika specifičnog su oblika sa jasno vidljivim uglovima i terasama (slika 4.79).



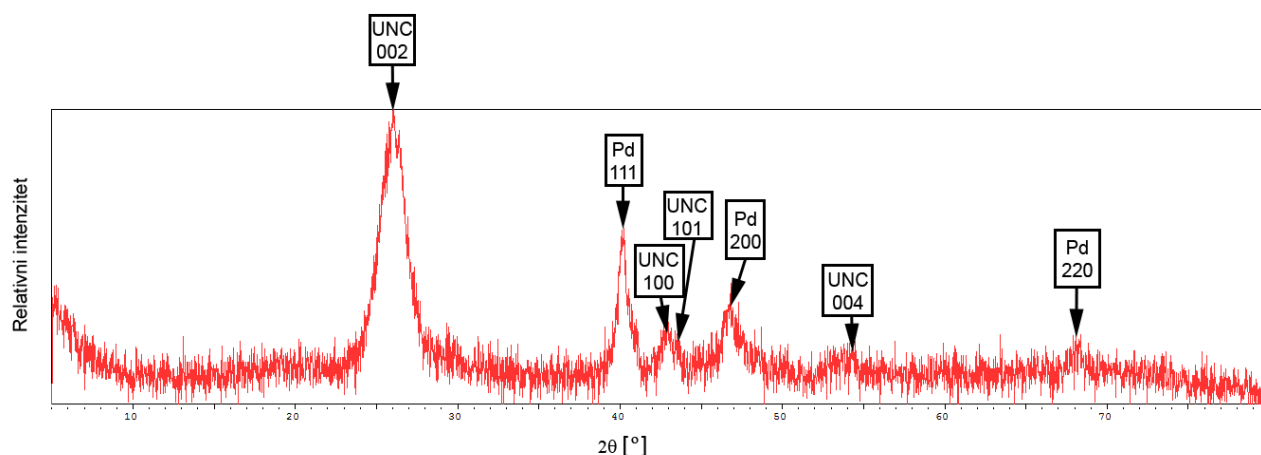
Slika 4.79. TEM snimak Pd-Cu/UNC katalizatora sa prikazom pojedinačne metalne čestice pri većem uvećanju

Prema rezultatima Barrabés-a i saradnika [177], variranje udela Pd i Cu nanešenih na različite vrste aktivnog uglja nema nikakav uticaj na veličinu formiranih metalnih čestica. S druge strane, Matatov-Meytal i Sheintuch [197] pokazali su da se povećanjem Cu/Pd atomskog odnosa povećava i prečnik metalnih čestica na aktivnom uglju. Ipak, shodno rezultatima većine autora, veličina formiranih bimetalnih nanočestica zavisi od temperature kalcinacije i redukcije katalizatora, pri čemu povišenje temperature prouzrokuje i povećanje veličine kristalita [196]. Gurrath i saradnici [198] zaključili su da se povećanjem temperature redukcije katalizatora na bazi Pd smanjuje njegova disperznost, što se pripisuje povećanju veličine metalnih čestica usled njihove migracije, a potom i sinterovanja. Takođe, povećanje veličine nanočestica može biti favorizovano i termičkom dekompozicijom kiseoničnih funkcionalnih grupa prisutnih na površini nosača. Naime, razgradnjom ovih grupa, metalne čestice manjeg prečnika (ili neredukovane čestice metalnog prekursora) postaju mobilne na površini nosača i aglomerišu u veće [199, 200]. U slučaju ispitivanog Pd-Cu/UNC katalizatora, može se pretpostaviti sličan mehanizam. Uklanjanjem kiseoničnih funkcionalnih grupa iz strukture UNC, na mestima njihovog vezivanja ostaju defekti strukture koji predstavljaju potencijalne centre adsorpcije čestica metalnih prekursora. S obzirom da je temperatura kalcinacije

Pd-Cu/UNC katalizatora bila za 100 °C viša u odnosu na temperaturu redukcije, može se pretpostaviti da je do formiranja većih čestica došlo već tokom ove faze prethodnog tretmana katalizatora.

XRD karakterizacija

Na slici 4.80 je prikazan XRD difraktogram Pd-Cu/UNC katalizatora.



Slika 4.80. XRD difraktogram Pd-Cu/UNC katalizatora

Kao što se može uočiti sa slike 4.80, prikazani difraktogram se karakteriše pikovima koji su specifični za UNC - grafitni pik 002 pri 2Θ od 26° i pikovi koji se javljaju kao posledica specifične strukture grafenske ploče - strukture pčelinjeg saća sa Miller-ovim indeksima (100), (101) i (004), pri vrednostima 2Θ od 43° , $44,8^\circ$ i $54,2^\circ$, redom [59]. Srednje rastojanje između grafenskih ploča unutar nanocevi, d_{002} , izračunato pomoću Bragg-ove jednačine, iznosi 0,342 nm. Na prikazanom difraktogramu mogu se uočiti i pikovi karakteristični za Pd metalnu fazu, pri vrednostima 2Θ od $40,2^\circ$, $46,8^\circ$ i $68,1^\circ$ koji odgovaraju kristalografskim ravnima sa Miller-ovim indeksima (111), (200) i (220), redom. Rastojanje između kristalografskih ravni Pd, izračunato na osnovu položaja najintenzivnijeg pika 111, iznosi 0,224 nm. Srednja vrednost veličine kristalita Pd, određena pomoću Scherrer-ove jednačine na osnovu širine pika 111 na polovini njegove visine [30], iznosi 15 nm, što je u saglasnosti sa prethodno prikazanom raspodelom prečnika metalnih nanočestica koja je određena TEM analizom. Prisustvo Cu, kao druge metalne faze, na datom difraktogramu nije zabeleženo, što je verovatno posledica njegovog malog udela u sastavu katalizatora. Takođe, nisu uočeni ni XRD signali koji se mogu pripisati nekom obliku Pd-Cu legure. Formiranje Pd-Cu legure

u katalizatoru sa Al_2O_3 kao nosačem nastaje kao posledica njegove redukcije na temperaturama iznad $500\text{ }^\circ\text{C}$ [201], dok se pomenuta legura na aktivnom uglju formira tokom pred-tretmana katalizatora (kalcinacija i redukcija) na $400\text{ }^\circ\text{C}$ [196]. Odabrane temperature pred-tretmana ispitivanog Pd-Cu/UNC katalizatora bile su znatno niže u odnosu na prethodno spomenute, tako da se može pretpostaviti da se formirane metalne nanočestice katalizatora sastoje od čistog Pd i/ili kombinacije Pd i Cu, ali ne u formi legure.

Aktivnost i selektivnost Pd-Cu/UNC katalizatora u reakciji denitracije vodenog model sistema

Aktivnost Pd-Cu/UNC katalizatora u reakciji denitracije vodenog model sistema izražena je kao preostali sadržaj nitrarnog jona [ppm] u sistemu u funkciji vremena trajanja reakcije. Step konverzije nitrarnog jona izračunat je na osnovu sledećeg izraza:

$$X(\text{NO}_3^-) = \frac{n(\text{NO}_3^-)}{n_i(\text{NO}_3^-)} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (4.34)$$

gde je $n_i(\text{NO}_3^-)$ početna količina nitrarnog jona [mmol] prisutna u sistemu (na početku reakcije), a $n(\text{NO}_3^-)$ količina nitrarnog jona [mmol] prisutna u sistemu nakon 240 min trajanja reakcije denitracije (na kraju reakcije).

Selektivnost ispitivanog katalizatora predstavljena je kroz finalnu količinu [mmol] u sistemu nastalog azota, kao željenog proizvoda, nakon 240 min trajanja reakcije denitracije, uz pretpostavku da tokom reakcije nije došlo do adsorpcije nitrarnog jona. Takođe, određene su i selektivnosti katalizatora prema nitritnom jonu, kao međuproizvodu, i amonijum jonu, kao neželjenom proizvodu na kraju reakcije denitracije. Pomenute selektivnosti izračunate su na osnovu sledećih izraza:

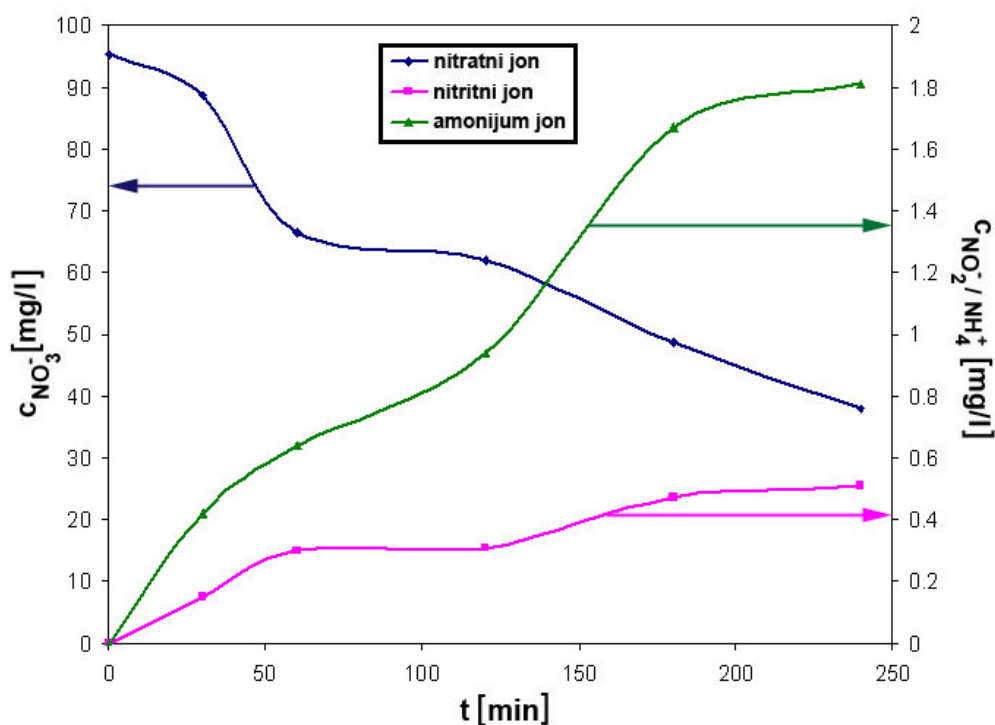
$$S(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n_i(\text{NO}_3^-) - n(\text{NO}_3^-)} \quad (4.35)$$

$$S(\text{NO}_2^-) = \frac{n(\text{NO}_2^-)}{n_i(\text{NO}_3^-) - n(\text{NO}_3^-)} \quad (4.36)$$

$$S(\text{NH}_4^+) = \frac{n(\text{NH}_4^+)}{n_i(\text{NO}_3^-) - n(\text{NO}_3^-)} \quad (4.37)$$

gde $n_i(NO_3^-)$ [mmol] i $n(NO_2^-)$ [mmol] imaju ista značenja kao u jednačini 4.34, dok su $n(N_2)$ [mmol], $n(NO_2^-)$ [mmol] i $n(NH_4^+)$ [mmol] količine azota, nitritnog i amonijum jona prisutne u sistemu nakon 240 min trajanja reakcije denitracije, redom. Količina nastalog azota određena je na osnovu izreagovale količine nitratnog jona, uzimajući u obzir količine nastalog nitritnog i amonijum jona, kao i odgovarajući stehiometrijski odnos (jednačine 1, 3 i 5 izdvojene iz šeme sa slike 4.74).

Zavisnost koncentracije nitratnog, nitritnog i amonijum jona u vodenom model sistemu u funkciji vremena trajanja reakcije je prikazana na slici 4.81.



Slika 4.81. Zavisnost koncentracije jona prisutnih u vodenom model sistemu u funkciji vremena trajanja reakcije denitracije

Primenom ispitivanog Pd-Cu/UNC katalizatora u reakciji katalitičke denitracije postignut je stepen konverzije nitratnog jona u iznosu od 60% nakon 240 min trajanja reakcije, pri čemu je koncentracija ovog jona u vodenom model sistemu svedena na zadovoljavajući nivo definisan regulativom Evropske Unije (<50 ppm) [165]. Selektivnost katalizatora prema azotu, kao željenom proizvodu, iznosila je 0,8788 (87,88%), dok je prema nitritnom i amonijum jonu bila 0,012 (1,2%) i 0,109 (10,9%), redom. S obzirom da su koncentracije nitritnog i amonijum jona u sistemu na kraju reakcije iznosile 0,51 ppm i 1,81 ppm, redom, može se zaključiti da, u slučaju ovih proizvoda, nisu zadovoljene prethodno pomenute regulative o njihovoj maksimalno dozvoljenoj koncentraciji u

vodi za piće. Ostvaren stepen konverzije nitratnog jona od 60% ukazuje na prisustvo bimetalnih Pd-Cu nanočestica odgovarajućeg sastava, iako prisustvo Cu nije detektovano XRD metodom. Selektivnost Pd-Cu/UNC katalizatora prema amonijum jonu mnogo je veća u odnosu na njegovu selektivnost prema nitritnom jonu. S obzirom da je udeo Cu u sastavu aktivne faze katalizatora relativno mali (katalizator sintetisan u cilju dobijanja nominalnih 1 mas%), može se pretpostaviti da nije došlo do formiranja katalitičkih čestica obogaćenih Cu sa izolovanim Pd centrima na kojima je favorizovana neželjena konverzija nitritnog u amonijum jon. Prisustvo amonijum jona može biti posledica postojanja pojedinačnih sitnih čestica Pd na čijim ivicama, konverzijom nastalog nitritnog jona, nastaje amonijum jon, kao neželjeni proizvod [178]. Uzimajući u obzir prethodno pretpostavljeni mehanizam, može se zaključiti da katalitička denitracija spada u grupu strukturno osetljivih reakcija, s obzirom da su određene reakcije favorizovane na grupama atoma koji se nalaze u određenom položaju u metalnoj čestici (geometrijski efekat) [8]. Željena reakcija stvaranja N_2 je favorizovana na terasama, dok se neželjena reakcija nastanka amonijum jona odigrava na ivicama metalnih čestica Pd, pa se shodno ovome može govoriti o strukturnoj selektivnosti ispitivanog katalizatora. Selektivnost prema željenom, odnosno neželjenom proizvodu, je samim tim u funkciji veličine metalnih čestica. Smanjenjem veličine čestica smanjuje se i udeo atoma na terasama i na taj način favorizuje nastanak neželjenog amonijum jona. U skladu sa tim, postizanje zadovoljavajuće disperznosti Pd-Cu/UNC katalizatora za reakciju denitracije podrazumeva formiranje metalnih čestica optimalne veličine, naročito onih na kojima se odigravaju i neželjene reakcije, kako bi se ostvario odgovarajući balans između aktivnosti i selektivnosti primenjenog katalizatora.

Aktivnost i selektivnost katalizatora u reakciji denitracije u mnogome zavise i od prirode upotrebljenog nosača. Ugljenične nanocevi koje ne poseduju kiseonične funkcionalne grupe na svojoj površini mogu vezati čestice metalnih prekursora samo na mestima defekata strukture. U sličaju funkcionalizovanih UNC, kiseonične funkcionalne grupe predstavljaju centre adsorpcije, povećavajući na taj način interakciju između nosača i metalnih prekursora, pa samim tim i disperznost katalizatora [192]. Međutim, za reakciju katalitičke denitracije je, pored interakcije sa nosačem, važna i interakcija između plemenitog i prelaznog metala (odnosno njihovih prekursora), kako bi, nakon sinteze katalizatora, metali bili u kontaktu, ali ne u formi legure. Vezivanjem čestica metalnih prekursora za funkcionalne grupe UNC, kontakt između metalnih prekursora postaje otežan. S druge strane, nakon uklanjanja ovih grupa iz strukture UNC, na mestima njihovog vezivanja ostaju defekti strukture, kao potencijalni centri adsorpcije čestica metalnih prekursora, čime se ostvaruje i njihov bolji međusobni kontakt [192]. Stoga su za pripremu ispitivanog Pd-Cu/UNC katalizatora korišćene funkcionalizovane UNC kojima su pre sinteze katalizatora

uklonjene funkcionalne grupe. S obzirom da je, shodno rezultatima TEM analize, na površini UNC prisutan i manji broj metalnih čestica većeg prečnika, može se pretpostaviti da je njihov nastanak potpomognut i prisustvom velikog broja defekata strukture UNC na malom međusobnom rastojanju. Čestice metalnih prekursora vezane za njih su, prema tome, postale podložnije aglomeraciji, bez obzira što su temperature kalcinacije i redukcije katalizatora bile relativno niske.

4.9. LITERATURA

1. B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Catal. Today* 102 (2005) 23.
2. J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 567.
3. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas, *Carbon* 34 (1996) 1249.
4. P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin, Q. Hong, K. R. Tsai, *Carbon* 35 (1997) 1495.
5. M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, G. G. Kuvshinov, L. M. Plyasova, *J. Catal.* 187 (1999) 77.
6. K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chowalla, W. I. Milne, *Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibres*, H. S. Nalwa (editor): *Encyclopedia of Nanoscience and Technology*, vol. 1, 2004.
7. F. Ding, A. Rosén, K. K. Bolton, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 2775.
8. G. Bošković, *Heterogena kataliza u teoriji i praksi*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad 2007.
9. S. Chai, S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 1656.
10. F. Ding, A. Rosén, E. E. B. Campbell, L. K. L. Falk, K. Bolton, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7666.
11. A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J. F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L. P. Biro, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B. Nagy, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 11.
12. S. Ratkovic, Dj. Vujicic, E. Kiss, G. Boskovic, O. Geszti, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 398.
13. C. J. Lee, J. H. Park, J. Park, *Chem. Phys. Lett.* 323 (2000) 560.
14. C. Pan, Y. Liu, F. Cao, J. Wang, Y. Ren, *Micron* 35 (2004) 461.
15. J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles, *J. Catal.* 169 (1997) 240.
16. M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendol, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 202.
17. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 2004.
18. E. Kiš, G. Lomić, R. Marinković-Nedučin, G. Bošković, T. Vulić, *Eksperimentalna kataliza*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2009.
19. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

20. A.-C. Dupuis, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 929.
21. M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.* 215 (2003) 305.
22. C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Surf. Sci.* 492 (2001) 195.
23. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 245.
24. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 107 (1996) 159.
25. I. Willems, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 317 (2000) 71.
26. M. Corrias, B. Caussat, A. Ayrat, J. Durand, Y. Kihn, P. Kalck, P. Serp, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4475.
27. C.-T. Hsieh, Y.-T. Lin, J.-Y. Lin, J.-L. Wei, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 702.
28. J. Fu, Y. Huang, Y. Pan, Y. Zhu, X. Huang, X. Tang, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4130.
29. Z. Sadeghian, *Nanotechnology* 19 (2008) 245612.
30. D. Jiménez, X. Cartoixa, E. Miranda, J. Suñé, F. A. Chaves, S. Roche, *Nanotechnology* 18 (2007) 125201.
31. I. Stamatina, A. Morozan, A. Dumitru, V. Ciupina, G. Prodan, J. Niewolski, H. Figiel, *Physica B* 37 (2007) 44.
32. Y. Li, X. Zhang, J. Luo, W. Huang, J. Cheng, Z. Luo, T. Li, F. Liu, G. Xu, X. Ke, L. Li, H. J. Geise, *Nanotechnology* 15 (2004) 1645.
33. V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, *Carbon* 33 (1995) 1727.
34. N. Zhao, C. He, J. Li, Z. Jiang, Y. Li, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 2204.
35. J. Liu, A. T. Harris, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 1511.
36. R. B. Mathur, S. Seth, Ch. Lal, R. Rao, B. P. Singh, T. L. Dhama, A. M. Rao, *Carbon* 45 (2007) 132.
37. S. H. Tan, J. C. Goak, S. C. Hong, N. Lee, *Carbon* 46 (2008) 245.
38. C. Xu, J. Zhu, *Nanotechnology* 15 (2004) 1671.
39. I. Bustero, A. García, I. Obieta, R. Muñoz, I. Rincón, A. Arceche, *Microchim. Acta* 152 (2006) 239.
40. H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13838.
41. N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Kónya, J. B. Nagy, *J. Mol. Catal. A* 181 (2002) 57.
42. G. Boskovic, J. S. M. Zadeh, K. J. Smith, *Catal. Lett.* 39 (1996) 163.
43. R. T. K. Baker, *Carbon* 27 (1989) 315.

44. J. F. Colomer, J. F. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, et al., *Chem. Commun.* 14 (1999) 1343.
45. Y. J. Yoon, J. C. Bae, H. K. Baik, S. J. Cho, S-J. Lee, K. M. Song, et al., *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 109.
46. A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, G. Chen, P. C. Eklund, *Nano Lett.* 2 (2002) 525.
47. Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 155.
48. K. Hernadi, Z. Kónya, A. Siska, J. Kiss, A. Oszkó, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 536.
49. E. Dervishi, Z. Li, F. Watanabe, Y. Xu, V. Saini, A. R. Biris, A. S. Biris, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 3004.
50. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, *Science* 290 (2000) 1331.
51. K. M. Liewa, C. H. Wong, M. J. Tan, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 1901.
52. Q. H. Yang, S. Bai, T. Fournier, F. Li, G. Wang, H. M. Cheng, J. B. Bai, *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 274.
53. M. L. Terranova, S. Orlanducci, E. Fazi, V. Sessa, S. Piccirillo, M. Rossi, D. Manno, A. Serra, *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 86.
54. C. Zhu, Z. Xie, K. Guo, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 180.
55. S. Klaus, *Carbon* 33 (1995) 915.
56. Y. Ning, X. Zhang, Y. Wang, Y. Sun, L. Shen, X. Yang, G. V. Tendeloo, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 555.
57. K. Mukhopadhyay, G. N. Mathur, *Int. J. Nanosci.* 2 (2003) 153.
58. M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvshinov, *J. Catal.* 201 (2001) 183.
59. T. Belin, F. Epron, *Mater. Sci. Eng. B* 119 (2005) 105.
60. L. S. K. Pang, J. D. Saxby, S. P. Chatfield, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 6941.
61. S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, M. Lanza, C. Milone, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 593.
62. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier, *Carbon* 49 (2011) 2581.
63. C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.* 1 (1998) 229.
64. G. Boskovic, S. Ratkovic, E. Kiss, O. Getzi, *Bul. Mat. Sci.* 36 (2013) 1.
65. W. Qian, T. Liu, Z. Wang, H. Yu, Z. Li, F. Wei, G. Luo, *Carbon* 41 (2003) 2487.

66. G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M.J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* 279 (2005) 89.
67. Q-H. Yang, P-X. Hou, S. Bai, M-Z. Wang, H-M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 18.
68. D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M. Meier, J. Selegue, *Nano Lett.* 2 (2002) 615.
69. G. S. B. McKee, K. S. Vecchio, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1179.
70. J. Gallego, C. Batiot-Dupeyat, F. Mondragon, *J. Therm. Anal. Calorim.* 114 (2013) 597.
71. Y. C. Chou, T. F. Hsieh, Y. C. Hsieh, C. P. Lin, C. M. Shu, *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 (2010) 641.
72. E. Illekova, K. Csomorova, *J. Therm. Anal. Calorim.* 80 (2005) 103.
73. S. Sarkar, P. K. Das, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 1093.
74. X. Ling, Y. Wei, L. Zou, S. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 159.
75. A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phylos. Trans. R. Soc. A* 362 (2004) 2269.
76. A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New J. Phys.* 5 (2003) 139.131.
77. A. W. Musumeci, E. R. Waclawic, R. L. Frost, *Spectrochim. Acta A* 71 (2008) 140.
78. S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, M. Lanza, A. Pistone, C. Milone, *J. Mat. Sci.* 45 (2010) 783.
79. S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, L. Yowell, *Carbon* 42 (2004) 1783.
80. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, *Appl. Phys. A* 67 (1998) 29.
81. Z. Li, Z. Pan, S. Dai, *J. Coll. Interface Sci.* 277 (2004) 35.
82. M. Chen, H-W. Yu, J-H. Chen, H-S. Koo, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007) 1110.
83. P. X. Hou, S. T. Xu, Z. Ying, Q. H. Yang, C. Liu, H. M. Cheng, *Carbon* 41 (2003) 2471.
84. S. Ratkovic, N. Peica, C. Thomsen, D. B. Bukur, G. Boskovic, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1477.
85. Y. C. Hsieh, Y. C. Chou, C. P. Lin, T. F. Hsieh, C. M. Shu, *Aerosol Air Qual. Res.* 10 (2010) 212.
86. J. Liu, A. G. Rinzler, H. G. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, et al., *Science* 280 (1998) 1253.
87. J. G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S.G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Chem. Phys. Lett.* 386 (2004) 239.

88. E. R. Edwards, E. F. Antunes, E. C. Botelho, M. R. Baldan, E. J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 641.
89. S.-H. Su, W.-T. Chiang, C.-C. Lin, M. Yokoyama, *Phys. E: Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 40 (2008) 2322.
90. D. K. Singh, P. K. Iyer, P. K. Giri, *Diamond Relat. Mat.* 19 (2010) 1281.
91. J. M. Zuo, T. Kim, A. Celik-Aktas, J. Tao, *J. Crystallogr.* 222 (2007) 625.
92. A. V. Talyzin, S. Luzan, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, H. Jiang, E. I. Kauppinen, V. M. Mikoushkin, V. V. Shnitov, D. E. Marchenko, D. Noréus, *ACS Nano* 5 (2011) 5132.
93. J. K. Chinthajinjala, D. B. Thakur, K. Seshan, L. Lefferts, *Carbon* 46 (2008) 1638.
94. A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Pharm. Sci.* 95 (2006) 472.
95. M. E. Brown, *J. Therm. Anal. Calorim.* 82 (2005) 665.
96. A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17315.
97. J. H. Sharp, S. A. Wentworth, *Anal. Chem.* 41 (1969) 2060.
98. E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 394.
99. E. S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 751.
100. A. M. Ginstling, B. T. Brounshtien, *J. Appl. Chem. USSR*, 23 (1950).
101. R. Brukh, S. Mitra, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 619.
102. A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin, D. Thomas, J. Bouillard, A. Janès, C. Vallières, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 4210.
103. S. Sarkar, P. Kr. Das, S. Bysakh, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 161.
104. A. K. Singh, X. Hou, K.-C. Chou, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1771.
105. B. Boonchom, C. Danvirutai, M. Thongkam, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2010) 357.
106. Y. Chen, Q. Wang, *Polym. Degrad. Stabil.* 92 (2007) 280.
107. A. A. Al-Othman, K. A. Al-Farhan, R. M. Mahfouz, *J. King. Saud. Univ. (Sci.)* 21 (2009) 133.
108. B. Janković, S. Mentus, D. Jelić, *Physica B* 404 (2009) 2263.
109. M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, et al., *Thermochim. Acta* 355 (2000) 125.
110. S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* 355 (2000) 155.
111. R. Serra, R. Nomen, J. Sempere, *J. Therm. Anal. Calorim.* 52 (1998) 933.
112. R. Serra, R. Nomen, J. Sempere, *Thermochim. Acta* 316 (1998) 37.
113. B. Rahmadian, M. Pakizeh, S. A. A. Mansoori, R. Abedini, J. Hazard. Mater. 187 (2011) 67.
114. R. Gheshlaghi, J. M. Scharer, M. Moo-Young, P. L. Douglas, *Anal. Biochem.* 383 (2008) 93.

115. M. Muzic, K. Sertic-Bionda, Z. Gomzi, S. Podolski, S. Telen, *Chem. Eng. Res. Des.* 88 (2010) 487.
116. D. C. Montgomery, G. C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, fifth ed., John Wiley & Sons Inc., New York 2011.
117. G. E. P. Box, J. S. Hunter, W. G. Hunter, *Statistics for Experimenters*, second ed., John Wiley & Sons Inc., New York 2005.
118. J. Antony, *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, Butterworth-Heinemann, New York 2003.
119. T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nystrom, J. Pettersen, R. Bergman, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 42 (1998) 3.
120. A. Kukovecz, D. Mehn, E. Nemes-Nagy, R. Szabo, I. Kiricsi, *Carbon* 43 (2005) 2842.
121. EU pesticides database: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm
122. S. H. Chang, T. T. Teng, N. Ismail, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 2580.
123. M. J. Anderson, P. J. Whitcomb, *DoE Simplified: Practical Tools for Effective Experimentation*, second ed., Productivity Press, New York 2007.
124. R. H. Myers, D. C. Montgomery, *Response Surface Methodology – Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, second ed., John Wiley & Sons Inc., Canada 2008.
125. M. A. M. Motchelaho, H. Xiong, M. Moyo, L. L. Jewell, N. J. Coville, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 189.
126. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, C. de Lecea, *J. Catal.* 115 (1989) 98.
127. S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16869.
128. L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *J. Alloys Comp.* 501 (2010) 77.
129. L. Vanyoreka, R. Meszarosa, S. Baranya, *Colloids Surf. A* 448 (2014) 140.
130. P. E. Fanning, M. A. Vannice, *Carbon* 31 (1993) 72.
131. E. Da'na, N. D. Silva, A. Sayari, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 454.
132. R. L. Tseng, F. C. Wu, R. S. Juang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 41 (2010) 661.
133. A. S. Franca, L. S. Oliveira, M. E. Ferreira, *Desalination* 249 (2009) 267.
134. M. Basibuyuk, C. F. Forster, *Process Biochem.* 38 (2003) 1311.
135. S. Rengaraj, Y. Kim, C. K. Joo, J. Yi, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 14.

136. P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, E. S. Upatham, *Environ. Pollut.* 125 (2003) 385.
137. S. Altenora, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J. Ehrhardt, S. Gaspard, *J. Hazard Mater.* 165 (2009) 1029.
138. G. D. Sheng, D. D. Shao, X. M. Ren, X. Q. Wang, J. X. Li, Y. X. Chen, X. K. Wang, *J. Hazard Mater.* 178 (2010) 505.
139. Y. Yao, B. He, F. Xu, X. Chen, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 82.
140. H. Al-Johani, M. A. Salam, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 760.
141. M. Momčilović, M. Purenović, A. Bojić, A. Zarubica, M. Randelović, *Desalination* 276 (2011) 53.
142. M. Doğan, H. Abak, M. Alkan, *J. Hazard Mater.* 164 (2009) 172.
143. A. Ozcan, A. S. Ozcan, *J. Hazard Mater.* 125 (2005) 252.
144. G. Chen, X. Shan, Y. Zhou, X. Shen, H. Huang, S. U. Khan, *J. Hazard Mater.* 169 (2009) 912.
145. Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Kharisheh, G. M. Walker, *Water. Res.* 40 (2006) 2645.
146. L. Zhang, T. Xu, X. Liu, Y. Zhang, H. Jin, *J. Hazard Mater.* 197 (2011) 389.
147. D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, R. T. Yang (editor), vol. 2, Imperial College Press, London 1998.
148. F. Haghseresht, G. Lu, *Energy Fuels* 12 (1998) 1100.
149. M. Randelović, M. Purenović, A. Zarubica, J. Purenović, B. Matović, M. Momčilović, *J. Hazard. Mater.* 199 (2012) 367.
150. M. Momčilović, A. Onjia, M. Purenović, A. Zarubica, M. Randelović, *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (2012) 761.
151. M. Kragulj, J. Tričković, B. Dalmacija, A. Kukovecz, Z. Kónya, J. Molnar, S. Rončević, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 144.
152. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/newactive/thiamethoxam_en.pdf
153. C. S. Lu, Y. L. Chung, K. F. Chang, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 304.
154. L. Y. Piao, Q. R. Liu, Y. D. Li, C. Wang, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 2857.
155. B. Pan, B. Xing, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 9005.
156. W. Chen, L. Duan, D. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8295.
157. G. Zhou, W. H. Duan, B. L. Gu, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 344.
158. D. H. Lin, B. S. Xing, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7254.
159. W. Chen, L. Duan, L. Wang, D. Q. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6862.

160. J. Chen, W. Chen, D. Q. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 7225.
161. A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S. W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 1721.
162. L. M. Woods, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155415.
163. M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M. S. Celik, *Water Res.* 37 (2003) 224.
164. B. von Oepen, W. Kordel, W. Klein, *Chemosphere* 22 (1991) 285.
165. http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html
166. U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K. D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79.
167. M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B* 53 (2004) 161.
168. N. Barrabés, J. Sá, *Appl. Catal. B* 104 (2011) 1.
169. K. D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836.
170. S. Horold, T. Tacke, K. D. Vorlop, *Environ. Technol.* 14 (1993) 931.
171. S. Horold, K. D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21.
172. F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182.
173. L. Lemaigen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43.
174. I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catal. Lett.* 91 (2003) 69.
175. F. A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miro, *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 60.
176. F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309.
177. N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J. L. G. Fierro, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 77.
178. Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal.* 207 (2002) 37.
179. U. Prüsse, K. D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 313.
180. J. Sá, D. Gasparovicova, K. Hayek, E. Halwax, J. A. Anderson, H. Vinek, *Catal. Lett.* 105 (2005) 209.
181. J. Sá, J. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 409.
182. J. Sá, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J. A. Anderson, H. Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282.
183. F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *J. Catal.* 206 (2002) 363.
184. N. Barrabés, A. Dafinov, F. Medina, J. E. Sueiras, *Catal. Today* 149 (2010) 341.
185. G. Bošković, M. Kovačević, S. Ratković, E. Kiss, J. Radnik, *APTEFF* 39 (2008) 93.
186. R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 91.
187. A. Garron, K. Lazar, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 57.
188. A. Solhy, B. F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfão, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Serp, *Carbon* 46 (2008) 1194.

189. O. S. G. P. Soares, J. J. M. Orfão, M. F. R. Pereira, *Catal. Lett.* 139 (2010) 97.
190. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 337.
191. Z. Zhong, L. S. B. Liu, J. Ding, J. Lin, K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 135.
192. O. S. G. P. Soares, J. J. M. Orfão, M. F. R. Pereira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7183.
193. S. Biniak, M. Pakula, G. S. Szymanski, A. Swiatkowski, *Langmuir* 15 (1999) 6117.
194. H. Kasaini, M. Goto, S. Furusaki, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1307.
195. M. A. Tofighy, T. Mohammadi, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1815.
196. O. S. G. P. Soares, J. J. M. Orfão, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M. F. R. Pereira, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 78.
197. U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catal. Today* 102 (2005) 121.
198. M. Gurrath, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, *Carbon* 38 (2000) 1241.
199. A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998) 247.
200. F. Coloma, J. Narciso-Romero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 1011.
201. K. Sun, J. Liu, N. K. Nag, N. D. Browning, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12239.

5. ZAKLJUČAK

- Preliminarni eksperimenti sinteze UNC izvedeni su u vertikalnom cevnom kvarcnom reaktoru u struji CO i CH₄ u prisustvu I serije monometalnih katalizatora sa Al₂O₃ kao nosačem. Ukupna masa svih uzoraka nakon sinteze UNC bila je približno jednaka masi odgovarajućih katalizatora nakon redukcije, što ukazuje na veoma mali prinos UNC.
- Na osnovu rezultata fizičko-hemijske karakterizacije sintetisanih uzoraka nanocevi u struji CO može se zaključiti da su katalizatori na bazi Co i Ni pokazali relativno malu aktivnost, dok je katalizator na bazi Fe bio potpuno neaktivan. Razlika u morfologiji UNC sintetisanih na ¹³Co-A i ¹³Ni-A katalizatorima odnosi se na njihov stepen uvijenosti, pri čemu su nanocevi sintetisane na ovom prvom znatno zamršenije, što ukazuje na prisustvo većeg broja strukturnih defekata koji su odgovorni za savijanje i uvijanje cevi.
- Katalizatori na bazi Fe i Co su, u prisustvu CH₄ kao izvora ugljenika, bili potpuno neaktivni u reakciji sinteze UNC. Za razliku od njih, komercijalni ¹³Ni-A katalizator pokazao je malu aktivnost o čemu svedoči retko prisustvo nanocevi uočljivo na površini katalizatora primenom TEM metode. Neaktivnost, ili izuzetno mala aktivnost primenjenih katalizatora u reakciji sinteze UNC u prisustvu CH₄ može se, pre svega, pripisati neadekvatnim reakcionim parametrima, odnosno nedovoljno visokoj temperaturi za dekompoziciju metana.
- Niska efikasnost I serije monometalnih katalizatora u reakciji sinteze UNC pri datim eksperimentalnim uslovima posledica je i neodgovarajućeg oblika katalizatora, a takođe i neodgovarajućeg dizajna reaktora za reakciju formiranja nanocevi. Ovo se odnosi, kako na veličinu katalitičkih čestica, tako i na položaj sloja katalizatora u vertikalnom reaktoru koji diktira režim protoka gasovitog izvora ugljenika. Naime, u slučaju katalitičkih čestica koje su pakovane u vertikalnom sloju, za rast UNC potrebna je odgovarajuća slobodna zapremina definisana odnosom efektivnog prečnika zrna i prečnikom reaktora. U datim uslovima ovaj zahtev nije obezbeđen, tako da je veći deo metala, potencijalno aktivnog za nastanak UNC, ostao deaktiviran (enkapsuliran) grafenskim slojevima.
- U cilju postizanja boljeg prinosa nanocevi, dalji eksperimenti sinteze izvedeni su u horizontalnom cevnom kvarcnom reaktoru u struji C₂H₄ i u prisustvu II serije monometalnih katalizatora sa Al₂O₃ i SiO₂ kao nosačima. Katalizatori sa Al₂O₃ kao nosačem su pokazali zadovoljavajuću aktivnost u reakciji sinteze UNC, pri čemu je najveći prinos ugljenika ostvaren u prisustvu katalizatora na bazi Ni, a najmanji na katalizatoru na bazi Fe. U slučaju

katalizatora koji su sintetisani na SiO_2 kao nosaču, situacija je bila obrnuta, sa najvećim prinosom na aktivnoj fazi na bazi Fe (5Fe-S katalizator).

- Primena različitih vrsta nosača monometalnih katalizatora II serije u mnogome utiče na morfologiju sintetisanih nanocevi. SiO_2 kao nosač favorizuje rast UNC koje se karakterišu manjim stepenom uvijenosti u odnosu na UNC poreklom iz katalizatora sa Al_2O_3 .
- U cilju optimizacije reakcionih uslova, ispitani su uticaji vremena trajanja sinteze UNC, kao i zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa azotom uz primenu 5Fe-S katalizatora. Prikazani rezultati optimizacije pokazali su da se odabirom zapreminskog udela C_2H_4 u smeši sa azotom od 50% i vremenom trajanja sinteze od 1h ostvaruje dobar prinos UNC bez većih količina neselektivnih oblika ugljenika. Odgovarajući bazni i kiseli tretman sintetisanih UNC poreklom iz 5Fe-S katalizatora pokazao se kao efikasna metoda za uklanjanje prisutnog amornog ugljenika. S druge strane, ukupno smanjenje mase prečišćenog uzorka od 73% ukazuje da katalizator nije u potpunosti uklonjen, ali je njegova količina ipak bitno smanjena.
- Svi bimetalni katalizatori sa Al_2O_3 kao nosačem pokazali su veću aktivnost u reakciji sinteze UNC u odnosu na one sa SiO_2 . Najveći prinos ugljenika ostvaren je u prisustvu 5Fe-Co-A katalizatora (263,6%), dok je 5Co-Ni-S katalizator bio najmanje aktivan. Ustanovljen je sledeći redosled aktivnosti katalizatora u odnosu na bimetalnu aktivnu fazu: Fe-Co > Fe-Ni > Co-Ni, bez obzira na vrstu primenjenog nosača.
- Primena različitog nosača odabranih najboljih bimetalnih katalizatora u mnogome utiče na strukturu, morfologiju i kvalitet sintetisanih nanocevi. Razlika u ostvarenom prinosu ugljenika, kao i različita raspodela prečnika sintetisanih UNC na pojedinačnim katalizatorima, posledica je različite disperznosti njihove aktivne faze. Naime, usled različitih intenziteta interakcije metalne faze sa Al_2O_3 , odnosno SiO_2 , formirane metalne čestice su različite veličine, pa se samim tim na njima, shodno *replika efektu*, i formiraju nanocevi različitog prečnika. Manji stepen interakcije na katalizatoru sa Al_2O_3 kao nosačem uslovljava vršni mehanizam rasta cevi. Rezultati ispitivanja kvaliteta sintetisanih UNC takođe ukazuju na prisutnu zavisnost od primenjenog nosača katalizatora, pri čemu SiO_2 , za razliku od Al_2O_3 , favorizuje rast UNC boljeg površinskog i ukupnog kvaliteta.
- Primenjena metoda prečišćavanja UNC pokazala se kao vrlo efikasna sa aspekta uklanjanja prisutnog katalizatora, ali je s druge strane imala različit uticaj na strukturu, odnosno kvalitet prečišćenih uzoraka. Ukupni kvalitet uzorka 5Fe-Co-A-UNC se nakon oksidativnog tretmana poboljšava, dok se uzorka 5Fe-Co-S-UNC smanjuje, što je posledica različitog stepena njihove funkcionalizacije.

- Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja kinetike termičke dekompozicije može se zaključiti da su se matematičke metode zasnovane na fitovanju za određivanje kinetičkih parametara mogle uspešno primeniti samo na neprečišćene uzorke UNC. Kinetika termičke dekompozicije prečišćenih uzoraka UNC predstavlja složen proces, s obzirom da su cevi tokom procesa prečišćavanja promenile svoje strukturne i morfološke karakteristike. Stoga je za određivanje kinetičkih parametara ovih uzoraka neophodno primeniti metode bez pretpostavljenog modela bazirane na više različitih brzina zagrevanja.
- Primenom frakcionog faktorskog dizajna na dva nivoa, 2^{5-1} , utvrđeno je da UNC, prethodno tretirane u cHNO_3 , predstavljaju dobar adsorbent za uklanjanje insekticida tiametoksama iz vodenog rastvora. Odabrani dizajn se može uspešno primeniti za određivanje faktora i interakcija od značaja, dobijanje modela za predviđanje rezultata eksperimenta adsorpcije, kao i za optimizaciju procesnih parametara. Ustanovljen je sledeći redosled parametara i njihovih interakcija drugog reda koji najviše utiču na adsorbovanu količinu tiametoksama: početna koncentracija > početna koncentracija – pH > početna koncentracija – vreme kontakta > vreme kontakta > temperatura – pH > masa UNC – vreme kontakta > masa UNC. Takođe, primenom dobijenog modela izvršen je odabir procesnih parametara za proučavanje kinetike adsorpcije (početna koncentracija tiametoksama u rastvoru = 150 mg/l, pH = 9,0, masa UNC = 50 mg i T = 25 °C), adsorpcione ravnoteže, kao i termodinamike procesa. Rezultati kinetičkih ispitivanja ukazuju da je najbolje fitovanje eksperimentalnih podataka postignuto u okviru modela pseudo-drugog reda, kao i da je proces adsorpcije tiametoksama kontrolisan uglavnom unutrašnjom difuzijom molekula insekticida, najverovatnije u mezopore uzorka UNC (prostor između cevi), s obzirom na veoma mali prečnik kanala UNC. Takođe, u okviru svih primenjenih modela adsorpcione izoterme postignuto je zadovoljavajuće fitovanje eksperimentalnih podataka, pri čemu se proces adsorpcije tiametoksama na ispitivanom uzorku UNC može najbolje opisati Langmuir-ovim modelom. Uzimajući u obzir dobijene rezultate, kao i fizičko-hemijske karakteristike adsorbenta i adsorbata, pretpostavljen je mehanizam vezivanja molekula tiametoksama za funkcionalizovane UNC u kojem dominiraju aromatične π - π interakcije (elektron-donor-akceptor interakcije). Rezultati termodinamičkih ispitivanja ukazuju da se adsorbovana količina tiametoksama sa povećanjem temperature neznatno smanjuje. Termodinamički proračuni ukazuju na egzotermnu prirodu procesa, što s obzirom na smanjenje promene entropije tokom adsorpcije, potvrđuje spontanost procesa adsorpcije tiametoksama na UNC u datim uslovima.

- Na osnovu rezultata katalitičke primene UNC može se zaključiti da se nanocevi mogu uspešno primeniti kao nosači katalizatora na bazi Pd i Cu, u reakciji denitracije vodenog model sistema. Uklanjanjem funkcionalnih grupa iz strukture UNC postiže se zadovoljavajuća disperznost na njima sintetisanog katalizatora, sa udelom bimetalnih Pd-Cu nanočestica koje omogućavaju 60% konverzije nitratnog jona, čime se njegova koncentracija svodi na prihvatljiv nivo. S druge strane, povećana količina amonijum jona koja se oslobađa tokom procesa može biti posledica prisustva monometalnih veoma sitnih čestica Pd u kojima je najveći udeo aktivnih centara na ivicama i rogljevima, a koje su odgovorne za reakciju transformacije nitrita u amonijak. Stoga je selektivnost katalizatora neophodno unaprediti, kako odabirom UNC sa odgovarajućim udelom strukturnih defekata, tako i izborom odgovarajućih uslova prethodnog tretmana katalizatora koji će rezultirati poželjnom kombinacijom bimetalnih i monometalnih čestica, Pd-Cu i Pd, odgovarajućih veličina.