

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Milica V. Carević

**NANOMATERIJALI NA BAZI
CIRKONIJUM(IV)-OKSIDA: SINTEZA,
KARAKTERIZACIJA I PRIMENA U
FOTOKATALIZI POD DEJSTVOM
SIMULIRANOG SUNČEVOG ZRAČENJA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milica V. Carević

**NANOMATERIALS BASED ON
ZIRCONIUM(IV) OXIDE: SYNTHESIS,
CHARACTERIZATION AND
APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS
UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

Mentori:

dr Ljiljana Damjanović-Vasilić
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Nadica Abazović
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”,
Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju,
Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

dr Gordana Ćirić-Marjanović
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Maja Milojević-Rakić
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Mirjana Čomor
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”,
Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju,
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Najveću zahvalnost dugujem dr Mirjani Čomor, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ i dr Nadici Abazović, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, koje su osmislile eksperimente i rukovodile izradom i pisanjem ove doktorske disertacije. Beskrajno im se zahvaljujem na podeljenom znanju koje me je uvelo u svet fotokatalize i rada u laboratoriji, nesebičnom zalaganju i savetima, na ogromnom strpljenju za bezbrojne diskusije, bezrezervnoj podršci, nesebičnoj pomoći, beskrajnom razumevanju i svim lepim trenucima u zajedničkom radu.

Izuzetnu zahvalnost dugujem dr Ljiljani Damjanović-Vasilić, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju na velikoj posvećenosti, nesebičnom zalaganju i angažovanosti, korisnim savetima i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem i dr Gordani Ćirić-Marjanović, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, i dr Maji Milojević-Rakić, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, koje su svojim sugestijama i savetima u velikoj meri doprinele kvalitetu ove doktorske disertacije.

Takođe se zahvaljujem i svojim kolegama, prijateljima i svima koju su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada.

Najdublju i neizmernu zahvalnost dugujem majci Vesni na ogromnoj ljubavi, razumevanju i podršci koju mi je pružila tokom mog celokupnog odrastanja i školovanja, suprugu Marku na безусловnoj ljubavi, razumevanju i podršci u svim mojim odlukama, i sinu Aleksi i ćerki Maši čiji osmesi ulepšavaju svaki moj dan. Njima posvećujem ovu doktorsku disertaciju.

Milica

NANOMATERIJALI NA BAZI CIRKONIJUM (IV) OKSIDA: SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA U FOTOKATALIZI POD DEJSTVOM SIMULIRANOG SUNČEVOG ZRAČENJA

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je razvoj metoda sinteze nanomaterijala na bazi cirkonijum(IV)-oksida (ZrO_2), karakterizacija dobijenih materijala primenom različitih fizičko-hemijskih metoda kao i ispitivanje mogućnosti njihove primene u fotokatalitičkoj razgradnji model jedinjenja pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja.

Prvi deo teze se odnosi na ispitivanje strukturnih, morfoloških, površinskih, optičkih i fotokatalitičkih svojstava nanomaterijala na bazi ZrO_2 velike specifične površine sintetisanih primenom hidrotermalne metode. U cilju dobijanja uzoraka što veće specifične površine, tokom sinteze u strukturu ZrO_2 ugrađeni su joni silicijuma (Si^{4+}). Čist ZrO_2 odlikuje prisustvo monoklinske kristalne faze i veličina čestica od oko 20 nm. Ugrađivanje jona Si^{4+} u kristalnu strukturu ZrO_2 uzrokuje stabilizaciju metastabilne tetragonalne faze i smanjenje veličine čestica ZrO_2 . Ugrađivanje jona Si^{4+} takođe rezultuje povećanjem (oko 7 puta) specifične površine i smanjenjem efektivnog energetskog procepa sintetisanih ZrO_2 nanomaterijala, od 5 eV za čist ZrO_2 do 3,8 eV za dopirane uzorke. FTIC merenja su dokazala prisustvo Zr-O-Si veza u uzorcima. Svi ZrO_2 uzorci su pokazali značajnu fotokatalitičku aktivnost u degradaciji 2,4,6-trihlorfenola pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja koja je povećana ugradnjom Si^{4+} jona u strukturu ZrO_2 .

Drugi deo teze je posvećen ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti čistog ZrO_2 i serije uzoraka ZrO_2 dopiranih Fe^{3+} jonima sintetisanih primenom solvotermalne metode. Čist ZrO_2 odlikuje prisustvo mešovite, monoklinske i tetragonalne, kristalne faze, dok je porast koncentracije jona Fe^{3+} u dopiranim uzorcima praćen povećanjem udela tetragonalne faze. U uzorku sa najvećom koncentracijom Fe^{3+} jona detektovano je prisustvo hematita. Ispitivanjem optičkih svojstava ULJ-Vid spektroskopijom je pokazano da dopiranje jonima gvožđa dovodi do smanjenja vrednosti efektivnog energetskog procepa ZrO_2 (od 4,5 eV za čist ZrO_2 do 2,1 eV u slučaju dopiranih uzoraka) i dokazano prisustvo velikog broja međuzonskih nivoa defekata (nivoi kiseoničnih vakancija, Fe^{3+}/Fe^{2+} i Fe^{3+}/Fe^{4+} nivoi). EPR merenjima je dokazano prisustvo dopantskih jona i pokazano da su izolovani Fe^{3+} joni prisutni u obe kristalne faze ZrO_2 . ZrO_2 nanomaterijali dopirani gvožđem su pokazali visoku fotokatalitičku efikasnost u fotodegradaciji 2,4,6-trihlorfenola pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Najbolji rezultat u pogledu mineralizacije 2,4,6-trihlorfenola je ostvaren u prisustvu uzorka ZrO_2 -1.

U okviru trećeg dela teze predstavljena je solvotermalna metoda sinteze nanoprahova čistog ZrO_2 , čistog TiO_2 , kao i mešovitih binarnih oksida sa različitim udelom ZrO_2 i TiO_2 . Čist ZrO_2 dominantno kristališe u formi metastabilne tetragonalne faze uz široku raspodelu veličine čestica nepravilnog oblika u opsegu oko 2 do 30 nm. Čist TiO_2 dominantno kristališe u anatas kristalnoj fazi, uz mali dodatni sadržaj brukitne kristalne faze. TiO_2 čestice imaju sferno/kubičnu morfologiju i veoma usku raspodelu veličina,

koja prosečno iznosi oko 7 nm. U sintetisanim nanokompozitnim uzorcima oba oksida zadržavaju originalnu kristaliničnost i morfologiju. Analizom površinske strukture (XPS metodom) utvrđeno je prisustvo brojnih defekata u strukturi uzorka TZ25. Procenjene vrednosti energetskog procepa iznose oko 4,1 eV za čist ZrO_2 , oko 3,0 eV za čist TiO_2 , i oko 3,1 eV u slučaju svih nanokompozita. Fotokatalitička aktivnost je ispitana praćenjem fotodegradacije fenola, 4-hlorfenola i 2,4,6-trihlorofenola pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Čist TiO_2 je pokazao najveću fotokatalitičku aktivnost u fotodegradaciji fenola. Sa druge strane, čist ZrO_2 i binarni oksidi su pokazali veću fotokatalitičku aktivnost u degradaciji 4-hlorofenola i 2,4,6-trihlorofenola.

U četvrtom delu teze predstavljeni su rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti serije nanokompozita ZrO_2 /polianilin (PANI) sintetisanih postupkom hemijske oksidativne polimerizacije anilina amonijum peroksidisulfatom u vodi u prisustvu hidrotermalno sintetisanih nanočestica ZrO_2 . U svim sintetisanim uzorcima utvrđeno je prisustvo monoklinične kristalne faze ZrO_2 . TEM merenjima je potvrđeno prisustvo sloja PANI na površini ZrO_2 nanočestica u nanokompozitima. EPR merenja su ukazala na prisustvo polarona (radikal katjona) u nanokompozitima ($g \sim 2,002$) i Zr^{3+} defekata na površini ZrO_2 ($g \sim 197$). U poređenju sa čistim ZrO_2 svi nanokompoziti su pokazali poboljšanu sposobnost apsorpcije zračenja u ULJ/Vid oblasti pri čemu intenzitet apsorpcije raste sa porastom sadržaja PANI komponente u nanokompozitima ZrO_2 /PANI. Primenom ramanske spektroskopije dokazano je prisustvo PANI komponente u svim sintetisanim nanokompozitima. U ramanskim spektrima nanokompozita su, pored traka karakterističnih za standardni PANI, uočene i trake koje ukazuju na prisustvo supstituisanih fenazinskih jedinica i oligomera. Nanokompozit sa najvećim sadržajem PANI komponente pokazao je najveću fotokatalitičku efikasnost u degradaciji 2,4,6-trihlorofenola pod dejstvom simuliranog sunčevog zračenja.

Ključne reči: ZrO_2 , nanomaterijali, nanokompoziti, fotokataliza, 2,4,6-trihlorofenol

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj:

NANOMATERIALS BASED ON ZIRCONIUM(IV) OXIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT

Summary

The subject of this PhD thesis is the synthesis of nanomaterials based on zirconium(IV) oxide (ZrO_2), their characterization by various physicochemical methods, as well as an investigation of their potential application in the photocatalytic degradation of selected model compounds under simulated solar light.

The first section of the thesis refers to the investigation of structural, morphological, surface, optical and photocatalytic properties of ZrO_2 nanomaterials with high specific surface area synthesized using hydrothermal method. In order to gain as high specific surface area as possible, Si^{4+} ions were introduced in ZrO_2 matrix during synthesis. Pure ZrO_2 crystallizes in a monoclinic crystalline phase with particles of approximately 20 nm in size. The incorporation of Si^{4+} ions resulted in the stabilization of the tetragonal crystalline phase and the reduction of particle sizes. Furthermore, doping ZrO_2 matrix with Si^{4+} ions resulted in an increase in specific surface area (about seven times) and a decrease in effective band gap of ZrO_2 powders from 5 eV for pure ZrO_2 to 3.8 eV for doped samples. FTIR measurements proved existence of Zr-O-Si bond in the synthesized samples. All ZrO_2 powders showed significant photocatalytic activity regarding degradation of 2,4,6-trichlorophenol under simulated solar light, which increases with the incorporation of Si ions in the host matrix.

The second section of the thesis examines the photocatalytic activity of a series of Fe^{3+} doped ZrO_2 nanopowders synthesized using the solvothermal method. These samples crystallized in mixed monoclinic and tetragonal crystalline phase; increasing Fe^{3+} ions concentration was followed by increasing of tetragonal phase share. In the sample with highest Fe^{3+} concentration, hematite, as separate crystal phase, was detected. Optical spectroscopy (UV-Vis) measurements showed that Fe^{3+} doping reduces effective band gap of ZrO_2 matrix (from 4.5 eV for pure ZrO_2 to 2.1 eV for doped samples) and revealed the presence of a great number of intraband defect sites (oxygen vacancies, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ levels). EPR measurements confirmed the presence of dopant and revealed that isolated Fe^{3+} ions in the ZrO_2 matrix exist in both crystalline phases. Fe^{3+} -doped ZrO_2 samples were successfully used as photocatalysts for photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol under simulated solar light. The best result regarding mineralization of 2,4,6-trichlorophenol was achieved with 1- ZrO_2 .

In the third section of the thesis solvothermal synthesis of pure ZrO_2 and TiO_2 , as well as their mixed binary oxides with different ratios of ZrO_2 and TiO_2 is described. Pure ZrO_2 crystallizes predominantly in the metastable tetragonal crystal phase with wide particle size distribution of irregularly shaped particles ranging from 2 to around 30 nm. Pure TiO_2 predominantly crystallize in the anatase phase, with small additional content of brookite phase. TiO_2 particles are characterized with spherical/cubic morphology and very narrow particle size distribution, with the average particle size of about 7 nm. Upon mixing, both oxides kept the original crystalline and morphological characteristics. The presence of defect states was revealed by XPS measurements on the TZ25 sample. Estimated band gap energies were ~4.1 eV for pure ZrO_2 , ~3.0 eV for pure TiO_2 , and ~3.1

eV for all nanocomposites. Photocatalytic activities of all samples were probed under simulated solar light on three model compounds: phenol, 4-chlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol. Pure TiO₂ showed the highest photocatalytic activity in the case of phenol photodegradation. However, pure ZrO₂ and binary oxides showed higher photoactivity in degradation of 4-chlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol.

The fourth section of the thesis presents the study of photocatalytic activity of a series of ZrO₂/polyaniline (ZrO₂/PANI) nanocomposites synthesized in the aqueous media by the oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxydisulfate in the presence of ZrO₂ nanoparticles. In all synthesized samples the monoclinic crystal structure of ZrO₂ nanoparticles was confirmed. The presence of a PANI layer formed on the surface of the ZrO₂ nanoparticles in the nanocomposites was confirmed by TEM measurements. EPR measurements revealed presence of polarons (radical cations) in all samples ($g \sim 2.002$) and Zr³⁺ defect sites at the surface of ZrO₂ ($g \sim 1.97$). Compared to bare ZrO₂ nanoparticles, all nanocomposites showed improved optical absorption properties in the UV/Vis spectral range, whereby intensity of optical absorption increases with increase of the amount of PANI in ZrO₂/PANI nanocomposite. In all nanocomposites, the presence of PANI was confirmed using Raman spectroscopy. Besides the Raman bands of ordinary PANI, other bands which indicated the presence of substituted phenazine-type units and oligomers were also observed. The nanocomposite with the highest content of the PANI showed the best photocatalytic efficacy for degradation of 2,4,6-trichlorophenol under simulated solar light.

Keywords: ZrO₂, nanomaterials, nanocomposites, photocatalysis, 2,4,6-trichlorophenol

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific field: Physical Chemistry of Materials

UDC number:

Spisak slika i tabela

I Spisak slika

Slika 2.1. Promene u elektronskoj strukturi poluprovodnika sa porastom broja monomernih jedinca od 1 do preko 2000.

Slika 2.2. Šematski prikaz zonske elektronske strukture metala, poluprovodnika i izolatora.

Slika 2.3. Šematski prikaz donorskih (Ed) i akceptorskih (Ea) nivoa smeštenih unutar energetskog procepa poluprovodnika.

Slika 2.4. Šematski prikaz elektronskih prelaza kod direktnog (a) i indirektnog (b) poluprovodnika.

Slika 2.5. Šematski prikaz fotoindukovanog razdvajanja naelektrisanja i redoks reakcija koje slede.

Slika 2.6. Šematski prikaz procesa razdvajanja, direktne i indirektno rekombinacije elektrona i šupljina (a), procesa zarobljavanja elektrona i šupljina u okviru plitkih i dubokih centara (b), i procesa rekombinacije, termalne jonizacije i fotojonizacije zarobljenih naelektrisanja (c).

Slika 2.7. Šematski prikaz reakcija stvaranja reaktivnih oksidacionih vrsta.

Slika 2.8. Energetski procep i položaji vrha valentne i dna provodne zone različitih poluprovodnika.

Slika 2.9. Kristalna struktura monoklinske (a), tetragonalne (b) i kubične faze (c) cirkonijum (IV) oksida.

Slika 2.10. Šematski prikaz dijagrama elektronske strukture ZrO_2 i potencijali reakcija formiranja različitih reaktivnih oksidacionih vrsta.

Slika 2.11. Šematski prikaz relativnog položaja maksimuma valentne i minimuma provodne zone ZrO_2 i TiO_2 .

Slika 2.12. Opšta formula baznih formi PANI.

Slika 2.13. Šematski prikaz degradacije fenola.

Slika 3.1. Struktura Rodamina B.

Slika 3.2. Struktura fenola (a), 4-hloro fenola (b) i 2,4,6-trihlorofenola (c).

Slika 4.1. Difraktogrami uzoraka ZrO_2 (a), ZrO_{2-1} i ZrO_{2-2} (b). Na difraktogramima su označeni pikovi koji odgovaraju monoklinskoj ($mZrO_2$) i tetragonalnoj fazi ($tZrO_2$) ZrO_2 .

Slika 4.2. TEM mikrofografije uzoraka ZrO_2 (a), ZrO_{2-1} (b) i ZrO_{2-2} (c).

Slika 4.3. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (a) i krive raspodele veličine pora (b) za uzorke ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 .

Slika 4.4. Infracrveni spektri (a), ULJ-Vid apsorpcioni spektri i DR spektri (umetnuta slika) (b) uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 .

Slika 4.5. Emisioni spektri uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=240$ nm (a) i $\lambda_{exc}=350$ nm (b).

Slika 4.6. Kinetičke krive fotolize i fotokatalitičke degradacije TCP-a (a) i Rodamina B (b) u prisustvu uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 , ZrO_2-2 i TiO_2 P25.

Slika 4.7. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a na uzorcima čistog ZrO_2 sa ili bez dodatka hvatača radikala: BQ i TB (a), Apсорpcioni spektri uzorka čistog ZrO_2 pre i nakon adsorpcije TCP-a na površini (b).

Slika 4.8. Difraktogrami uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 . Na difraktogramima su označeni pikovi koji odgovaraju monoklinoj (m) i tetragonalnoj fazi (t) kao i hematitu (*).

Slika 4.9. TEM mikrografije uzoraka ZrO_2 (a), 1- ZrO_2 (b), 5- ZrO_2 (c), 10- ZrO_2 (d) i 20- ZrO_2 (e).

Slika 4.10. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (a) i krive raspodele veličine pora (b) za uzorke ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Slika 4.11. ULJ-Vid apsorpcioni (a) i DR spektri (b) uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Slika 4.12. Grafici zavisnosti $\ln\alpha=f(h\nu)$ za uzorke ZrO_2 (a), 1- ZrO_2 (b), 5- ZrO_2 (c), 10- ZrO_2 (d) i 20- ZrO_2 (e).

Slika 4.13. Emisioni spektri uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 snimljeni korišćenjem talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=300$ nm.

Slika 4.14. EPR spektri uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Slika 4.15. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije (a) i adsorpcije (b) TCP-a na uzorcima ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Slika 4.16. Šematski prikaz predloženih procesa transfera naelektrisanja: niska koncentracija dopanta (a), nanokompoziti ZrO_2/Fe_2O_3 (b).

Slika 4.17. Difraktogrami uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75.

Slika 4.18. TEM mikrografije uzoraka ZrO_2 (a), TiO_2 (b) i binarnih oksida TZ25 (c), TZ50 (d) i TZ75 (e).

Slika 4.19. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (a) i krive raspodele veličine pora (b) uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75.

Slika 4.20. XPS spektri i dekonvolucija pikova u karakterističnim oblastima energija: Zr 3d oblast za TZ25 (a) i TZ75 (b), Ti 2p oblast za TZ25 (c) i TZ75 (d), i O 1s oblast za TZ25 (e) i TZ75 (f).

Slika 4.21. ULJ-Vid DR spektri i Taucovi grafici (umetnuta slika) uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ75, TZ50 i TZ25.

Slika 4.22. Emisioni (a) i UCPL spektri (b) uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ75, TZ50 i TZ25.

Slika 4.23. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije fenola (a) i 4-CP (b) u prisustvu ZrO_2 , TiO_2 i TZ25.

Slika 4.24. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu ZrO_2 , TiO_2 , TZ25, TZ50 i TZ75.

Slika 4.25. Difraktogram uzorka čistog ZrO_2 i nanokompozita ZP-50 kao i karakteristični pikovi monoklinske faze ZrO_2 ($mZrO_2$).

Slika 4.26. TEM mikrografije nanokompozita ZP-100 (a) i ZP-150 (b).

Slika 4.27. Ramanski spektri uzoraka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=532$ nm.

Slika 4.28. Ramanski spektri uzoraka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=633$ nm.

Slika 4.29. ULJ-Vid DR spektri uzoraka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

Slika 4.30. EPR spektri nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

Slika 4.31. Relativni položaj energetskih nivoa ZrO_2 i PANI (a), Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu uzoraka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 i TiO_2 P25 (b).

II Spisak tabela

Tabela 2.1. Parametri kristalne rešetke monoklinske, tetragonalne i kubične faze cirkonijum(IV)-oksida.

Tabela 3.1. Oznake uzoraka, inicijalne koncentracije Fe^{3+} jona i odmerene količine gvožđe(III)-acetilacetonata.

Tabela 3.2. Zapremine TTIP i ZIP ukapane prilikom sinteze uzoraka.

Tabela 3.3. Odmerene količine ZrO_2 , APS-a i anilina prilikom sinteze uzoraka.

Tabela 4.1. Teksturalne osobine, izračunate vrednosti energetskog procepa i hemijski sastav sintetisanih uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 .

Tabela 4.2. Procenat adsorbovanog ili fotodegradiranog TCP-a u prisustvu uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 nakon 2 h adsorpcije ili osvetljavanja simuliranim sunčevim zračenjem i brzine fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvi sintetisanih uzoraka i TiO_2 P25.

Tabela 4.3. Udeo i veličina kristalita tetragonalne i monoklinske faze u sintetisanim

uzorcima.

Tabela 4.4. Površinske osobine sintetisanih uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Tabela 4.5. Procenjene vrednosti energije energetskog procepa (E_{ep}) i Urbahove energije (E_u) uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Tabela 4.6. Vrednosti konstanti brzina fotokatalitičke razgradnje, procenat zaostalog TCP-a i ukupnog organskog ugljenika (TOC) nakon 240 minuta fotokatalitičke degradacije.

Tabela 4.7. Površinska svojstva uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75.

Tabela 4.8. Položaj i asignacija XPS pikova za uzorke TZ25 i TZ75.

Tabela 4.9. Talasni brojevi i poreklo traka karakterističnih za standardne PANI segmente koji su detektovani u Ramanskim spektrima nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

Tabela 4.10. Talasni brojevi traka koje potiču od supstituisanih fenazinskih jedinica i oligomera u Ramanskim spektrima nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

Spisak skraćenica

APS	amonijum peroksidisulfat
4-CP	4-hlorofenol
EPR	Elektronska paramagnetna rezonanca
FTIC	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
HOMO	Najviša popunjena molekulska orbitala
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi
ICP-OES	Induktivno spregnuta plazma-optička emisiona spektroskopija
LUMO	Najniža nepopunjena molekulska orbitala
RB	Rodamin B
PANI	Polianilin
PB	p-benzohinon
pzc	Tačka nulog naelektrisanja
TB	Terc-butanol
TCP	2,4,6-trihlorofenol
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija
TEOS	Tetraetil ortosilikat

TOC Ukupni organski ugljenik

TTIP Titan(IV)-izopropoksid

ULJ-Vid Ultraljubičasta i vidljiva oblast elektromagnetnog spektra

XPS Fotoelektronska spektroskopija rendgenskih zraka

XRD Difrakcija rendgenskih zraka

ZIP Cirkonijum(IV)-propoksid

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	2
2.1. Napredni oksidacioni procesi i heterogena fotokataliza.....	2
2.2. Poluprovodnici	3
2.2.1. Elektronska struktura poluprovodnika	4
2.2.2. Sopstveni i primesni poluprovodnici	5
2.2.3. Direktni i indirektni poluprovodnici	6
2.3. Osnovni princip heterogene fotokatalize	8
2.3.1. Apsorpcija fotona, zahvatanje i rekombinacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja	9
2.3.2. Mehanizam stvaranja reaktivnih oksidacionih vrsta	12
2.3.3. Izbor optimalnog fotokatalizatora.....	13
2.4. Cirkonijum(IV)-oksid kao fotokatalizator	15
2.4.1. Metode poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti cirkonijum(IV)-oksida	19
2.4.1.1. Dopiranje cirkonijum(IV)-oksida	19
2.4.1.2. Nanokompoziti na bazi cirkonijum(IV)-oksida	19
2.5. Kinetika fotokatalitičkih reakcija	22
2.5.1. Faktori koji utiču na kinetiku fotokatalitičkih reakcija	23
2.5.1.1. Količina fotokatalizatora	23
2.5.1.2. Koncentracija i priroda organskog jedinjenja	24
2.5.1.3. pH vrednost	24
2.5.1.4. Temperatura	25
2.5.1.5. Intenzitet svetlosti.....	25
2.7. Fenol i hlorofenoli	25
3. EKSPERIMENTALNI DEO	27
3.1. Materijali	27
3.2. Sinteza uzoraka.....	27
3.2.1. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima silicijuma	27
3.2.2. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima gvožđa.....	27
3.2.3. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksid/titan(IV)-oksid.....	28
3.2.4. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksid/polianilin	29
3.3. Metode karakterizacije	29

3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti	31
4. REZULTATI I DISKUSIJA	34
4.1. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima silicijuma.....	34
4.1.1. Strukturna, morfološka i površinska svojstva	34
4.1.2. Optička svojstva	38
4.1.3. Fotokatalitička aktivnost.....	39
4.2. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima gvožđa.....	43
4.2.1. Strukturna, morfološka i površinska svojstva	43
4.2.2. Optička svojstva	47
4.2.3. Fotokatalitička aktivnost.....	51
4.3. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksida i titan(IV)-oksida	54
4.3.1. Strukturna, morfološka i površinska svojstva	54
4.3.2. Optička svojstva	60
4.3.3. Fotokatalitička aktivnost.....	61
4.4. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksida i polianilina.....	64
4.4.1. Strukturna i morfološka svojstva	64
4.4.2. Optička svojstva	69
4.4.3. Fotokatalitička aktivnost.....	71
5. ZAKLJUČAK.....	73
6. LITERATURA	76
Biografija.....	88
Izjava o autorstvu	90
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	91
Izjava o korišćenju.....	92

1. UVOD

Zagađenje vode predstavlja jedan od vodećih problema od globalnog značaja, zbog čega je zaštita prirodnih vodenih resursa i razvoj novih tehnologija prečišćavanja vode postalo ključno pitanje zaštite životne sredine u 21. veku. Fotokatalitički procesi na površini poluprovodničkih oksida privlače veliku pažnju kao potencijalno efikasne, ekološki prihvatljive i pristupačne metode prečišćavanja vode i vazduha. Osnovne prednosti ove metode jesu mogućnost potpune mineralizacije organskih zagađivača, koji su često otporni na konvencionalne tretmane prečišćavanja vode, pod ambijentalnim uslovima uz korišćenje sunčevog zračenja kao izvora energije. Uz to, mehanizam fotokatalitičke degradacije organskih jedinjenja je povezan sa manjim brojem toksičnih nusprodukata u odnosu na konvencionalne hemijske tretmane i u slučaju postizanja potpune mineralizacije organskog jedinjenja značajnim smanjenjem dodatnih troškova. Međutim, trenutno je praktična primena ove metode veoma ograničena, u najvećoj meri zbog male efikasnosti razdvajanja naelektrisanja u najčešće korišćenim poluprovodničim fotokatalizatorima i nedovoljnog iskorišćenja vidljivog zračenja. Zbog toga je velika pažnja usmerena na proučavanje novih fotokatalitičkih materijala i razvoj metoda poboljšanja efikasnosti fotokatalitičkih procesa čime bi se omogućila šira praktična primena ove metode.

Cirkonijum(IV)-oksid (ZrO_2) zahvaljujući svojoj hemijskoj i biološkoj stabilnosti, otpornosti na fotokoroziju, netoksičnosti i niskoj ceni predstavlja veoma pogodan poluprovodnički materijal. Velika vrednost energetske procepa ZrO_2 (oko 5 eV) kao i velika negativna vrednost potencijala provodne zone (-1 V u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu (NHE)), čine ovaj materijal veoma pogodnim za brojne fotokatalitičke i fotoelektrohemijske primene. Sa druge strane, velika vrednost energetske procepa ZrO_2 ograničava njegovu primenu, jer je za uspešnu fotoaktivaciju neophodna primena ultraljubičastog zračenja. Zbog toga je povećanje efikasnosti apsorpcije zračenja iz sunčevog spektra koje se može postići kontrolom strukturnih i morfoloških svojstava materijala kroz pažljiv odabir metoda i parametara sinteze od izuzetnog značaja u cilju poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti nanomaterijala na bazi ZrO_2 . Povećanje fotokatalitičke efikasnosti ZrO_2 se takođe može postići i primenom različitih metoda modifikacije materijala, kao što je dopiranje jonima metala ili nemetala ili formiranje heterostrukturnih nanokompozita direktnim spajanjem dva ili više poluprovodnika, ili poluprovodnika i provodnog polimera, čime se omogućava pomeranje praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra i/ili smanjenje brzine rekombinacije i poboljšanje efikasnosti razdvajanja fotostvorenih nosilaca naelektrisanja.

U okviru ove doktorske disertacije realizovana su istraživanja koja se odnose na razvoj metoda sinteze i karakterizaciju nanomaterijala na bazi cirkonijum(IV)-oksida, kao i ispitivanje mogućnosti upotrebe sintetisanih nanočestica i nanokompozita u procesima fotokatalitičke degradacije odabranih polutanata pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Napredni oksidacioni procesi i heterogena fotokataliza

Povećanje broja stanovnika i ubrzan razvoj industrije, kao i česta pojava dugotrajnih suša, imaju za posledicu sve veću potrošnju i zagađenje vodenih resursa što predstavlja ozbiljan problem širom sveta. Problemi povezani sa nestašicom i zagađenjem vode imaju ogroman uticaj kako na ekosistem tako i na zdravlje ljudi: 1,2 milijarde ljudi je pogođeno nestašicom čiste pijaće vode, dok 2,6 milijardi ljudi živi u neadekvatnim higijenskim uslovima, milioni ljudi godišnje umiru, od čega oko 4 hiljade dece svakoga dana, od bolesti uzrokovanih zagađenjem vode.¹ Zato se danas posvećuje sve veća pažnja razvoju i unapređenju procesa prečišćavanja otpadnih voda i očuvanju kvaliteta prirodnih voda.

Zagađujuće materije koje izazivaju najveću zabrinutost jesu: toksična organska aromatična i alifatična jedinjenja (surfaktanti, organske boje, deterdženti, pesticidi, herbicidi, insekticidi), nusproizvodi dezinfekcije, isparljiva organska jedinjenja, plastika (polimerna jedinjenja sa aditivima), teški metali, oksidi azota i sumpora i patogeni organizmi (virusi, bakterije i gljivice).² Kako je veliki broj organskih jedinjenja otporan na konvencionalne biološke i hemijske tretmane, velika pažnja je usmerena na razvoj novih tehnologija prečišćavanja voda. Razvoj na polju fizičko-hemijskog tretmana voda doveo je do usavršavanja oksidacionih postupaka degradacije zasnovanih na generisanju visoko reaktivnih radikalskih vrsta koji su poznati pod nazivom *napredni oksidacioni procesi* (eng. *Advanced oxidation processes*).³⁻⁷ Glaze i saradnici su 1987. godine definisali napredne oksidacione procese kao „processe koji se odvijaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku koji uključuju stvaranje hidroksilnih (OH[•]) radikala u dovoljnoj količini za postizanje efikasnog tretmana prečišćavanja vode“.⁸ Zajednička karakteristika svih naprednih oksidacionih procesa, bez obzira na to koji reakcioni sistem koriste, jeste proizvodnja OH[•] radikala. OH[•] radikali predstavljaju izuzetno reaktivne vrste koje neselektivno reaguju sa većinom organskih molekula sa konstantama brzine koje su reda veličine 10⁶-10⁹ M⁻¹s⁻¹.⁴ Zahvaljujući visokom oksidacionom potencijalu od 2,8 V, u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu (NHE), hidroksilni radikali mogu oksidovati gotovo sva organska jedinjenja do vode i ugljenik(IV)-oksida (CO₂), izuzev određenih jednostavnih organskih molekula kao što su sirćetna, maleinska i oksalna kiselina, aceton ili jednostavni derivati hlora kao što je hloroform.⁷ Usled velike nestabilnosti i reaktivnosti hidroksilni radikali moraju biti kontinuirano generisani *in situ* hemijskim ili fotohemijskim reakcijama.⁹ Svi napredni oksidacioni procesi uključuju dva osnovna koraka, pri čemu je prvi *in situ* formiranje reaktivnih hidroksilnih radikala dok drugi korak predstavlja reakciju hidroksilnih radikala sa organskim jedinjenjem koja se u većini slučajeva odvija ili procesom odvajanja vodonika, u slučaju alkana i alkohola, ili elektrofilnom adicijom na dvostruku vezu u slučaju aromatičnih jedinjenja.⁷ U idealnom slučaju, napredni oksidacioni procesi dovode do potpune mineralizacije organskih jedinjenja do vode, CO₂ i neorganskih jedinjenja/soli (u zavisnosti od substituenata).

Napredni oksidacioni procesi se mogu klasifikovati na različite načine, prema sastavu reakcionog sistema mogu se podeliti na homogene i heterogene, dok se prema metodi stvaranja OH radikala mogu podeliti na hemijske, elektrohemijske, sonohemijske, ili fotohemijske.⁶ Ključni napredni oksidacioni procesi uključuju homogenu i heterogenu fotokatalizu pod uticajem bliskog ultraljubičastog i sunčevog zračenja, elektrolizu, Fentonov proces, ozonizaciju i oksidaciju vlažnim vazduhom.⁵

Visoka cena primene naprednih oksidacionih procesa predstavlja osnovni nedostatak koji ograničava njihovu komercijalnu primenu. Jedan od načina za prevazilaženje ovog problema jeste korišćenje ovih procesa u kombinaciji sa konvencionalnim metodama prečišćavanja vode. Npr. njihovom primenom teško razgradiva organska jedinjenja mogu biti prevedena u biorazgradive produkte koji se potom mogu tretirati konvencionalnim biološkim tretmanima. Takođe, troškovi procesa mogu biti u značajnoj meri umanjani korišćenjem obnovljivih izvora energije, tj. procesa koji se zasnivaju na korišćenju energije sunčevog zračenja. Energija kojom Sunce obasja površinu Zemlje tokom jednog sata odgovara približno godišnjoj globalnoj energetskej potrošnji.¹⁰ Zbog toga je velika pažnja usmerena na istraživanje novih metoda za razvoj i korišćenje energije sunčevog zračenja koje predstavlja beskonačan izvor energije. U tom smislu, jedan od najpogodnijih i najispitivanijih naprednih oksidacionih procesa jeste heterogena fotokataliza pod uticajem sunčevog zračenja, koja se pokazala kao veoma efikasna u degradaciji širokog spektra organskih zagađivača.

Heterogena fotokataliza se zasniva na konverziji energije fotona u hemijski energiju i na formiranju visoko reaktivnih oksidacionih vrsta, najčešće hidroksilnih radikala, čime se može postići efikasno prečišćavanje vode putem redoks reakcija.^{1,11,12} Proces fotokatalize obuhvata seriju redoks procesa iniciranih svetlošću koji rezultuju degradacijom i mineralizacijom organskih jedinjenja u prisustvu vode i kiseonika. Osnovne prednosti ove metode, koje je čine primenjivom u tretmanu zagađenih voda su:

- heterogene fotokatalitičke reakcije se odvijaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku,
- kiseonik neophodan za odvijanje reakcije dobija se direktno iz atmosfere,
- rezultuju potpunom mineralizacijom organskih jedinjenja,
- kao izvor energije može se koristiti energija sunčevog zračenja,
- fotokatalizatori su jeftini, dostupni, netoksični, hemijski i fizički inertni i obnovljivi.¹

U skladu sa navedenim prednostima, heterogena fotokataliza predstavlja jednu od najperespektivnijih metoda za rešavanje energetske i ekološke probleme u budućnosti. Osnovni cilj razvoja metode prečišćavanja vode na bazi heterogene fotokatalize jeste degradacija teško razgradivih jedinjenja bilo kompletnom mineralizacijom ili njihovim prevođenjem u lakše razgradiva netoksična jedinjenja. Pri tome, jedan od najvećih izazova u savremenoj nauci jeste sinteza visoko aktivnih, selektivnih i dugotrajnih fotokatalizatora.

U cilju detaljnog razumevanja osnovnog principa i mehanizma heterogene fotokatalize, neophodno je najpre razmotriti nekoliko osnovnih definicija relevantnih u ovom kontekstu. Najčešće korišćeni materijali u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama jesu poluprovodnici, čija će osnovna svojstva i elektronska struktura biti opisani u daljem tekstu.

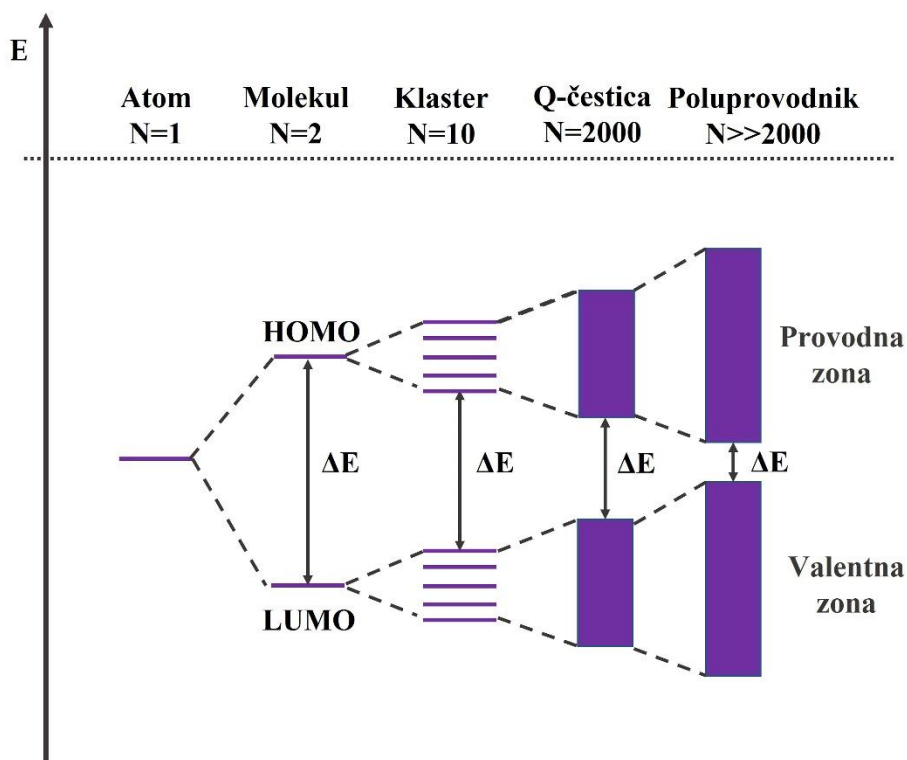
2.2. Poluprovodnici

Poluprovodnici imaju veoma široku primenu u heterogenoj fotokatalizi zahvaljujući svojoj pogodnoj elektronskoj strukturi koja omogućava prostorno razdvajanje pobuđenih nosilaca naelektrisanja koje nastaje kao rezultat apsorpcije fotona odgovarajuće energije. Razdvojena naelektrisanja mogu potom stupiti u redoks reakcije sa vrstama adsorbovanim na površini poluprovodnika. U cilju razumevanja ovih procesa neophodno je najpre razmotriti elektronsku strukturu poluprovodnika.

2.2.1. Elektronska struktura poluprovodnika

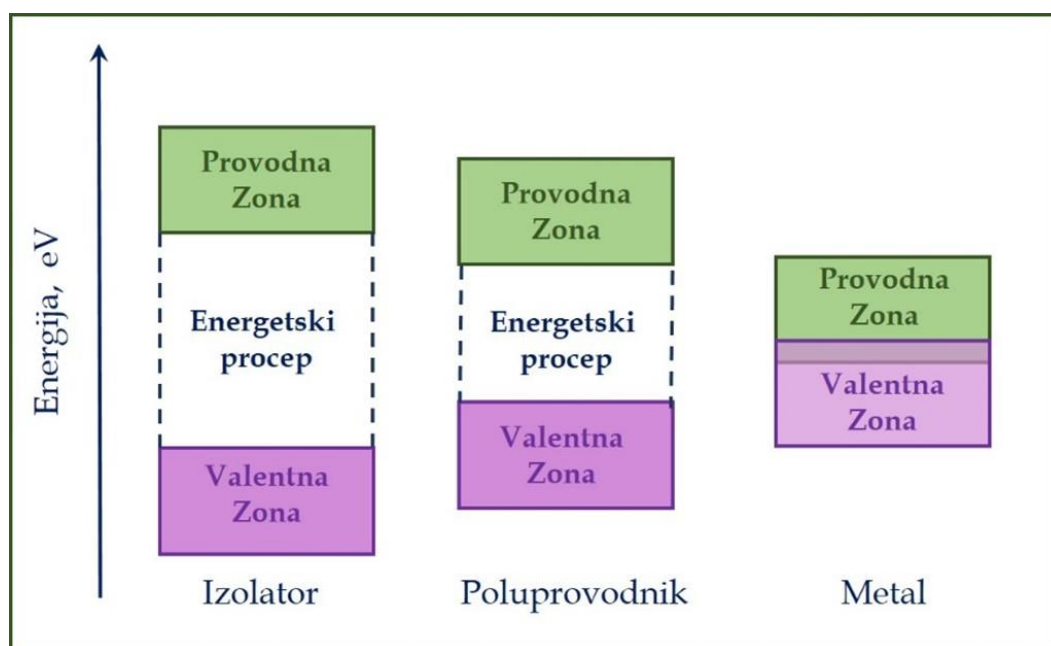
Borov model atoma opisuje elektronsku strukturu atoma pretpostavljajući postojanje diskretnih energetskih nivoa unutar kojih se u skladu sa Paulijevim principom isključenja može smestiti najviše dva elektrona suprotnog spina.¹³ Sa druge strane, teorija molekulskih orbitala opisuje elektronsku strukturu molekula koja nastaje kao rezultat interakcije dva ili više atoma.¹⁴ Prilikom približavanja dva atoma i formiranja molekula dolazi do preklapanja, odnosno, linearne kombinacije njihovih atomskih orbitala i formiranja novih, molekulskih orbitala: vezivne (simetrične) i antivezivne (asimetrične) molekulske orbitale. Novonastale molekulske orbitale nalaze se na energijama različitim od energija izgrađivačkih atomskih orbitala, pri čemu se vezivna molekulska orbitala nalazi na nižoj, a antivezivna molekulska orbitala na višoj energiji u odnosu na energiju odgovarajućih atomskih orbitala.

Koncept molekulskih orbitala može se proširiti na kristale uz pretpostavku da se orbitale svakog atoma u kristalu preklapaju samo sa orbitalama najbližih suseda. Kako se kristali sastoje od veoma velikog broja atoma, umesto jednog nivoa (jednako za svih N izolovanih atoma) u čvrstom telu se pojavljuje N blisko raspoređenih nivoa koji obrazuju energetske zone.¹⁵ Na slici 2.1. je dat šematski prikaz porekla zonske elektronske strukture poluprovodničkih materijala koja nastaje sa porastom broja monomernih jedinica od jedan do preko 2000.¹⁶ Dakle, kao rezultat preklapanja orbitala i male razlike u njihovim energijama, dolazi do širenja orbitala u energetske zone. Vezivne molekulske orbitale koje su popunjene elektronima formiraju valentnu, a antivezivne, nepopunjene, molekulske orbitale provodnu zonu poluprovodnika.¹⁵ Između valentne i provodne zone nalazi se oblast za elektrone zabranjenih energetskih nivoa koja se naziva energetska procepa.



Slika 2.1. Promene u elektronskoj strukturi poluprovodnika sa porastom broja monomernih jedinica od 1 do preko 2000.¹⁶ "Copyright © 1995, American Chemical Society, Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, et al, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chemical Reviews, American Chemical Society".

Prema karakteru zonske elektronske strukture materijali se mogu podeliti na provodne (metali) i neprovodne (poluprovodnici i izolatori) što je šematski prikazano na slici 2.2. U metalima, valentna (popunjena) i provodna (prazna ili polupopunjena) zona se ili preklapaju ili su razdvojene vrlo uskim energetske procepom čija je vrednost približno jednaka termalnoj energiji elektrona na sobnoj temperaturi, što metale određuje kao materijale izuzetne električne provodljivosti. U neprovodnim materijalima, poluprovodnicima i izolatorima, valentna (popunjena) i provodna (prazna) zona su razdvojene energetske procepom čija vrednost se kreće od 0,5 do 3,5 eV u slučaju poluprovodnika, odnosno $>3,5$ eV u slučaju izolatora. Dakle, razlika između izolatora i sopstvenih poluprovodnika je samo kvantitativna. Svi sopstveni poluprovodnici jesu izolatori na $T=0$ K, dok se svi izolatori mogu razmatrati kao poluprovodnici na $T>0$ K.¹⁷ Takođe, treba naglasiti da provodljivost poluprovodnika generalno raste sa porastom temperature, dok provodljivost metala opada sa porastom temperature.¹⁷

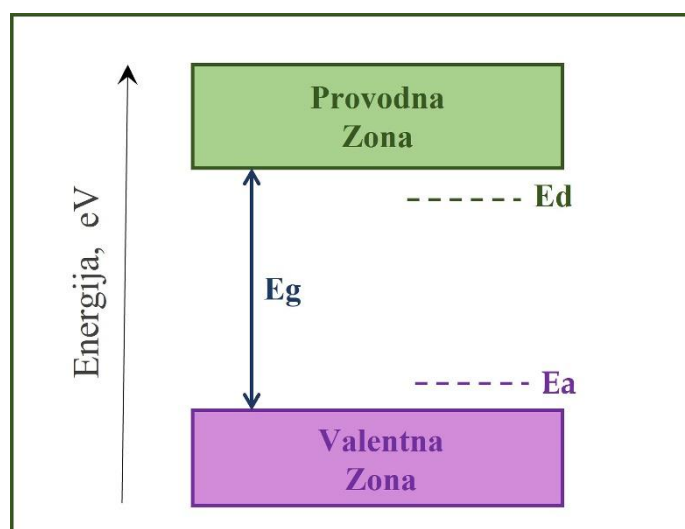


Slika 2.2. Šematski prikaz zonske elektronske strukture metala, poluprovodnika i izolatora.¹⁵

2.2.2. Sopstveni i primesni poluprovodnici

Poluprovodnici se generalno mogu podeliti na sopstvene i primesne. Poluprovodnici kod kojih su nosioci naelektrisanja nastali isključivo termalnom ekscitacijom i koji sadrže neznatnu količinu primesa ili defekata ($\leq 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$) nazivaju se *sopstveni poluprovodnici*.¹⁸ Na temperaturi apsolutne nule, čist, savršen kristal sopstvenog poluprovodnika se ponaša kao izolator.¹⁵ Sva energetska stanja unutar valentne zone su popunjena, dok su sva stanja unutar provodne zone nepopunjena. Sa porastom temperature raste i verovatnoća da pojedini elektroni dobiju energiju dovoljnu za savladavanje energetske procepa, pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu i formiranja šupljine unutar provodne zone poluprovodnika. Šupljine predstavljaju nosioce pozitivnog naelektrisanja i takođe mogu učestvovati u procesu provodljivosti. U prisustvu električnog polja elektroni i šupljine se kreću u suprotnim smerovima, ali doprinose struji u istom smeru. Ovako nastali nosioci naelektrisanja nazivaju se *sopstveni nosioci naelektrisanja*. U sopstvenim poluprovodnicima za svaki elektron u provodnoj zoni, postoji odgovarajuća šupljina u valentnoj zoni. U skladu sa tim, koncentracija elektrona je jednaka koncentraciji šupljina, i naziva se sopstvenom *koncentracijom nosilaca naelektrisanja*, n_i . *Primesni poluprovodnik* jeste poluprovodnik koji nastaje kontrolisanim uvođenjem atoma nečistoća (primesa) u kristalnu strukturu sopstvenog poluprovodnika kroz proces

koji se naziva dopiranje. Dopiranje poluprovodnika rezultuje promenama u relativnoj koncentraciji elektrona i šupljina koje zavise od vrste i koncentracije atoma dopanta. Nečistoće koje svojim prisustvom povećavaju broj elektrona u provodnoj zoni nazivaju se *donori*, a poluprovodnici dopirani atomima donora poluprovodnici *n-tipa*. Nečistoće koje doprinose povećanju broja šupljina u valentnoj zoni nazivaju *akceptori*, a poluprovodnici dopirani atomima akceptora poluprovodnici *p-tipa*. Dominantni nosioci naelektrisanja u poluprovodnicima n-tipa jesu elektroni, dok su u poluprovodnicima p-tipa to šupljine. Prilikom dopiranja poluprovodnika donorskim ili akceptorskim nečistoćama, dolazi do formiranja donorskih, odnosno akceptorskih energetske nivoa unutar energetske procepa poluprovodnika, što je šematski predstavljeno na slici 2.3. Donorski (E_d) i akceptorski (E_a) nivoi unutar energetske procepa se, u opštem slučaju, mogu klasifikovati kao plitki i duboki, u zavisnosti od udaljenosti od najbliže ivice zone.



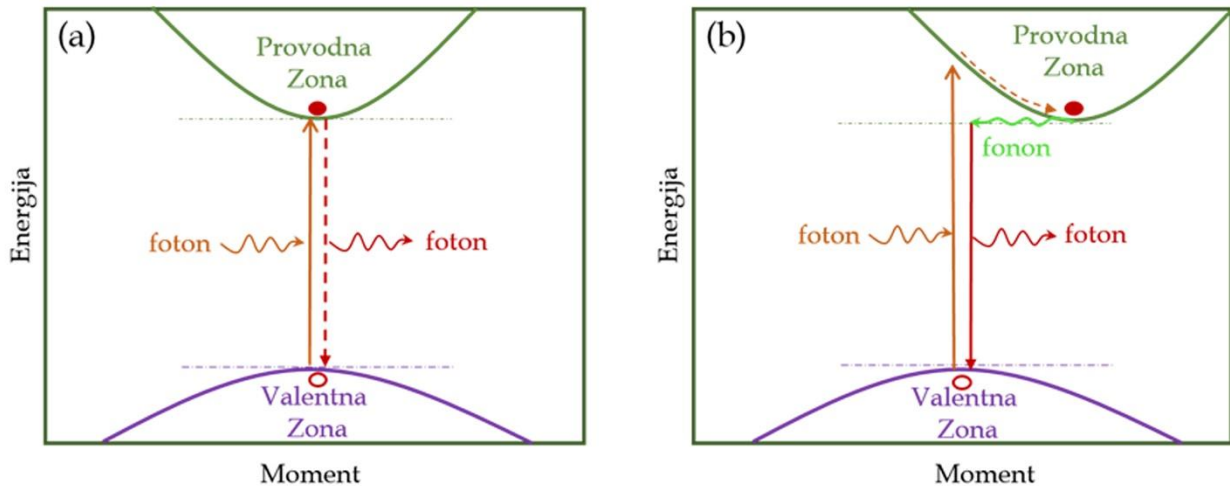
Slika 2.3. Šematski prikaz donorskih (E_d) i akceptorskih (E_a) nivoa smeštenih unutar energetske procepa poluprovodnika.¹⁷

Osim termičkim pobuđivanjem, energiju potrebnu za savladavanje energetske procepa, i formiranje parova elektron-šupljina, elektroni mogu dobiti i u nekom drugom procesu prenosa energije, pa i u procesu apsorpcije fotona odgovarajućih energija. Osvetljavanjem poluprovodnika svetlošću čija energija odgovara energetske procepu dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu. Jedinstvena elektronska struktura poluprovodnika koja omogućava prostorno razdvajanje naelektrisanja koje nastaje kao rezultat apsorpcije fotona odgovarajuće energije čini osnovu fotokatalitičkih procesa. Pri tome su fotokatalitička svojstva poluprovodnika direktno povezana sa veličinom i tipom energetske procepa poluprovodnika.

2.2.3. Direktni i indirektni poluprovodnici

Energetski procep poluprovodnika se može klasifikovati kao direktan ili indirektan.¹⁹ Energetski procep nazivamo direktnim kada se minimum energije (dno) provodne zone nalazi tačno iznad maksimuma energije (vrha) valentne zone u recipročnom k -prostoru.^{15,19} U suprotnom, energetski procep nazivamo indirektnim. Na slici 2.4. je dat šematski prikaz elektronskih prelaza kod direktnog (a) i indirektnog (b) poluprovodnika. Orbitale kristala na vrhu valentne zone i dnu provodne zone imaju iste vrednosti talasnog vektora, k , u slučaju kristala sa direktnim energetske procepom, odnosno različite vrednosti talasnog vektora u slučaju materijala sa indirektnim energetske procepom. Da bi prelaz elektrona između valentne i provodne zone bio dozvoljen moraju biti

zadovoljeni zakoni održanja energije i momenta impulsa.¹⁹ Dakle, direktan prelaz se dešava kada elektron prelazi sa maksimuma valentne zone na minimum provodne zone koje se nalaze na istoj vrednosti talasnog vektora k , u skladu sa tim $\Delta k=0$ i ukupna energija i moment elektrona ostaju očuvani. Indirektan prelaz predstavlja prelaz elektrona između maksimuma valentne i minimuma provodne zone koje se nalaze na različitim vrednostima talasnog vektora k , $\Delta k \neq 0$, što ovaj prelaz čini zabranjenim zbog nemogućnosti očuvanja momenta. U ovom slučaju prelaz se odvija indirektno uz učešće dodatne čestice (najčešće fonona) čime se omogućava održanje momenta.¹⁵ Tip energetskog procepa poluprovodnika je od velike važnosti, jer verovatnoća apsorpcije ili emisije fotona u blizini energetskog procepa direktno zavisi od tipa procepa.¹⁹



Slika 2.4. Šematski prikaz elektronskih prelaza kod direktnog (a) i indirektnog (b) poluprovodnika.¹⁵

Važan parametar u zonskoj teoriji jeste Fermijev nivo. U čvrstim materijalima elektroni se raspoređuju u dozvoljenim energetske nivoima prateći Fermi-Dirakovu statistiku, koja opisuje verovatnoću da će određeni energetski nivo (E) biti zauzet na datoj temperaturi (T), i može se predstaviti sledećim jednačinama:

$$\text{za elektrone:} \quad f_e(E) = \frac{1}{[\exp(E-E_F)/k_B T]+1} \quad (2.1)$$

$$\text{za šupljine:} \quad f_s(E) = 1 - f_e(E) = \frac{1}{[\exp(E_F-E)/k_B T]+1} \quad (2.2)$$

gde je k_B Bolcmanova konstanta, T apsolutna temperatura, a E_F Fermijeva energija (ili Fermijev nivo).¹⁷ Fermijev nivo se definiše kao nivo na kome je verovatnoća nalaženja elektrona jednaka 0,5.¹⁷ U slučaju sopstvenih poluprovodnika Fermijev nivo se nalazi tačno na sredini energetskog procepa i opisuje podjednaku statističku verovatnoću nalaženja nosilaca naelektrisanja u valentnoj i provodnoj zoni poluprovodnika. Dopiranjem poluprovodnika donorskim nečistoćama povećava verovatnoću nalaženja slobodnih elektrona u provodnoj zoni i Fermijev nivo se pomera bliže provodnoj zoni. Dok dopiranjem poluprovodnika akceptorskim nečistoćama povećava verovatnoću nalaženja slobodnih šupljina u valentnoj zoni usled čega se Fermijev nivo pomera bliže valentnoj zoni.

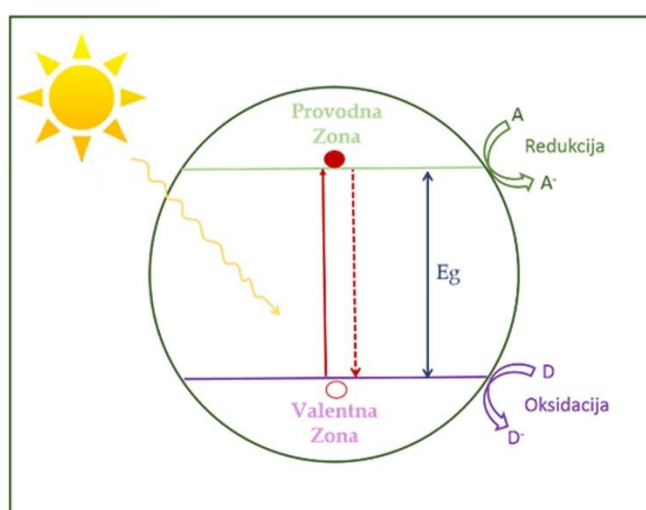
2.3. Osnovni princip heterogene fotokatalize

Fotokataliza se može definisati kao promena brzine hemijske reakcije ili njeno iniciranje pod dejstvom ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja u prisustvu supstance-fotokatalizatora koja apsorbira zračenje i učestvuje u hemijskoj transformaciji reaktanata.²⁰ Fotokatalizatori su supstance koje se, apsorbirajući svetlost, ekscitiraju i stvaraju radikale koji stupaju u reakcije sa ciljanim jedinjenjima. Fotokataliza može biti: homogena, kada su fotokatalizator i reaktanti u istoj fazi (uniformna koncentracija svih sastojaka smeše), i heterogena, kada su fotokatalizator i reaktanti u različitim fazama (različite koncentracije sastojaka smeše u različitim fazama).

Zbog svoje povoljne elektronske strukture, poluprovodnici predstavljaju najčešće korišćene materijale u heterogenim fotokatalitičkim procesima. Dakle, heterogeni fotokatalitički procesi se odvijaju na površini poluprovodnika, tj. fotokatalizatora, i prema Herrmann-u se mogu podeliti na pet osnovnih stupnjeva:²¹

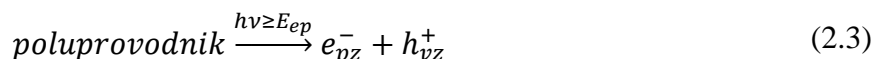
1. Difuzija reaktanata iz rastvora na površinu fotokatalizatora,
2. Adsorpcija najmanje jednog reaktanta na površini fotonom aktiviranog fotokatalizatora,
3. Fotokatalitička reakcija u adsorbovanoj fazi na površini fotokatalizatora,
 - Apsorpcija fotona energije jednake ili veće od energetske procepa fotokatalizatora,
 - Formiranje fotostvorenih elektrona i šupljina,
 - Reakcije transfera elektrona i formiranje radikala,
4. Desorpcija intermedijera sa površine fotokatalizatora i
5. Uklanjanje intermedijera iz oblasti granice faza u rastvor.

Iako je detaljan mehanizam fotokatalitičkog procesa uslovljen svojstvima organskog jedinjenja koje se razgrađuje, generalno je prihvaćeno da su primarne reakcije u okviru fotokatalitičkog procesa površinske redoks reakcije u kojima učestvuju fotostvoreni elektroni i šupljine koji nastaju osvetljavanjem poluprovodnika.²² Dakle, fotokatalitički proces otpočinje osvetljavanjem poluprovodnika svetlošću energije jednake ili veće od energetske procepa poluprovodnika pri čemu dolazi do nastanka pobuđenih vrsta, tj. parova elektron–šupljina, šupljina u valentnoj zoni i elektrona u provodnoj zoni. Šematski prikaz ovih procesa dat je na slici 2.5.



Slika 2.5. Šematski prikaz fotoindukovanog razdvajanja naelektrisanja i redoks reakcija koje slede. E_g predstavlja energetski procep poluprovodnika.¹²

Stvaranje parova elektron-šupljina se može opisati sledećom jednačinom:



gde e_{pz}^- i h_{vz}^+ označavaju elektron u provodnoj, odnosno šupljinu u valentnoj zoni poluprovodnika. Fotostvoreni nosioci naelektrisanja se mogu rekombinovati, mogu biti zarobljeni u metastabilnim površinskim stanjima, ili mogu difundovati na površinu poluprovodnika i učestvovati u redoks reakcijama sa elektrondonorskim i elektronakceptorskim vrstama adsorbovanim na površini poluprovodnika.¹² U odsustvu pogodnih „hvatača“ elektrona i šupljina dolazi do rekombinacije elektrona i šupljina i rasipanja primljene energije u vremenskom intervalu od nekoliko nanosekundi. Međutim, ukoliko su na površini poluprovodnika prisutni pogodni „hvatači“ ili površinski defekti koji mogu zahvatiti elektrone ili šupljine, efikasno se sprečava rekombinacija i omogućava odvijanje sledstvenih redoks reakcija.¹² Redoks potencijal fotostvorenih šupljina i elektrona za većinu poluprovodnika je u intervalu od +1 do +3,5 V, i od +0,5 do -1,5 V (u odnosu na NHE), respektivno, u zavisnosti od tipa poluprovodnika i pH vrednosti.¹² Kada fotostvorena šupljina dospe na površinu poluprovodnika može reagovati sa supstratom koji ima elektrondonorska svojstva (D_{ads}), pri čemu se supstrat oksiduje. Istovremeno, adsorbovani elektronakceptor (A_{ads}) može biti redukovano u reakciji sa fotostvorenim elektronom. Ove reakcije su predstavljene sledećim jednačinama:



Sa druge strane, fotostvoreni elektroni i šupljine se mogu rekombinovati, radijativno ili neradijativno, unutar zapremine ili na površini poluprovodničke čestice, pri čemu je rekombinacija verovatnija u prisustvu nečistoća, defekata kao i svih faktora koji unose nepravilnosti u kristalnu strukturu poluprovodnika.²³ Ona može biti radijativna, praćena emisijom fotona, ili neradijativna, uz oslobađanje toplote.²⁴ Rekombinacija elektrona i šupljina se predstavlja sledećom jednačinom:



gde je E energija izgubljena emisijom fotona ili oslobađanjem toplote. Rekombinacija formiranog para naelektrisanja je nepoželjna jer dovodi do neefikasnosti procesa i do neiskorišćenosti energije koja je dobijena od fotona, zbog čega se smatra jednim od glavnih ograničavajućih faktora efikasnosti fotokatalitičkog procesa.

2.3.1. Apsorpcija fotona, zahvatanje i rekombinacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja

Apsorpcija elektromagnetnog zračenja podrazumeva transfer energije elektromagnetnog zračenja na materijal (poluprovodnik), pri čemu se energija zračenja transformiše u energiju elektronskih ekscitacija.²⁵ Pri tome možemo razlikovati dve vrste procesa:

- *Sopstvena apsorpcija* - Apsorpcija ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja od strane poluprovodnika pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu poluprovodnika i nastanka slobodnih parova elektron-šupljina i/ili apsorpcionih traka ekcitora.²⁰

- *Primesna apsorpcija* - Apsorpcija ultraljubičastog, vidljivog ili infracrvenog zračenja od strane poluprovodnika koja odgovara optičkim prelazima elektrona sa elektronskih nivoa defekata (unutar energetskog procepa) u kontinuum provodne zone, ili šupljina na nivoe valentne zone, ili sa nivoa osnovnog na nivoe pobuđenog stanja datog defekta bilo koje vrste.²⁰

Postoje dve osnovne razlike između fotoaktivacije procesom sopstvene i primesne apsorpcije. Prvo, primesna apsorpcija i formiranje parova elektron-šupljina veoma zavisi od optičkih svojstava defekata i položaja nivoa defekata (osnovnih i pobuđenih) unutar energetskog procepa, pri čemu ne postoji jednostavna korelacija između dominantne vrste tačkastih defekata i elektronskih svojstava poluprovodnika.²⁶ Drugo, tokom osvetljavanja, apsorpcija svakog sukcesivnog kvanta zračenja energije $h\nu \geq E_{ep}$ se odvija u okviru nekog proizvoljnog centra (čestice), dok se apsorpcija svakog sukcesivnog kvanta zračenja energije $h\nu \leq E_{ep}$ od strane defekata odvija u okviru trajnog i ograničenog broja centara.²⁶ Kao posledica toga, efikasnost fotokatalitičkog procesa indukovano sopstvenom i primesnom apsorpcijom se može značajno razlikovati. Takođe, aktivni centri formirani procesom primesne apsorpcije se razlikuju u odnosu na aktivne centre koji se formiraju prilikom sopstvene apsorpcije što dovodi do promena u mehanizmu reakcije. Ovi centri imaju manju oksidoredukcionu snagu koja u nekim slučajevima može biti nedovoljna za iniciranje fotokatalitičke reakcije.

Osnovni tip defekata u oksidima metala (poluprovodnicima) jesu tačkasti defekti: anjonske (kiseonik) i katjonske (metal) vakancije u kristalnoj rešetki poluprovodnika, koji se najčešće opisuju na primeru kristalne rešetke magnezijum(II)-oksida, MgO. Dve osnovne vrste defekata katjonske podrešetke oksida metala jesu defekti povezani sa katjonskim vakancijama, tzv. V_m centri:²⁵

1. V^- centar – katjonska vakancija sa jednom zahvaćenom šupljinom, i
2. V^0 centar – katjonska vakancija sa dve zahvaćene šupljine.

Defekti povezani sa kiseoničnim vakancijama, tzv. F-centri, se mogu podeliti na tri osnovne vrste:²⁶

1. F^{2+} centar - dvostruko naelektrisana (u odnosu na rešetku) i optički neaktivna anjonska kiseonična vakancija,
2. F^+ centar - anjonska vakancija sa jednim zahvaćenim elektronom, i
3. F centar - anjonska vakancija sa dva zahvaćena elektrona.

Kao što je rečeno, apsorpcijom zračenja odgovarajuće energije dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu poluprovodnika i formiranja šupljine u valentnoj zoni. Ovaj proces se najčešće odvija unutar zapremine poluprovodničke čestice, a fotostvoreni nosioci naelektrisanja moraju difundovati na površinu poluprovodnika kako bi učestvovali u redoks reakcijama sa adsorbovanim vrstama na površini poluprovodnika. Sa druge strane, deo nosilaca naelektrisanja biva "zarobljen" na energetskim nivoima unutar energetskog procepa koji potiču od različitih tipova defekata, nečistoća i površinskih stanja. Ovi nivoi, smešteni unutar energetskog procepa, se u odnosu na udaljenost od najbliže ivice zone mogu klasifikovati kao plitki ili duboki. Sa stanovišta fotokatalitičke aktivnosti bitna je razlika između plitkih i dubokih centara. Tipično, duboki centri predstavljaju rekombinacione centre, dok plitki mogu biti povoljni ukoliko je udaljenost od ivica valentne i provodne zone uporediva sa termalnom energijom elektrona i šupljina koji se termalnom energijom mogu osloboditi sa ovih centara.²⁶ Duboki nivoi su F ili V centri koji mogu biti u neaktivnom stanju - bez zahvaćenog naelektrisanja, ili u aktivnom stanju - sa zahvaćenim naelektrisanjem.²⁶ Površinski F i V centri koji sadrže zahvaćeno naelektrisanje (bilo elektrone bilo šupljine) se ponašaju kao fotokatalitički aktivni centri.²⁶ Za naelektrisanja zarobljena u okviru plitkih i dubokih centara moguća su tri procesa:

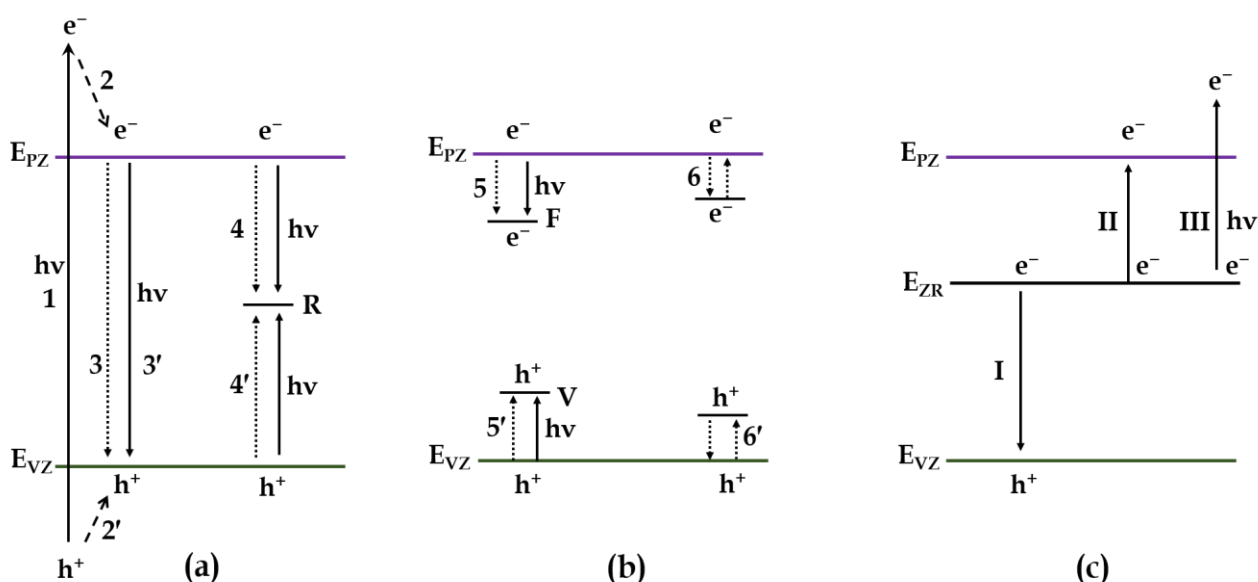
- 1) Proces rekombinacije do kojeg dolazi zahvatanjem naelektrisanja suprotnog znaka od strane istog centra,
- 2) proces termalne relaksacije naelektrisanja do odgovarajuće ivice zone, i

3) proces fotojonizacije zarobljenog naelektrisanja apsorpcijom fotona.²⁵

Rekombinacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja je nepovoljan proces i predstavlja glavno ograničenje rasta fotokatalitičke aktivnosti poluprovodnika. Kao što je rečeno, ona može biti radijativna, praćena emisijom fotona, ili neradijativna, uz oslobađanje toplote. Rekombinacija elektrona i šupljina se može odvijati putem dva mehanizma: direktna rekombinacija slobodnog elektrona iz provodne zone sa slobodnom šupljinom iz valentne zone, i indirektna rekombinacija uz učešće defekata, odnosno rekombinacionih centara, pri kojoj dolazi do sukcesivnog zahvatanja slobodnih naelektrisanja suprotnog znaka od strane rekombinacionog centra, R.²⁵

Iz svega navedenog može se zaključiti da je uticaj defekata na fotokatalitički proces složen, pri čemu defekti mogu imati i pozitivnu i negativnu ulogu u procesu. Mogu predstavljati centre rekombinacije fotostvorenih nosilaca naelektrisanja uzrokujući smanjenje njihove koncentracije. Sa druge strane, defekti lokalizovani na površini poluprovodničke čestice mogu predstavljati površinske aktivne centre fotokatalitičkog procesa.

Šematski prikaz procesa razdvajanja, direktne i indirektna rekombinacije elektrona i šupljina (a), i procesa zahvatanja elektrona i šupljina u okviru plitkih i dubokih centara (b) dat je na slici 2.6.^{25,27} Proces 1 označava razdvajanje naelektrisanja do kojeg dolazi apsorpcijom fotona energije veće od energetskog procepa poluprovodnika ($E > E_{ep}$).^{25,27} U opštem slučaju, tokom ovog procesa elektroni i šupljine se inicijalno pobuđuju na nivoe koji leže iznad dna provodne zone (E_{pz}), odnosno ispod vrha valentne zone poluprovodnika (E_{vz}), respektivno.^{25,27} Nakon toga sledi termalna relaksacija fotostvorenih nosilaca naelektrisanja, procesi 2 i 2'.^{25,27} Proces 3 i 3' predstavljaju radijativnu i neradijativnu direktnu rekombinaciju elektrona i šupljina, a procesi 4 i 4' radijativnu i neradijativnu indirektnu rekombinaciju elektrona i šupljina koja se odvija posredstvom nivoa rekombinacionog centra, R.^{25,27} Zahvatanje elektrona i šupljina u okviru dubokih nivoa i formiranje F i V centara prikazuju procesi 5 i 5'.^{25,27} Zahvatanje i oslobađanje nosilaca naelektrisanja sa tzv. plitkih nivoa prikazuju procesi 6 i 6'.^{25,27} Na slici 2.6. (c) prikazani su procesi rekombinacije (I), termalne jonizacije (II) i fotojonizacije zarobljenih naelektrisanja (III).^{25,27}



Slika 2.6. Šematski prikaz procesa razdvajanja, direktne i indirektna rekombinacije elektrona i šupljina (a), procesa zahvatanja elektrona i šupljina u okviru plitkih i dubokih centara (b), i procesa rekombinacije, termalne jonizacije i fotojonizacije zahvaćenih naelektrisanja (c).²⁵

2.3.2. Mehanizam stvaranja reaktivnih oksidacionih vrsta

Fotokatalitičke reakcije se najčešće odvijaju u vodenoj sredini u prisustvu kiseonika. U tim uslovima, nakon apsorpcije svetlosti, na površini poluprovodnika mogu biti formirane različite reaktivne oksidacione vrste. Mehanizam nastajanja ovih vrsta je detaljno opisan u literaturi^{23,28,29} i biće ukratko opisan u daljem tekstu.

Nakon formiranja parova elektron-šupljina pod dejstvom svetlosti, molekuli vode (H₂O) i/ili hidroksilni joni (OH⁻) mogu predstavljati tzv. hvatače elektronskih šupljina (h⁺), što vodi formiranju vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala (OH[•]). Ove reakcije su predstavljene sledećim jednačinama:



Da bi šupljina mogla oksidovati adsorbovane molekule vode i OH⁻ jone, oksidacioni potencijal reakcija (2.7.) i (2.8.) mora biti negativniji, u odnosu na potencijal maksimuma valentne zone poluprovodnika.

Generalno je prihvaćeno da kiseonik ima veoma važnu ulogu u fotokatalizi. Adsorbovani kiseonik može zahvatiti elektrone formirajući superoksid anjon radikale, O₂^{•-}:



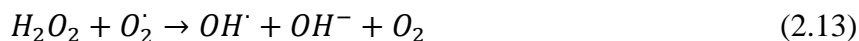
Superoksid anjon radikali su nestabilni, reaktivni i vode stvaranju novih radikala. U reakciji sa jonima vodonika mogu dati hidroperoksilne radikale, HO₂[•]:



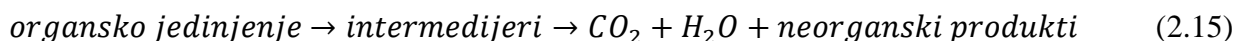
Vodonik peroksid može biti formiran u sledećim reakcijama:

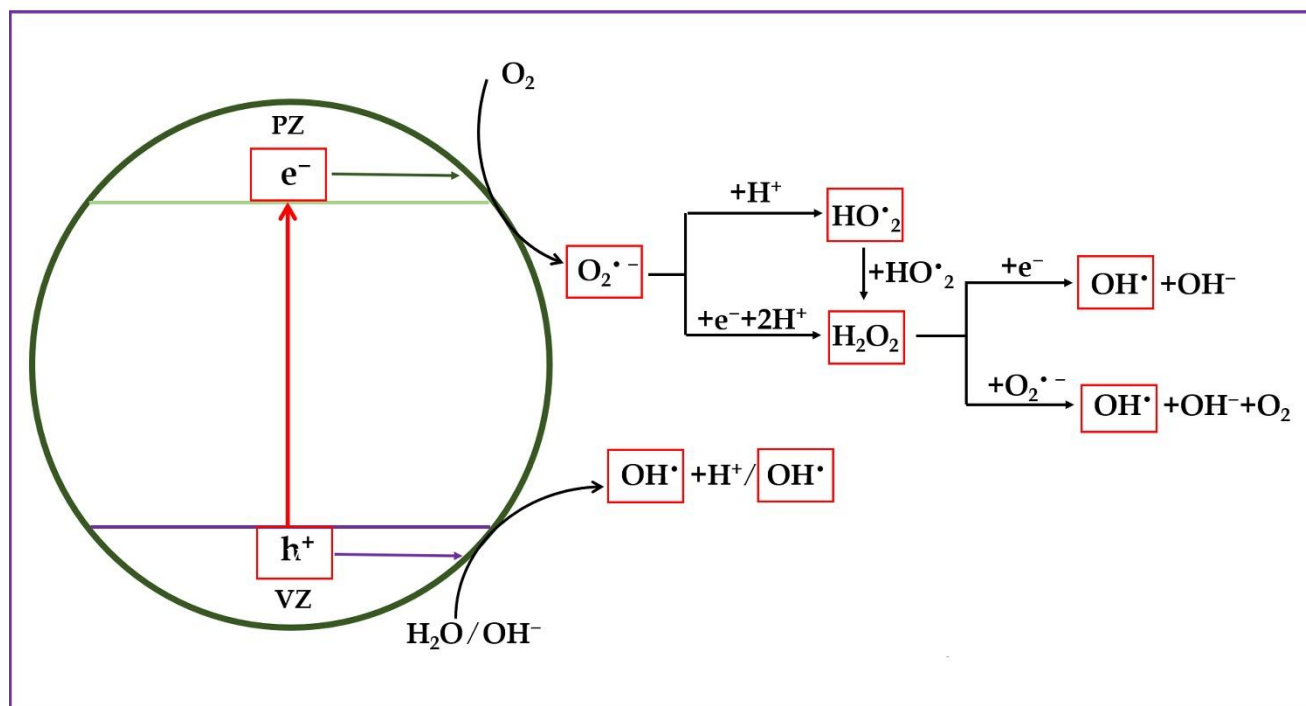


Fotostvoreni vodonik peroksid podleže daljim transformacijama dajući hidroksilne radikale:



Mehanizam nastajanja reaktivnih oksidacionih vrsta šematski je prikazan na slici 2.7. Sve formirane oksidacione vrste mogu reagovati sa organskim molekulima, ali je reakcija formiranja hidroksilnih radikala najpoželjnija, zbog njihove visoke reaktivnosti. Ukupna reakcija oksidacije molekula organskog jedinjenja može se predstaviti sledećom jednačinom:





Slika 2.7. Šematski prikaz reakcija stvaranja reaktivnih oksidacionih vrsta.^{23,28,29}

Potrebno je naglasiti da su neophodna dva/tri elektrona za proizvodnju OH^{\bullet} radikala posredstvom fotostvorenih elektrona, dok je za isti proces dovoljna jedna šupljina. U skladu sa tim najveći deo hidroksilnih radikala biva proizveden u reakcijama u kojima učestvuju šupljine. Pri tome je prisustvo hvatača elektrona (adsorbirani kiseonik) je od veoma velikog značaja za produžetak života fotostvorenih nosilaca naelektrisanja.

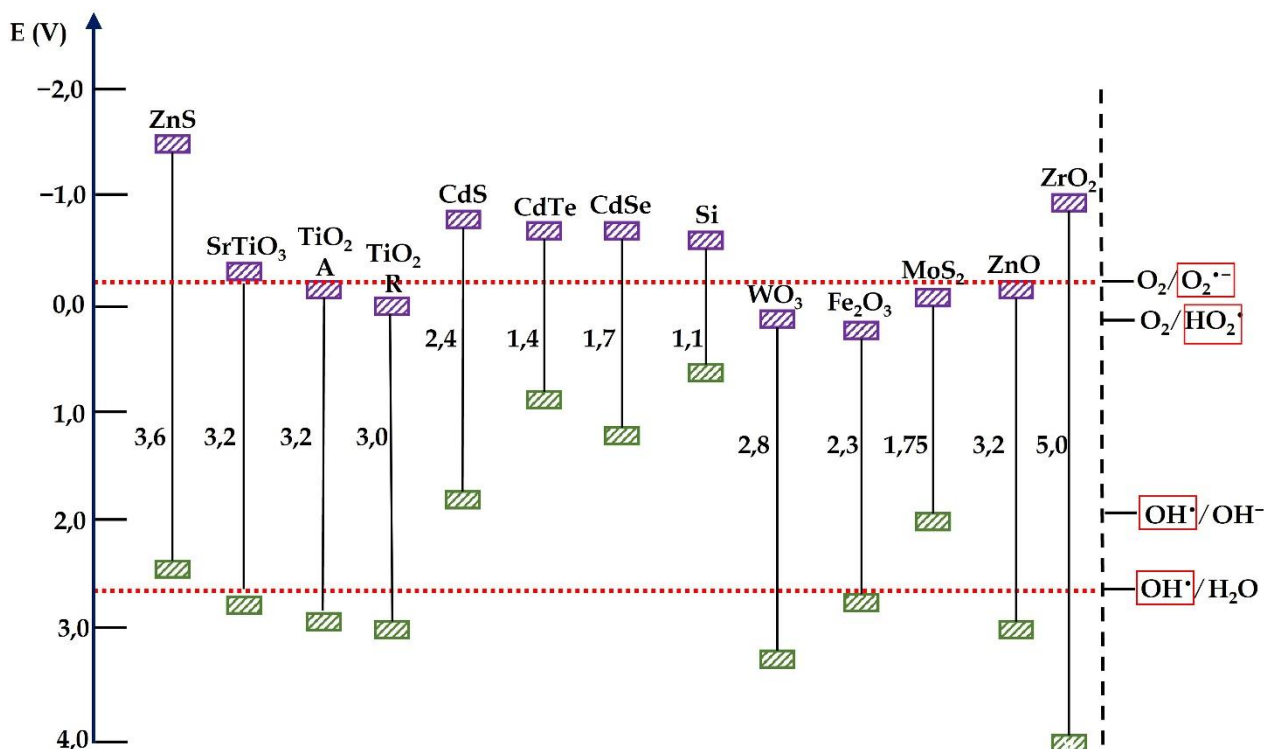
Sve navedene jednačine se odnose na fotokatalitičke reakcije u vodenoj sredini u prisustvu kiseonika. Rezultati istraživanja su pokazali da je u većini slučajeva fotokatalitička aktivnost gotovo u potpunosti suzbijena u odsustvu vode i kiseonika.¹

Priroda “glavne” oksidujuće vrste na površini poluprovodnika još uvek nije potpuno jasna. Mišljenja u literaturi su podeljena, i uglavnom zasnovana na tri moguća mehanizma inicijalne oksidacije organskog jedinjenja: indirektna oksidacija posredstvom površinski vezanih hidroksilnih radikala (odnosno šupljina zarobljenih na površini poluprovodnika), direktna oksidacija fotostvorenim šupljinama pre njihovog zahvatanja unutar zapremine ili na površini čestice i oksidacija posredstvom hidroksilnih radikala u rastvoru.¹² Iako se reakcioni putevi oksidacije u kojima učestvuju šupljine i OH^{\bullet} radikali mogu značajno razlikovati, oba vode do nastanka istih proizvoda slične zastupljenosti, zbog čega ih je teško razlikovati.²²

2.3.3. Izbor optimalnog fotokatalizatora

Elektronska struktura poluprovodnika predstavlja veoma važan parametar prilikom razmatranja fotokatalitičkih procesa. Vrednost energetske procepa poluprovodnika određuje minimalnu energiju upadnog zračenja koje je neophodno primeniti u cilju pokretanja fotokatalitičke reakcije na površini poluprovodničke čestice. Takođe, poznavanje položaja ivica valentne i provodne zone poluprovodnika omogućava procenu termodinamičkih ograničenja fotoreakcija. Položaj minimuma provodne zone poluprovodnika određuje redukcionu potencijal fotostvorenih elektrona, dok položaj

maksimuma valentne zone poluprovodnika određuje oksidacionu sposobnost fotostvorenih šupljina.³⁰ Na slici 2.8. je dat šematski prikaz energetskog procepa i položaja ivica valentne i provodne zone različitih poluprovodnika. Sa termodinamičke tačke gledišta, adsorbovane vrste na površini poluprovodnika mogu biti fotokatalitički redukovane fotostvorenim elektronima ukoliko je njihov redoks potencijal pozitivniji u odnosu na potencijal minimuma provodne zone poluprovodnika, odnosno, oksidovane fotostvorenim šupljinama ukoliko je redoks potencijal adsorbovanih vrsta negativniji u odnosu na potencijal maksimuma valentne zone poluprovodnika.³¹ Dakle, valentna zona poluprovodnika mora biti na odgovarajućem položaju koji omogućava iniciranje reakcije oksidacije od strane fotostvorene šupljine, dok provodna zona mora biti na odgovarajućem potencijalu koji omogućava učešće fotostvorenih elektrona u reakcijama redukcije. U većini fotokatalitičkih reakcija primarni elektronakceptori su molekuli kiseonika, dok molekuli vode i hidroksilni joni imaju ulogu elektrondonorskih vrsta.³⁰ Zbog toga jedan od osnovnih kriterijuma za efikasnu fotokatalitičku degradaciju organskih jedinjenja jeste da su provodna i valentna zona pozicionirane tako da je gornja ivica valentne zone pozitivnija od oksidacionog potencijala hidroksilnog radikala (2,73 V (NHE)), dok donja ivica provodne zone mora biti negativnija od redukcionog potencijala superoksid anjon radikala (-0,33 V (NHE)).^{28,32} Drugim rečima, neophodno je da su oksidacioni potencijal hidroksilnog radikala i redukcionni potencijal superoksid anjon radikala obuhvaćeni energetskim procepom poluprovodnika.



Slika 2.8. Energetski procep i položaji vrha valentne i dna provodne zone različitih poluprovodnika.³⁰

Pored pogodne elektronske strukture, da bi neki poluprovodnik bio dobar fotokatalizator neophodno je i da bude 1) fotoaktivan, 2) sposoban da apsorbuje vidljivo ili blisko ultraljubičasto zračenje, 3) biološki i hemijski inertan, 4) fotostabilan (otporan na fotokoroziju), 5) dostupan (jeftin) i 6) netoksičan.³³

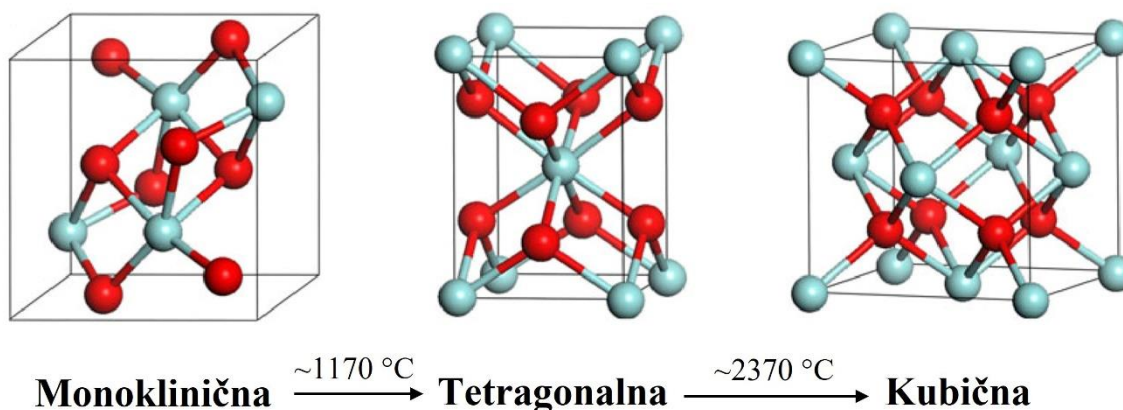
Cirkonijum(IV)-oksid odlikuje relativno širok energetski procep i velika negativna vrednost potencijala provodne zone (slika 2.8.), hemijska i biološka stabilnost, otpornosti na fotokoroziju, netoksičnosti i niska cena što ga čini veoma pogodnim poluprovodničkim materijalom za primenu u fotokatalizi.

2.4. Cirkonijum(IV)-oksid kao fotokatalizator

Cirkonijum(IV)-oksid (ZrO_2) predstavlja veoma značajan materijal, kako u oblasti fundamentalnih istraživanja, tako i u okviru brojnih praktičnih primena. Pogodna hemijska, fizička, optička, dielektrična i mehanička svojstva ZrO_2 , koja uključuju visoku tačku topljenja i termičku stabilnost, hemijsku stabilnost, nisku električnu provodljivost, visoku dielektričnu konstantu, izuzetnu otpornost na habanje i biokompatibilnost, omogućavaju veoma široku i raznoliku primenu ovog materijala.³⁴ ZrO_2 ima veoma značajnu ulogu u tehnologiji gorivnih ćelija i kiseoničnih senzora, katalizi, zaštitnim oblogama za optička ogledala i filtere, keramičkim biomaterijalima, termoluminiscentnim ULJ dozimetrima, kao i u proizvodnji piezoelektričnih, elektrooptičkih, dielektričnih i nanokompozitnih materijala.³⁴⁻³⁸ Takođe, zahvaljujući navedenim svojstvima, predstavlja veoma pogodan poluprovodnički materijal za primenu u mnogim fotokatalitičkim i fotoelektrohemijskim procesima.

Poznate su tri kristalografske forme ZrO_2 : monoklinična, tetragonalna i kubična čije su strukture prikazane na slici 2.9. Tokom zagrevanja ZrO_2 podleže procesima faznih transformacija. Na temperaturama nižim od $1170\text{ }^\circ\text{C}$ stabilna je monoklinična kristalna faza.³⁹ Sa porastom temperature iznad ove vrednosti ZrO_2 se transformiše u tetragonalnu fazu koja je stabilna u temperaturnom intervalu od 1170 do $2370\text{ }^\circ\text{C}$. Na temperaturama višim od $2370\text{ }^\circ\text{C}$ do tačke topljenja, $2680\text{ }^\circ\text{C}$, stabilna je kubična struktura.⁴⁰ Uz to, na visokim pritiscima mogu se javiti i ortorombične forme ZrO_2 koje su metastabilne i pri atmosferskom pritisku transformišu se u monokliničnu fazu.⁴⁰

Monoklinični ZrO_2 ima nisku simetriju i kompleksnu geometrijsku strukturu, sastoji se od Zr^{4+} katjona u koordinaciji 7 i O^{2-} jona u koordinaciji 4 ili 3.⁴¹ Tetragonalni ZrO_2 sadrži Zr^{4+} katjone u koordinaciji 8, sa četiri kiseonikova atoma smeštena u obliku spljoštenog tetraedra, dok preostala četiri kiseonikova atoma čine izduženi tetraedar zakrenut za 90° .⁴¹ Visokotemperaturni kubični ZrO_2 ima površinski centriranu strukturu sa Zr^{4+} katjonima u koordinaciji 8, oko kojih kiseonikovi joni čine dva jednaka tetraedra.⁴¹ Parametri kristalne rešetke polimorfni modifikacija ZrO_2 prikazani su u tabeli 2.1.³⁹⁻⁴¹ Treba naglasiti da su difraktogrami tetragonalne i kubične faze gotovo identični, većina pikova se javlja na istim 2θ vrednostima pri čemu pikovi na oko 34° , 50° i 59° imaju dubletnu strukturu u slučaju tetragonalne faze. Kada su pikovi široki, na primer usled male veličine kristalita, veoma je teško uočiti razliku u difraktogramima ove dve faze.



Slika 2.9. Kristalna struktura monoklinične, tetragonalne i kubične faze cirkonijum(IV)-oksida.⁴¹

Tabela 2.1. Parametri kristalne rešetke monoklinske, tetragonalne i kubične faze cirkonijum(IV)-oksida.³⁹⁻⁴¹

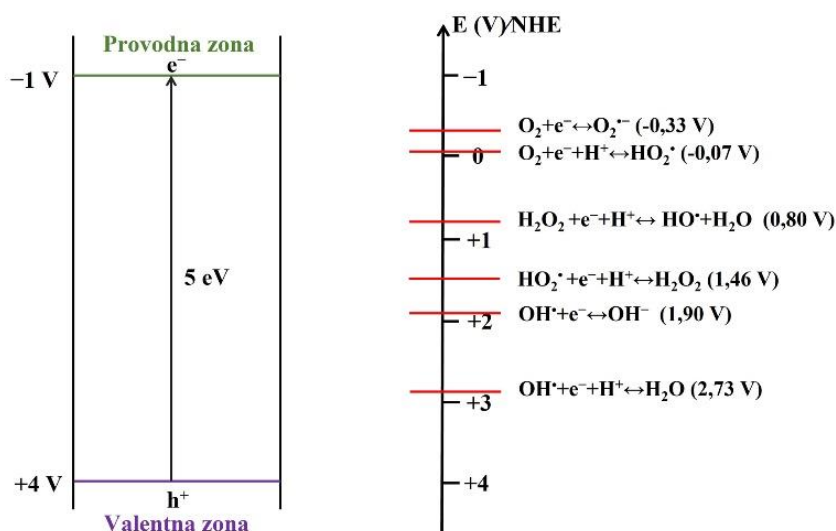
	Monoklinska	Tetragonalna	Kubična
Temperaturski opseg stabilnosti	<1170 °C	1170 – 2370 °C	> 2370 °C
Prostorna grupa	P2 ₁ /c	P4 ₂ /nmc	Fm3m
Parametri jedinične ćelije	a=5,147 Å b=5,198 Å c=5,314 Å β=99,21	a=3,584 Å c=5,170 Å	a=5,083 Å
Zapremina jedinične ćelije	140,36	66,40	131,60
Koordinacioni broj katjona	7	8	8

Kristalna struktura i mehanizam transformacije između različitih polimorfni oblika ZrO₂ je od velikog tehnološkog značaja jer omogućava optimizaciju fizičkih i hemijskih svojstava materijala.^{42,43} Kao što je rečeno, na sobnoj temperaturi stabilna je monoklinska faza ZrO₂, međutim istraživanja su pokazala da tokom procesa nukleacije i temperaturnog tretmana najpre dolazi do formiranja tetragonalne faze ZrO₂.⁴⁴ Prisustvo metastabilne tetragonalne faze na niskim temperaturama može biti pripisano uticaju hemijskih defekata, odnosno prisustvu anjonskih nečistoća, strukturnoj sličnosti između tetragonalne faze i amornog ZrO₂ koji predstavlja prekursor tokom procesa kristalizacije, kao i efektu veličine čestica koji je baziran na nižoj površinskoj energiji tetragonalne u odnosu na monoklinsku fazu ZrO₂.⁴⁴ Garvie je izneo hipotezu da tetragonalna faza ZrO₂ ima nižu slobodnu površinsku energiju u odnosu na monoklinsku fazu, što objašnjava spontanu pojavu tetragonalne faze na sobnoj temperaturi pri određenoj kritičnoj veličini kristalita.⁴⁵ Prisustvo napreznja rešetke i defekata u kristalnoj strukturi onemogućava transformaciju iz tetragonalne u monoklinsku fazu ispod određene, kritične vrednosti veličine čestica, koja iznosi oko 30 nm za čist ZrO₂.⁴⁴

Visokotemperaturske faze ZrO₂ mogu biti stabilisane na sobnoj temperaturi dopiranjem di-, tri- i tetravalentnim metalima kao što su kalcijum, magnezijum, itrijum, lantan, iterbijum i cerijum.⁴² Stabilizacija tetragonalne faze ZrO₂ u širokom opsegu temperatura, koja se može postići dopiranjem ZrO₂ oksidima metala kao što su CaO, MgO, Y₂O₃, se može pripisati strukturnim sličnostima između ZrO₂ i dopanta, većem katjonskom radijusu dopanta u odnosu na radijus Zr⁴⁺ jona, kao i formiranju kiseoničnih vakancija koje nastaju kao rezultat prisustva dvovalentnih i/ili trovalentnih katjona u strukturi ZrO₂.⁴⁴ Prisustvo kiseoničnih vakancija je povezano sa pojavom napreznja rešetke i/ili defekata u kristalnoj strukturi, što rezultuje povećanjem vrednosti kritične veličine čestica i, posledično, povećanjem temperature transformacije iz tetragonalne u monoklinsku fazu.

Cirkonijum(IV)-oksid pripada grupi poluprovodnika sa širokim energetskeg procepa. U literaturi se mogu naći različite vrednosti energetskeg procepa ZrO_2 koje se kreću u opsegu od 3,25 eV do 5,1 eV.^{46,47} Najčešće prihvaćena vrednost energetskeg procepa ZrO_2 iznosi 5 eV, sa vrednošću potencijala provodne zone od -1 V, i potencijalom valentne zone od 4 V (u odnosu na NHE pri pH=0).⁴⁸ U ZrO_2 , najviša molekulska orbitala (HOMO) valentne zone potiče od 2p orbitala kiseonika, dok najniža molekulska orbitala (LUMO) provodne zone potiče od 4d nivoa Zr^{4+} jona.³⁴ Dijagram energetskeg zona ZrO_2 je šematski prikazan na slici 2.10., na kojoj su takođe prikazani i potencijali formiranja primarnih reaktivnih oksidacionih vrsta. Redoks potencijal fotostvorenih šupljina, koji odgovara minimumu valentne zone, iznosi +4 V (NHE). Visoka vrednost potencijala fotostvorenih šupljina omogućava formiranje hidroksilnih radikala u reakciji između šupljina i molekula vode ili OH jona. Redoks potencijal elektrona u provodnoj zoni iznosi -1 V (NHE), što je dovoljno za redukciju molekula O_2 do superoksid anjon radikala ili vodonik peroksida. U zavisnosti od konkretnih uslova reakcije, šupljine, hidroksilni radikali, superoksid anjon radikali, kao i vodonik peroksid mogu imati značajnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičkog procesa.

Relativno veliki energetskeg procep i visoka negativna vrednost potencijala provodne zone omogućavaju upotrebu ZrO_2 u fotokatalitičkoj proizvodnji vodonika razlaganjem vode.⁴⁹ U literaturi su objavljeni brojni radovi koji su se bavili mogućnošću primene ZrO_2 u različitim fotokatalitičkim procesima kao što su: fotokatalitička degradacija 4-hlorofenola⁵⁰, 4-nitrofenola⁵¹, 1,4-pentandiola⁵², metil oranža^{47,53}, metilenskog plavog⁴⁸, rodamina B^{54,55}, fenola⁵⁶, i fotokatalitička redukcija CO_2 ⁵⁷. Iako čist ZrO_2 ima apsorpcioni maksimum na oko 250 nm, neki uzorci su pokazali nezanemarljivu apsorpciju u bliskoj ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti koja nastaje kao rezultat prisustva defekata u strukturi ZrO_2 .⁵⁸ Pokazano je da nanostrukturni ZrO_2 može biti primenjen i u fotokatalitičkoj degradaciji organskih jedinjenja pod uticajem zračenja energije niže od energije energetskeg pocepa ZrO_2 , što se pripisuje prisustvu različitih nivoa nečistoća i međuzonskih stanja unutar energetskeg procepa ZrO_2 .



Slika 2.10. Šematski prikaz dijagrama elektronske strukture ZrO_2 , reakcija i potencijala reakcija formiranja različitih reaktivnih oksidacionih vrsta.^{28,30,32}

Međutim, velika vrednost energetskeg procepa ZrO_2 predstavlja jedan od ključnih nedostataka ovog materijala, jer je za fotoaktivaciju neophodna primena ultraljubičastog zračenja koje čini samo mali udeo (oko 5 %) u spektru sunčevog zračenja.⁵⁹ Poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti ZrO_2 može se postići kontrolom strukturnih i morfoloških svojstava materijala kroz pažljiv odabir metode i parametara sinteze, kao i primenom različitih metoda kojima se postiže pomeranje praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra i/ili smanjenje brzine rekombinacije fotostvorenih nosilaca naelektrisanja.

Veličina, morfologija i struktura nanočestica u velikoj meri zavisi od primenjene metode i parametara sinteze. Nanostrukturni ZrO_2 može biti sintetisan primenom različitih metoda kao što su: koprecipitacija, elektrodepozicija, hidrotermalna, solvotermalna i sol-gel metoda.⁶⁰ Hidrotermalna metoda predstavlja jednu od najčešće korišćenih metoda sinteze nanomaterijala visoke čistoće, kontrolisane stehiometrije, uske raspodele veličine čestica, kontrolisane morfologije i visoke kristaliničnosti.³⁴ Hidrotermalna (solvotermalna) sinteza je hemijska reakcija u zatvorenom sistemu u prisustvu vode (odnosno organskog rastvarača u slučaju solvotermalne sinteze) u uslovima visokog pritiska i temperature. Ova metoda omogućava jednostavnu kontrolu strukture, oblika i veličine, a samim tim i hemijskih, fizičkih i optičkih svojstava sintetisanih materijala, zbog čega se veoma često koristi u sintezi nanomaterijala ZrO_2 .^{34,40,61}

Metoda sinteze ima veliki uticaj na kristalnu strukturu sintetisanog materijala. Različite polimorfne oblike ZrO_2 odlikuju i različita površinska svojstva, što može imati značajan uticaj na fotokatalitičku aktivnost.⁴⁷ Ma i saradnici su ispitivali i poredili površinska svojstva različitih kristalnih oblika ZrO_2 i pokazali da različite polimorfne oblike ZrO_2 odlikuje prisustvo različitih površinskih hidroksilnih grupa kao i različita kiselo-bazna svojstva.⁶² Basahel i saradnici su poređenjem efikasnosti monokliničkog, tetragonalnog i kubičnog ZrO_2 u fotokatalitičkoj degradaciji metil oranža, pokazali da se najbolji rezultati postižu u slučaju monokliničnog ZrO_2 , što je pripisano uticaju nekoliko različitih faktora, među kojima su visoka kristaliničnost, široka raspodela veličine pora, kao i velika gustina površinskih hidroksilnih grupa.⁴⁷

Na kristalnu strukturu ZrO_2 u značajnoj meri utiče i temperatura žarenja, koje može biti primenjeno kao dodatni korak nakon sinteze uzoraka. U literaturi je objavljen veliki broj studija koja su se bavile ispitivanjem efekta temperature žarenja na strukturalna, optička i termalna svojstva nanostrukturna ZrO_2 .⁶⁰ Ispitivanjem uticaja tri različite temperature žarenja (500 °C, 600 °C i 700 °C) na strukturalna, morfološka i optička svojstva nanomaterijala ZrO_2 sintetisanih sol-gel metodom, pokazano je da sa porastom temperature žarenja dolazi do transformacije iz tetragonalne u monokliničnu fazu kao i do promene oblika (od sfernih čestica do nanoštapića), veličine (od 8 nm do 32 nm) i vrednosti energetske procepa (od 5,1 eV do 4,3 eV) sintetisanih nanočestica.⁶⁰

U literaturi je, takođe, posvećena velika pažnja utvrđivanju odnosa između morfologije i svojstava nanomaterijala. Pažljiva kontrola morfoloških svojstava ZrO_2 , poroznosti i kristalne strukture omogućava povećanje efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja, produženje života fotostvorenih nosilaca naelektrisanja, kao i olakšavanje pristupa reaktanata površinskim aktivnim centrima.⁴⁷ Poslednjih nekoliko decenija, objavljene su brojne studije kontrolisane sinteze nanomaterijala na bazi ZrO_2 različitog oblika, kao što su nanočestice, nanotrake, nanoštapići, nanožice, nanotube i šuplje strukture.⁵⁶ Fang i saradnici su ispitivali fotokatalitičku aktivnost nanotuba ZrO_2 pri fotokatalitičkoj razgradnji metil oranža i pokazali da brzina fotodegradacije raste sa porastom dijametra nanotuba.⁶³ Fotokatalitička efikasnost nanostrukturna ZrO_2 uske raspodele veličine čestica prosečnog dijametra oko 8 nm u fotokatalitičkoj degradaciji rodamina B pod uticajem ultraljubičastog zračenja je ispitana od strane Zhang-a i saradnika.⁵⁴ Ustanovljeno je da je fotokatalitička efikasnost rezultat visoke gustine kiseoničnih vakancija na površini nanostrukturna ZrO_2 . Shu i saradnici su pokazali da nanostrukture ZrO_2 u obliku cveta pokazuju veoma visoku fotokatalitičku efikasnost koja nastaje kao rezultat specifičnih izloženih ravni u ovim strukturama.⁵⁶ Takođe, pokazano je da tetragonalne zvezdaste nanostrukture ZrO_2 pokazuju veoma visoku fotokatalitičku aktivnost i selektivnost u fotokatalitičkoj degradaciji anjonskih boja koja je pripisana površinskom naelektrisanju i kiselim centrima na površini ovih struktura.⁶⁴

Osim pažljivom kontrolom strukturalnih i morfoloških svojstava materijala, poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti ZrO_2 se može postići dopiranjem kao i formiranjem nanokompozita o čemu će biti više reči u narednom odeljku.

2.4.1. Metode poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti cirkonijum(IV)-oksida

2.4.1.1. Dopiranje cirkonijum(IV)-oksida

Veliki broj studija je fokusiran na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti cirkonijum(IV)-oksida kroz proces dopiranja jonima metala i nemetala kojim se može postići povećanje efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja i/ili smanjenje brzine rekombinacije fotostvorenih elektrona i šupljina.⁶⁵⁻⁷³ Pokazano je da se dopiranjem ZrO_2 različitim elementima, kao što su Cr, Mn, Fe, Co i Ni, može postići modifikacija energetskog procepa i poboljšanje fotokatalitičkih svojstava ovog materijala.⁷⁴ Lopez i saradnici su utvrdili da se dopiranjem ZrO_2 jonima prelaznih metala kao što su joni mangana (Mn^{2+}) postiže povećanje fotokatalitičke aktivnosti, dok su Gionco i saradnici pokazali da dopiranje jonima cerijuma (Ce^{4+}) indukuje stvaranje međuzonskih stanja čime se postiže povećanje efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja.^{65,75} Joni gvožđa, Fe^{3+} , zbog svog povoljnog jonskog radijusa (0,64 Å) u odnosu na jonski radijus Zr^{4+} (0,80 Å) kao i sposobnosti povećanja broja kiseoničnih vakancija predstavljaju veoma pogodan izbor prilikom dopiranja ZrO_2 .^{68,69} ZrO_2 dopiran jonima gvožđa može biti sintetisan primenom mnogobrojnih metoda među kojima su najčešće korišćene sol-gel i mehanohemijska metoda.⁶⁷⁻⁷⁰ Xiao i saradnici su dokazali da ZrO_2 dopiran jonima gvožđa odlikuje redukovana vrednost energetskog procepa uz očuvanje visoke vrednosti potencijala provodne zone što omogućava efikasnu primenu ovih materijala u fotokatalitičkoj proizvodnji H_2 razlaganjem vode pod uticajem vidljivog zračenja.⁷⁴ Botta i saradnici su pokazali da ugrađivanje jona gvožđa u strukturu ZrO_2 dovodi do smanjenja brzine rekombinacije fotostvorenih nosilaca naelektrisanja, a samim tim i do povećanja efikasnosti fotokatalitičkog procesa, pri čemu se najveća efikasnost ostvaruje u slučaju uzorka dopiranog sa 5 % gvožđa.⁷⁶

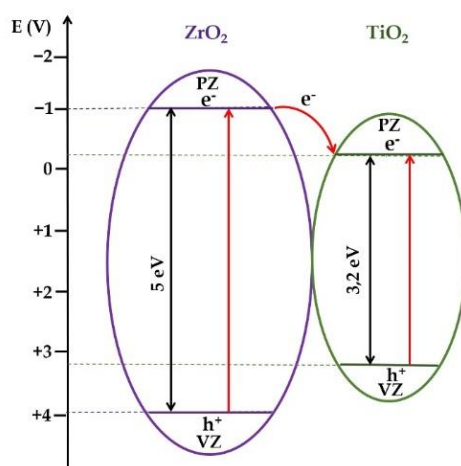
Površinska svojstva materijala na bazi ZrO_2 , koja imaju veoma veliki značaj u fotokatalitičkim reakcijama, se mogu poboljšati dodatkom materijala koje odlikuje velika specifična površina, kao što je na primer silicijum(IV)-oksid (SiO_2).⁷⁷ Pokazano je da se na ovaj način može uticati kako na veličinu specifične površine tako i na kiselost i stabilnost materijala na bazi ZrO_2 . Soled i saradnici su pokazali da specifična površina ZrO_2 dopiranog silicijumom raste sa povećanjem količine dodatog silicijuma.⁷⁸ Veća specifična površina znači i veću mogućnost adsorpcije organskih jedinjenja, ali i molekula kiseonika, vode i OH^- jona koji u reakciji sa fotostvorenim šupljinama i elektronima mogu dati visoko reaktivne radikalske vrste. Takođe, pokazano je da ugrađivanje jona silicijuma u strukturu ZrO_2 dovodi do povećanja temperature kristalizacije i usporavanja rasta kristala u uzorcima ZrO_2 stabilizovanih jonima silicijuma.⁷⁹ Zhao i saradnici su pokazali da dopiranje ZrO_2 jonima Si^{4+} rezultuje značajnim povećanjem specifične površine, odlaganjem procesa kristalizacije, stabilizacijom tetragonalne faze i usporavanjem rasta kristala.⁷⁹ Takođe, utvrđeno je i da veličina i zapremina pora mogu biti kontrolisani promenom udela jona silicijuma ugrađenih u strukturu ZrO_2 .

2.4.1.2. Nanokompoziti na bazi cirkonijum(IV)-oksida

Formiranje nanokompozitnih heterostruktura direktnim spajanjem dva ili više poluprovodnika predstavlja veoma pogodnu tehniku kojom se može postići efikasnije razdvajanje naelektrisanja i povećanje fotokatalitičke aktivnosti. Zbog toga je u literaturi mnogo pažnje posvećeno sintezi i karakterizaciji nanokompozitnih materijala. Titan(IV)-oksid (TiO_2) je jedan od najviše ispitivanih poluprovodničkih materijala.^{31,80,81} U prirodi TiO_2 se pojavljuje u četiri osnovne kristalne faze: anatas, rutil, brukit i TiO_2 (B), pri čemu anatas i rutil imaju tetragonalnu kristalnu strukturu, brukit rombičnu, a TiO_2 (B) monokliničnu.⁸² Sve pomenute kristalne faze titan(IV)-oksida se sastoje od TiO_6 oktaedara, ali se razlikuju u stepenu distorzije oktaedarskih jedinica i načinu njihovog

povezivanja u kristalnu strukturu.⁵⁹ Fotokatalitička aktivnost TiO_2 veoma zavisi od kristalne strukture i faznog sastava materijala. Npr. u slučaju anatasa i rutila, koji predstavljaju najčešće korišćene oblike TiO_2 u fotokatalitičkim ispitivanjima, razlike u kristalnoj strukturi uslovljavaju razlike u gustini i elektronskoj strukturi ovih faza, pa samim tim i razlike u vrednostima energetskog procepa. Zbog toga anatas odlikuje nešto veća vrednost redoks potencijala u odnosu na rutil, ali i veća energija (manja talasna dužina) zračenja koja je neophodna za iniciranje fotokatalitičke reakcije. Takođe, veća specifična površina anatasa u odnosu na rutil, znači i povećanu sposobnost adsorpcije polutanata. Pokretljivost naelektrisanja je veća u rutilu, ali je sa druge strane efikasnost razdvajanja naelektrisanja veća u slučaju anatasa. Zbog ovih prednosti, anatas obično pokazuje bolju fotokatalitičku efikasnost u odnosu na rutil. Sa druge strane, pokazano je da nanočestice TiO_2 sa mešovitim faznim sastavom mogu pokazati poboljšanu fotokatalitičku aktivnost u odnosu na pojedinačne faze. Jedan od primera takvih sistema je i komercijalno dostupan prah TiO_2 P25 (*Degussa*), koji pokazuje veoma visoku fotokatalitičku efikasnost i često se koristi kao referentni materijal u različitim fotokatalitičkim ispitivanjima.⁸³

TiO_2 takođe pripada grupi poluprovodnika sa širokim energetskim procepom. Vrednost energetskog procepa TiO_2 iznosi oko 3,2 eV, dok odgovarajuće vrednosti potencijala provodne i valentne zone TiO_2 , iznose -0,1 V i 3,1 V (u odnosu na NHE), respektivno.⁸⁴ Na slici 2.11. je dat šematski prikaz položaja potencijala maksimuma valentne i minimuma provodne zone ZrO_2 i TiO_2 . Provodna zona ZrO_2 se nalazi na negativnijem potencijalu u odnosu na minimum potencijala provodne zone TiO_2 , dok se valentna zona ZrO_2 nalazi na pozitivnijem potencijalu u odnosu na maksimum potencijala valentne zone TiO_2 . Ovakve vrednosti potencijala provodne i valentne zone TiO_2 i ZrO_2 omogućavaju transfer naelektrisanja u nanokompozitima $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ sa jednog poluprovodnika na drugi čime se efikasno sprečava njihova rekombinacija. Kambur i saradnici su pokazali da zahvaljujući ovakvom relativnom položaju valentne i provodne zone ZrO_2 i TiO_2 , u slučaju bliskog kontakta ova dva oksida dolazi do transfera fotostvorenih elektrona iz provodne zone ZrO_2 u provodnu zonu TiO_2 čime se postiže efikasnije razdvajanje nosilaca naelektrisanja.⁸⁵



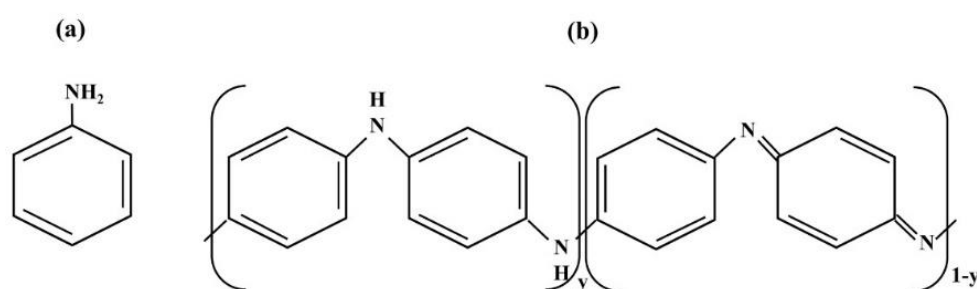
Slika 2.11. Šematski prikaz relativnog položaja maksimuma valentne i minimuma provodne zone ZrO_2 i TiO_2 .⁸⁵

Neppolian i saradnici su ispitivali efikasnost $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ binarnih oksida u fotokatalitičkoj degradaciji 4-hlorofenola i pokazali da se visoka fotokatalitička aktivnost binarnih oksida u najvećoj meri može pripisati procesu transfera elektrona iz provodne zone ZrO_2 u provodnu zonu TiO_2 čime se postiže efikasno razdvajanje naelektrisanja i povećanje kvantne efikasnosti procesa.⁸⁶ Takođe, pokazano je da mešoviti $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ kompozitni oksidi imaju veću specifičnu površinu u odnosu na specifičnu površinu pojedinačnih oksida.⁸⁷ Zorn i Schattka sa saradnicima su ustanovili da $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ binarni oksidi multifazne strukture pokazuju porast brzine fotokatalitičke degradacije različitih polutanata u gasnoj i tečnoj fazi, koja se može pripisati velikoj specifičnoj površini, pogodnoj morfologiji i

strukturi pora kao i prisustvu većeg procenta anatas faze u odnosu na rutil.^{88,89} Das i saradnici su ispitivali fotokatalitičku aktivnost nanokompozita $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ u fotokatalitičkoj oksidaciji fenolnih jedinjenja i pokazali da veća zapremina pora i specifična površina nanokompozita ima značajan uticaj na poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti nanokompozita $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ u poređenju sa čistim oksidima.⁹⁰

Zbog svojih specifičnih fizičko-hemijskih osobina i brojnih potencijalnih primena, nanokompoziti na bazi neorganskih čestica i provodnih polimera privlače veliku pažnju u nauci. Fizičko-hemijska svojstva ovih kompozita mogu biti fino podešavana pažljivim odabirom neorganskih čestica i provodnog polimera, kao i adekvatnim odabirom načina i uslova sinteze.⁹¹⁻⁹³

Polianilin (PANI) zahvaljujući svojim specifičnim osobinama koje mu omogućavaju veoma široku primenu predstavlja jedan od najispitivanijih i najvažnijih provodnih polimera.⁹³ PANI predstavlja organski sistem izgrađen od atoma ugljenjika (C), vodonika (H) i heteroatoma azota (N) koji nastaje kovalentnim povezivanjem monomernih jedinica - anilina (slika 2.12. (a)) i može biti u jednom od svojih brojnih redoks i kiselo-baznih stanja.



Slika 2.13. Struktura anilina (a) i opšta formula baznih formi PANI (b).

Oksidaciono stanje baznog oblika PANI, čija je opšta formula prikazana na slici 2.12. (b), je određeno naizmeničnim povezivanjem benzenoidnih i hinoidnih segmenata. Primenom različitih vrednosti za y u opštoj formuli dobijaju se sledeće bazne forme:

- $y=0$ potpuno oksidovana forma – pernigranilin
- $y=0,25$ 75 % oksidovana forma – nigranilin
- $y=0,5$ 50 % oksidovana forma – emeraldin
- $y=1$ potpuno redukovana forma – leukoemeraldin

Emeraldinska baza sadrži jednake udele amino ($-\text{NH}-$) i imino ($=\text{N}-$) grupa. Nakon protonacije iminskih grupa kiselinom, emeraldinska baza prelazi u bipolaronsku formu emeraldinske soli (PANI-ES), koja se zatim preuređuje u formu polarona.¹⁰² Polaron predstavlja radikal jon (katjon ili anjon) povezan sa distorzijom strukture i prisustvom lokalizovanih elektronskih nivoa unutar energetskog procepa koji se nazivaju polaronski nivoi. Delokalizacijom polarona duž polimernog lanca obrazuje se tzv. delokalizovana polaronska rešetka, koja po strukturi predstavlja radikal–katjonsku formu PANI–ES.¹⁰²

Fizičko-hemijska svojstva različitih formi PANI se međusobno razlikuju, pri čemu se razlike, pre svega, ogledaju u električnim i optičkim svojstvima. Jedina forma PANI koja pokazuje veliku električnu provodljivost jeste emeraldinska so, čija provodljivost može dostići nivo provodljivosti metala ($\sim 10^3$ S/cm). Sa promenom oksidacionog stanja i stepena protonovanja menjaju se i optička svojstva i boja PANI formi od žute (leukoemeraldin), preko plave (emeraldinska baza) i zelene (emeraldinska so) do ljubičaste (pernigranilin). Položaji apsorpcionih traka PANI u ULJ-Vid oblasti zavise od oksidacionog stanja, stepena protonovanja, strukture, dužine i konformacije polimernog lanca. Karakteristične apsorpcione trake u spektru PANI-emeraldinska so forme nalaze se na 330 nm ($\pi-\pi^*$ elektronski prelaz, energetski procep PANI), 440 nm (polaron– π^* prelaz) i 800 nm (π –polaron prelaz).

Kombinacija svojstava PANI i nanočestica metala/oksida metala (Ag, Au, TiO₂, ZnO, SnO₂,...) otvara mogućnost primene ovih nanokompozita u brojnim oblastima, među kojim su i kataliza, elektrokataliza i fotokataliza, elektrohromni uređaji, senzori, punjive baterije itd.⁹⁴⁻¹⁰¹ Za sintezu nanokompozita na bazi PANI najčešće se koriste sledeće metode: hemijska oksidativna polimerizacija anilina u prisustvu nanočestica, elektrohemijska polimerizacija, polimerizacija anilina upotrebom inverznih micela, sol-gel tehnika, sonohemijska sinteza, inverzna emulziona polimerizacija, polimerizacija bazirana na γ -zračenju, itd.¹⁰² Svojstva PANI, kao što su visok apsorpcioni koeficijent u vidljivom delu spektra i visoka pokretljivost nosilaca naelektrisanja čine ga veoma povoljnim kandidatom za nanokompozite na bazi ZrO₂. Istraživanja su pokazala da se kombinacijom svojstava PANI i cirkonijum(IV)-oksida u nanokompozitima ZrO₂PANI može postići poboljšanje termičke stabilnosti, provodljivosti, antibakterijske i fotokatalitičke aktivnosti nanokompozita.¹⁰³⁻¹⁰⁷

2.5. Kinetika fotokatalitičkih reakcija

Za opisivanje kinetike heterogenih katalitičkih procesa najče se koristi Langmir-Hinšelvudov (Langmuir-Hinshelwood, L-H) model koji pretpostavlja da se reakcija odvija između adsorbovanih molekula i površinskih vrsta (adsorbovanih molekula ili površinskih aktivnih centara).^{25,108-110} Prema ovom modelu brzina reakcije, R (mol dm⁻³ min⁻¹), je proporcionalna stepenu pokrivenosti površine katalizatora organskim supstratom:

$$R = -\frac{dc}{dt} = k\theta \quad (2.16)$$

Imajući u vidu jednačinu Langmirove adsorpcione izoterme:

$$\theta = \frac{Kc_0}{1 + Kc_0} \quad (2.17)$$

sledi:

$$R = \frac{kKc_0}{1 + Kc_0} \quad (2.18)$$

gde su: k – konstanta brzine reakcije (mol dm⁻³ min⁻¹), K – ravnotežna konstanta adsorpcije (dm³ mol⁻¹), c_0 – početna koncentracija supstrata (mol dm⁻³) i θ – stepen pokrivenosti površine katalizatora supstratom. Primena L-H modela se oslanja na nekoliko pretpostavki koje uključuju:

- reakcioni sistem je u dinamičkoj ravnoteži,
- reakcija se odvija na površini, i
- kompeticija za aktivne centre na površini fotokatalizatora od strane intermedijera i drugih reaktivnih oksidacionih vrsta nije ograničavajući faktor.¹¹

Transformacijom izraza (2.18) dobija se jednačina koja daje linearnu zavisnost između recipročne vrednosti početne brzine reakcije i recipročne vrednosti početne koncentracije supstrata:

$$\frac{1}{R} = -\frac{dt}{dc} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKc_0} \quad (2.19)$$

Integracijom gornje jednačine od c_0 do c u vremenskom intervalu od 0 do t dobija se:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) + K(c_0 - c) = kKt \quad (2.20)$$

Gornja jednačina predstavlja zbir kinetičkih jednačina reakcije prvog i nultog reda. Njihov doprinos ukupnoj brzini reakcije zavisi od početne koncentracije reaktanata. Pri nižim početnim koncentracijama supstrata drugi član postaje zanemarljivo mali u odnosu na prvi i tada je:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k't \quad (2.21)$$

gde je $k'=kK$ prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda. Ova jednačina izražava linearnu zavisnost $\ln(c)$ od vremena osvetljavanja. Generalno, kinetika prvog reda je pogodna za opisivanje brzine reakcije u koncentracionom intervalu sve do nekoliko ppm, pri čemu se eksperimentalni rezultati dosta dobro uklapaju sa ovim kinetičkim modelom.¹¹¹

L-H model je izveden u cilju opisivanja opšte zavisnosti brzine posmatrane reakcije od početne koncentracije reaktanata. Kinetika fotokatalitičke mineralizacije organskih jedinjenja prati L-H model u slučaju četiri moguća mehanizma reakcija između:

- adsorbovanih vrsta, organskih molekula i radikala,
- adsorbovanih molekula i radikalskih vrsta prisutnih u rastvoru,
- radikala vezanih na površini i organskih vrsta u rastvoru i
- vrsta prisutnih u rastvoru.¹¹¹

U svim slučajevima izraz za brzinu reakcije je sličan onom koji se dobija iz L-H modela, što je veoma korisno za modelovanje fotokatalitičkih procesa iako nije moguće utvrditi da li se reakcije odvijaju na površini, u rastvoru ili u okviru međufazne granice.

2.5.1. Faktori koji utiču na kinetiku fotokatalitičkih reakcija

Rezultati dosadašnjih istraživanja ukazuju da na brzinu i efikasnost heterogenih fotokatalitičkih reakcija utiču brojni parametri među kojima i: priroda i koncentracija fotokatalizatora i organskog jedinjenja, pH vrednost rastvora, talasna dužina i intenzitet svetlosti, koncentracija kiseonika, temperatura, tip i konfiguracija reaktora, i dr. Neki od ovih faktora biće detaljnije opisani u daljem tekstu.

2.5.1.1. Količina fotokatalizatora

Na efikasnost fotokatalitičkog procesa veliki uticaj ima količina fotokatalizatora sa čijim povećanjem raste i broj aktivnih centara na površini katalizatora, a time i brzina fotodegradacije. Pokazano je da sa porastom količine fotokatalizatora brzina reakcije raste do određene vrednosti nakon čega, brzina reakcije opada zbog pojave neželjenog rasipanja svetlosti u disperziji, smanjenja dubine prodiranja svetlosti i neželjenih efekata uzrokovanih aglomeracijom i sedimentacijom fotokatalizatora.^{111,112} Zbog toga je za svaki konkretan fotokatalitički reakcioni sistem neophodno utvrditi optimalnu količinu fotokatalizatora pri kojoj se postiže maksimum fotokatalitičke efikasnosti.

2.5.1.2. Koncentracija i priroda organskog jedinjenja

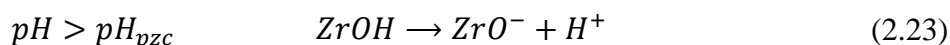
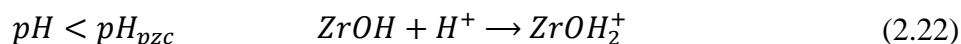
Koncentracija organskih jedinjenja kao i njihova priroda takođe utiču na efikasnost i brzinu fotokatalitičkih reakcija. Različite početne koncentracije organskog jedinjenja će zahtevati različita vremena osvetljavanja neophodna za postizanje potpune mineralizacije. Porast koncentracije organskog jedinjenja iznad određene vrednosti može dovesti do pojave zasićenja površine fotokatalizatora, što za posledicu ima smanjenje efikasnosti adsorpcije zračenja i deaktivaciju fotokatalizatora.¹¹³

Adsorpcija reaktanata na površinu fotokatalizatora tokom fotokatalitičke reakcije omogućava povećanje efikasnosti procesa transfera elektrona.²² Adsorpcija organskih jedinjenja na površini fotokatalizatora je uslovljena kako prirodom organskog jedinjenja tako i svojstvima površine fotokatalizatora. U pogledu adsorbensa, važna svojstva od kojih zavisi efikasnost adsorpcije uključuju: prirodu funkcionalnih grupa, orijentaciju naelektrisanja i lokalizovanih elektronskih gustina, veličinu molekula (organska jedinjenja), atomski radijus (neorganska jedinjenja), dužinu lanca, kao i sposobnost vezivanja za površinske atome i adsorbovane vrste.²² Priroda supstitucionih grupa prisutnih u aromatičnim jedinjenjima takođe ima značajan uticaj na brzinu fotokatalitičke degradacije, pri čemu je pokazano da se molekuli sa elektronakceptorskim grupama generalno lakše oksiduju na površini fotokatalizatora u poređenju sa molekulima sa elektrondonorskim grupama.³³ Sem toga na adsorpciju veoma značajan uticaj imaju i vrsta rastvarača, pH vrednost i jonska jačina rastvora.

2.5.1.3. pH vrednost

U heterogenim fotokatalitičkim procesima, koji se odvijaju u vodenim sistemima, pH vrednost predstavlja veoma važan parametar koji utiče na naelektrisanje površine i stepen agregacije čestica fotokatalizatora kao i na položaj provodne i valentne zone.¹¹

Sa promenom pH vrednosti rastvora menja se stepen elektrostatičkog privlačenja/odbijanja između površine fotokatalizatora i organskih molekula polutanata, što može rezultovati poboljšanjem ili inhibicijom fotokatalitičke efikasnosti. U zavisnosti od pH vrednosti, aktivni centri na površini oksida mogu biti protonovani ili deprotonovani. pH vrednost pri kojoj je površina oksida nanaelektrisana se definiše kao tačka nultog naelektrisanja (*point of zero charge* – PZC).¹ Uticaj pH vrednosti na površinsko naelektrisanje ZrO₂, može se predstaviti sledećim jednačinama:¹¹⁴



Pri pH=pH_{PZC} interakcija između čestica fotokatalizatora i organskih molekula je minimalna zbog odsustva elektrostatičke interakcije. Pri pH>pH_{PZC} površina fotokatalizatora postaje negativno naelektrisana, što omogućuje lakšu adsorpciju katjonskih organskih jedinjenja i odbijanje anjonskih vrsta. U suprotnom, pri pH<pH_{PZC} površina je pozitivno naelektrisana i dolazi do elektrostatičkog privlačenja između fotokatalizatora i anjonskih organskih jedinjenja što favorizuje njihovu adsorpciju i fotokatalitičku degradaciju.

Pored toga, interakcija između samih čestica fotokatalizatora takođe zavisi od pH vrednosti rastvora. Kada je pH vrednost jednaka tački nultog naelektrisanja, površina katalizatora je neutralna, nema odbijanja između čestica koje bi izazvalo razdvajanje i dolazi do agregacije čestica koja vodi sedimentaciji katalizatora.

2.5.1.4. Temperatura

Brzina fotokatalitičke reakcije ne zavisi u većoj meri od temperature sistema. Kao što je već rečeno, fotokatalitičke reakcije se uglavnom odvijaju na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, što ih čini veoma perspektivnim sa ekološke i energetske strane. U fotokatalitičkom procesu, osvetljavanje poluprovodnika svetlošću predstavlja osnovni izvor energije za stvaranje parova elektron-šupljina na sobnoj temperaturi jer je vrednost energetskog procepa suviše velika da bi došlo do termalne ekscitacije. Optimalan temperaturski opseg za odvijanje većine fotokatalitičkih reakcija nalazi se u intervalu između 20 i 80 °C.¹ Porast temperature sistema iznad 80 °C dovodi do povećanja brzine rekombinacije elektrona i šupljina i otežava adsorpciju organskog jedinjenja na površinu fotokatalizatora.¹¹² Sa druge strane, na veoma niskim temperaturama, ispod 0 °C, desorpcija produkata postaje otežena i teži da postane najsporiji stupanj reakcije.¹

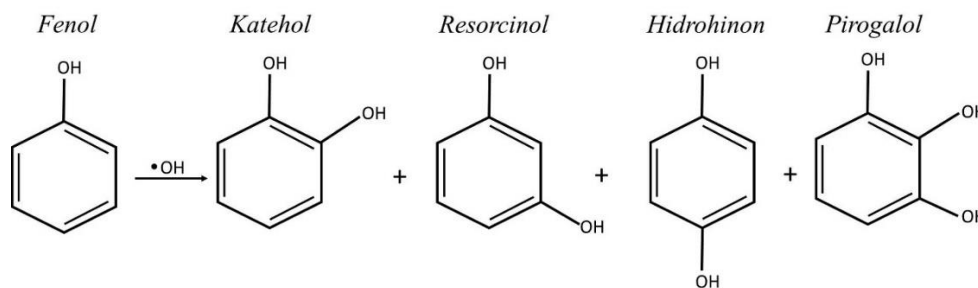
2.5.1.5. Intenzitet svetlosti

Uticaj intenziteta svetlosti na kinetiku fotokatalitičkog procesa može biti sumiran na sledeći način: a) Pri malim intenzitetima svetlosti (0-20 mW/cm²) brzina fotokatalitičke reakcije linearno raste sa povećanjem intenziteta svetlosti (reakcija prvog reda), b) pri srednjim intenzitetima svetlosti (iznad 25 mW/cm²) brzina fotokatalitičke reakcije raste proporcionalno korenu intenziteta svetlosti, c) dok pri vrlo velikim intenzitetima svetlosti brzina reakcije postaje nezavisna od intenziteta svetlosti.^{111,115} Naime, pri malim intenzitetima svetlosti, reakcije formiranja elektrona i šupljina su dominantne zbog čega brzina reakcije linearno raste sa porastom intenziteta svetlosti. Međutim, postoji granica iznad koje brzina reakcije postaje nezavisna od intenziteta svetlosti što nastaje kao posledica porasta verovatnoće rekombinacije fotostvorenih naelektrisanja.¹¹¹

2.7. Fenol i hlorofenoli

Fenol i fenolna jedinjenja predstavljaju aromatična jedinjenja sa jednom ili više hidroksilnih grupa na aromatičnom prstenu. Ova jedinjenja su obično prisutna u otpadnim vodama različitih industrija kao što su naftna industrija i naftne rafinerije, industrija plastike, boja, papira, tekstila, deterdženata, lekova, kao i pesticida i herbicida.¹¹⁶ Godišnje se globalno proizvede oko 6 miliona tona fenola. Fenol i fenolna jedinjenja zbog svoje rasprostranjenosti predstavljaju veoma važnu grupu organskih zagađivača vode. Zbog svoje inertnosti, toksičnosti, negativnog uticaja na endokrini sistem i karcinogenih svojstva predstavljaju ozbiljnu pretnju kako za ekosistem tako i za zdravlje ljudi.¹¹⁷

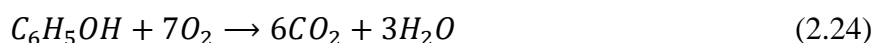
Hlorofenoli su derivati fenola sa jednim ili više kovalentno vezanih atoma hlora i predstavljaju veoma važnu grupu prioriternih zagađivača vode.⁷ Većina hlorofenola je toksična i nebiodegradabilna, a prisustvo hlorofenola je detektovano kako u površinskim tako i u podzemnim vodama. Zbog svog širokog spektra antimikrobnih svojstava, hlorofenoli se široko upotrebljavaju kao konzervansi i dezinfekciona sredstva.⁷ Takođe imaju značajnu primenu kao intermedijeri ili polazne sirovine u proizvodnji herbicida, fungicida, pesticida, insekticida, farmaceutika i boja.⁷ Svi hlorofenoli ispoljavaju baktericidna svojstva, fitotoksičnost i sposobnost bioakumulacije u organizmu koja generalno raste sa porastom broja atoma hlora kao i sa udalžavanjem atoma hlora u odnosu na orto-položaj.⁷



Slika 2. 13. Šematski prikaz degradacije fenola.

Zbog toksičnosti i rasprostranjenosti fenolnih jedinjenja u industrijskim procesima prisustvu fenola u otpadnim vodama se posvećuje posebna pažnja, pri čemu se fenol veoma često koristi kao model jedinjenje prilikom ispitivanja naprednih tretmana obrade vode.¹¹⁸ U literaturi se može naći veliki broj istraživanja na temu puta i mehanizma fotokatalitičke degradacije fenola i fenolnih jedinjenja.^{7,12,50,56,108,116,118,119} Degradacije fenola se primarno odvija preko interakcije hidroksilnih radikala sa fenolnim prstenom pri čemu nastaju primarni intermedijeri, katehol, rezorcinol, hidrohinon i 1,2,3-benzotriol što je šematski prikazano na slici 2.13.^{120,121} Nastavak oksidacije dovodi do otvaranja prstena i formiranja malonske kiseline, a potom kratkolančanih organskih kiselina kao što su maleinska, oksalna i sirćetna kiselina.^{120,121} Konačno ovi kratkolančani intermedijeri bivaju mineralizovani do vode i ugljenik(IV)-oksida. U slučaju hloro- i nitro- supstituisanih fenola pre fragmentacije prstena dolazi do zamene supstitucione grupe OH grupom.¹²²

Kompletna mineralizacija fenola se može prikazati sledećom jednačinom:



Na efikasnost fotokatalitičke degradacije fenola i fenolnih jedinjenja značajan uticaj imaju brojni eksperimentalni parametri kao što su: priroda i koncentracija fotokatalizatora i fenolnog jedinjenja, pH vrednost reakcione sredine, intenzitet svetlosti, prisustvo oksidacionih vrsta/elektronakceptora, prisustvo jonskih vrsta, kao i sama konstrukcija fotokatalitičkog reaktora.¹²¹ Primena ove metode u realnim sistemima zahteva dalje istraživanje i optimizaciju parametara procesa u cilju postizanja razvoja efikasne i održive metode uklanjanja fenolnih jedinjenja.

Mogućnost primene nanomaterijala na bazi ZrO_2 u fotokatalitičkoj degradaciji fenola i fenolnih jedinjenja je ispitivana u okviru različitih studija.^{50,51,56} Karnukaran i saradnici su pokazali da fotokatalitička degradacija fenola na površini nanočestica ZrO_2 prati kinetiku prvog reda, kao i da sa porastom pH vrednosti dolazi do usporavanja reakcije.⁵⁶ Kumbar i saradnici su ispitivali fotokatalitičku efikasnost binarnih, TiO_2/ZrO_2 , oksida sa različitim odnosom TiO_2 i ZrO_2 u fotokatalitičkoj degradaciji fenola.⁸⁵ Pokazano je da se najveća efikasnost i brzina fotokatalitičkog procesa ostvaruje u slučaju uzorka sa podjednakim udelom TiO_2 i ZrO_2 . Visoka fotokatalitička aktivnost ovog binarnog oksida je pripisana velikoj vrednosti specifične površine, uniformnoj veličini čestica od oko 30 nm, pogodnoj kristalnoj strukturi kao i većoj zastupljenosti površinskih OH grupa u poređenju sa nanočesticama ZrO_2 i TiO_2 .⁸⁵

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru ovog dela doktorske disertacije biće navedene korišćene hemikalije i opisane metode sinteze nanomaterijala na bazi cirkonijum(IV)-oksida, metode karakterizacije i eksperimentalni parametri, kao i postupak ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti sintetisanih uzoraka.

3.1. Materijali

U eksperimentalnom radu korišćene su sledeće komercijalne hemikalije: cirkonijum(IV)-oksihlorid oktahidrat (*Sigma Aldrich*, 98 %), cirkonijum(IV)-propoksid (*Sigma-Aldrich*, 70 % rastvor u 1-propanolu), titan(IV)-izopropoksid (*Aldrich*, ≥ 97 %), tetraetil-ortosilikat (*Aldrich*, 98 %), rodamin B (*Sigma*, ≈ 95 %), gvožđe(III)-acetiletonat (*Aldrich*, >99.9 %), fenol (*Sigma Aldrich*, ≥ 99 %), 4-hlorofenol (*Alpha Aeser*, 99 %), 2,4,6-trihlorfenol (*Alpha Aeser*, 98 %), azotna kiselina (*J. T. Baker*, 65 %), natrijum hidroksid (*Aldrich*, >97 %), metanol (*Panreac*, 99,9 %), 2-propanol (*J. T. Baker*, $>99,8$ %), terc-butanol (*Fluka*, $\geq 99,5$ %), p-benzohinon (*Sigma-Aldrich*, ≥ 98 %), amonijum peroksidisulfat (*Centrohem*, >98 %), anilin (*Centrohem*, $>99,5$ %), titan(IV)-oksid P25 (*Degussa*, $>99,5$ %). Izuzev anilina, sve korišćene hemikalije su upotrebljene bez dodatnog prečišćavanja. Pre upotrebe anilin je destilisan pod vakuumom i čuvan na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. U svim eksperimentima korišćena je voda dobijena prečišćavanjem destilovane vode pomoću *Milli-Q Water* sistema, koja odgovara četiri puta destilovanoj vodi. Kvalitet vode je proveravan merenjem provodljivosti koja je iznosila $4-6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

3.2. Sinteza uzoraka

3.2.1. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima silicijuma

Prahovi čistog ZrO_2 , kao i ZrO_2 dopiranog jonima silicijuma, Si^{4+} , su sintetisani hidrotermalnom metodom po sledećoj proceduri: u teflonski sud (zapremine 125 ml) je odmereno 2 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i 50 ml rastvora NaOH (koncentracije 2 mol/dm³) u slučaju čistog ZrO_2 , kao i odgovarajuća zapremina tetraetil-ortosilikata u slučaju dopiranih uzoraka (0,5 ml za uzorak ZrO_2 -1, odnosno 5 ml za uzorak ZrO_2 -2).¹²³ Nakon sat vremena mešanja reakciona smeša je prebačena u autoklav gde je zagrevana na 150 °C tokom 24 h. Nakon hlađenja, supernatant je odliven, a dobijeni talog je više puta ispiran dejonizovanom vodom do postizanja pH vrednosti od približno 7. Nakon centrifugiranja, dobijeni beli talog je potom sušen na 70 °C do postizanja konstantne mase, a potom su dobijeni prahovi žareni na 600 °C tokom 3 sata.

3.2.2. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima gvožđa

Nanoprahovi čistog ZrO_2 kao i ZrO_2 dopiranog jonima Fe^{3+} sintetisani su primenom solvotermalne metode.¹²⁴ U teflonski sud (zapremine 23 ml) odmereno je 5 ml vode i 4 ml 2-propanola. pH vrednost reakcione smeše je podešena dodavanjem azotne kiselina na približno 2. Na 0 °C, uz konstantno mešanje, dodate su odgovarajuće količine gvožđe(III)-acetilacetonata prikazane u tabeli 3.1. Nakon 15 minuta mešanja u ledenom kupatilu ukapano je 0,57 ml cirkonijum(IV)-propoksida, a mešanje je

nastavljeno i tokom sledećih 15 minuta. Nakon toga reakciona smeša je prebačena u autoklav i zagrevana na 150 °C tokom 24 sata. Nakon hlađenja, supernatant je odliven, a dobijeni talog je više puta ispiran destilovanom vodom do postizanja pH vrednosti od približno 6. Nakon centrifugiranja uzorci su sušeni na 100 °C do postizanja konstantne mase, a zatim žareni na 600 °C tokom 3 sata. U odnosu na inicijalne koncentracije jona gvožđa koje su iznosile 0, 1, 5, 10 i 20 % sintetisani uzorci su označeni sa ZrO₂, 1-ZrO₂, 5-ZrO₂, 10-ZrO₂ i 20-ZrO₂, respektivno.

Tabela 3.1. Oznake uzoraka, početne koncentracije Fe³⁺ jona i odmerene količine gvožđe(III)-acetilacetonata.

Oznaka uzorka	Uzorak	Gvožđe(III)-acetilacetonat (g)
ZrO ₂	ZrO ₂	0
1-ZrO ₂	ZrO ₂ +1 % Fe	0,0045
5-ZrO ₂	ZrO ₂ +5 % Fe	0,0225
10-ZrO ₂	ZrO ₂ +10 % Fe	0,0450
20-ZrO ₂	ZrO ₂ +20 % Fe	0,0900

3.2.3. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksid/titan(IV)-oksid

Primenom solvotermalne metode sintetisani su nanoprahovi čistog ZrO₂, čistog TiO₂, kao i mešovityh binarnih oksida sa različitim udelom ZrO₂ i TiO₂ - TZ25 (TiO₂/ZrO₂=75/25), TZ50 (TiO₂/ZrO₂=50/50) i TZ75 (TiO₂/ZrO₂=25/75).¹²⁵ Uzorci su sintetisani na sledeći način: U teflonski sud (zapremine 125 ml) odmereno je 25 ml destilovane vode i 20 ml 2-propanola. Reakciona smeša je postavljena u ledeno kupatilo na magnetnoj mešalici. pH vrednost reakcione smeše je podešena na približno 2 dodavanjem azotne kiseline. U cilju postizanja odgovarajućeg procentualnog odnosa TiO₂/ZrO₂, u reakcionu smešu su uz konstantno intenzivno mešanje na 0 °C istovremeno ukapane odgovarajuće zapremine titan(IV)-izopropoksida (TTIP) i cirkonijum(IV)-propoksida (ZIP) prikazane u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Zapremine TTIP i ZIP ukapane prilikom sinteze uzoraka.

Uzorak	TTIP (ml)	ZIP (ml)
TiO ₂	4	/
TZ25	3	1,43
TZ50	2	2,85
TZ75	1	4,29
ZrO ₂	/	5

Nakon 15 minuta mešanja u ledenom kupatilu reakciona smeša je prebačena u autoklav i zagrevana na 150 °C tokom 24 h. Reakciona smeša je potom ohlađena, supernatant je odliven, a dobijeni talog je više puta ispiran dejonizivanom vodom do postizanja pH vrednosti od približno 6. Nakon centrifugiranja, dobijeni talog je sušen na 100 °C do postizanja konstantne mase.

3.2.4. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksid/polianilin

Serijski nanokompoziti ZrO₂PANI su sintetisani postupkom hemijske oksidativne polimerizacije anilina amonijum peroksidisulfatom (APS) u vodi u prisustvu hidrotermalno sintetisanih nanočestica ZrO₂ (čija je sinteza opisana u okviru odeljka 3.2.1.) po sledećoj proceduri: u 15 ml 2 M HCl je odmereno 0,004 mol ZrO₂. Posle 15 minuta mešanja istovremeno je dodato 5 ml vodenog rastvora APS-a i 5 ml vodenog rastvora anilina.¹²⁶ Odmerene količine anilina i APS-a za svaki uzorak su date u tabeli 3.3. Početni molarni odnosi ZrO₂/anilin su iznosili 50, 100 i 150, te su u skladu sa tim dobijeni nanokompoziti su označeni sa ZP-50, ZP-100 i ZP-150, respektivno. Polimerizacija je vršena na sobnoj temperaturi uz konstantno mešanje tokom 72 h. Po završetku sinteze uzorci su centrifugirani (4200 rpm, 5 min), supernatant je odliven, a dobijeni talog je dispergovan u vodi. Ovaj postupak je ponovljen 3 puta u cilju uklanjanja zaostalog monomera, oksidanta i frakcija niske molekulske mase. Nakon toga nanokompoziti su sušeni na 60 °C u vakuumu do postizanja konstantne mase.

Tabela 3.3. Odmerene količine ZrO₂, APS-a i anilina prilikom sinteze uzoraka.

	ZP-50	ZP-100	ZP-150	Čist PANI
ZrO ₂	0,004 mol (0,4929 g)	0,004 mol (0,4929 g)	0,004 mol (0,4929 g)	/
APS	0,0228 g	0,0114 g	0,0065 g	0,228 g
Anilin	7,3 μl	3,7 μl	2,1 μl	73 μl

3.3. Metode karakterizacije

U eksperimentalnom radu korišćene su sledeće metode karakterizacije:

Difrakcija rendgenskih zraka (XRD) – Kristalna struktura i fazni sastav uzoraka ispitivani su metodom difrakcije rendgenskih zraka na difraktometru *PW 1050, Philips*, sa Ni-filiterom i CuKα zračenjem ($\lambda=0,15418$ nm). Difraktogrami su snimani u opsegu uglova 2θ od 10 do 70° sa korakom

0,05° i vremenom zadržavanja od 5 s po koraku. Prosečna veličina kristalita (D) određivana je korišćenjem Debaj-Šererove jednačine:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

gde je k je konstanta čija vrednost iznosi 0,89, λ talasna dužina upadnog zračenja ($\lambda=0,15418$ nm), β širina na polovini visine najintenzivnijeg difrakcionog pika posmatrane kristalne faze i θ vrednost ugla na kom se dati pik nalazi.¹²⁷

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) – Mikrostrukturalna karakterizacija sintetisanih materijala je izvršena korišćenjem uređaja *JEM-1400, Jeol*, sa ubrzanjem elektrona od 120 kV. U cilju pripreme za snimanje, uzorci su dispergovani u metanolu i sonifikovani tokom jednog sata, a zatim naneti na bakarne mrežice prekrivene tankim slojem ugljenika.

Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetski disperzivna spektroskopija X-zraka (EDS) – Procenat dopantskih jona ugrađenih u ZrO_2 matricu određen je korišćenjem instrumenta *JSM-6610LV, Jeol*, sa EDS detektorom (model: *X-Max Large Analytical Silicon Drift connected with INCA Energy 350 Microanalysis System*).

ULJ-Vid spektrofotometrija – Optička svojstva sintetisanih uzoraka su ispitana korišćenjem ULJ-Vid spektrofotometrije. ULJ-Vid apsorpcioni i difuzno refleksioni (DR) spektri uzoraka su snimljeni na instrumentu *Evolution 600 UV/Vis spectrophotometer, Thermo Scientific*. Za automatsko prevođenje refleksionih u apsorpcione spektre korišćena je Kubelka-Munk transformacija. Kubelka-Munk funkcija, F_{KM} , se izračunava korišćenjem sledeće jednačine:

$$F_{KM} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

gde R predstavlja izmerenu reflektancu uzorka. Vrednost energetskog procepa uzorka je određivana na osnovu Taucovog grafika koji se dobija predstavljanjem zavisnosti $(F_{KM}E)^n=f(E)$, gde je E energija fotona, $n=2$ za direktne prelaze, i $n=0,5$ za indirektno prelaze.¹²⁸ Interpolacijom tangente krive ove zavisnosti na x-osu dobija se vrednost energetskog procepa uzorka.

Emisiona spektrofotometrija – Za snimanje emisionih spektara korišćen je instrument *Perkin – Elmer LS 45* fluorescentni spektrofotometar. Primenjene talasne dužine ekscitacije prilikom snimanja emisionih spektara su iznosile 240, 250, 300 i 350 nm. Za snimanje emisionih spektara pobuđivanjem uzorka energijom manjom od energetskog procepa ZrO_2 („up-converted photon luminescence“ ili skraćeno UCPL efekat) primenjena je talasne dužina ekscitacije od 560 nm.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIC) – Infracrveni spektri uzoraka su snimljeni u režimu totalne refleksije korišćenjem instrumenta *Nicolet 380 FTIR, Thermo Scientific*, opremljenog sa *Smart Orbit™ ATR* dodatkom.

Adsorpciono/desorpciona merenja – Specifična površina materijala i raspodela veličine pora ispitivana je snimanjem adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota (-196 °C) i relativnom pritisku između 0,05 i 0,98, korišćenjem instrumenta *Sorptomatic 1990, Thermo Finnigen*. Pre početka svakog merenja, uzorci su degasirani u vakuumu na 200 °C u vremenskom intervalu (4 h<t<10 h) dovoljno dugom za postizanje odsustva značajnih promena u stabilnosti

vakuuma. Adsorbovana količina azota je određena na osnovu promene zapremine na standardnoj temperaturi i pritisku. Specifične površine, S_{BET} , su određene korišćenjem BET-ove metode.^{129,130}

Elektronska paramagnetna rezonanca (EPR) – EPR spektri uzoraka su snimljeni korišćenjem EPR spektrometra (*Bruker Elexsys E540*) koji radi u X-oblasti MT zračenja (9,51 GHz). Uslovi merenja su bili sledeći: modulaciona amplituda, 2 G; modulaciona frekvencija, 100 kHz; mikrotalasna snaga, 10 mW; opseg snimanja, 6500 G. EPR spektri su snimljeni i analizirani korišćenjem *Xepr (Bruker BioSpin)* softvera. Uzorci su spakovani u 5 cm duge teflonske tube (debljina zida 0,025 mm, unutrašnji dijametar 0,6 mm; *Zeus Industries, Raritan, USA*) koje su tokom merenja postavljene u kvarcne kapilare.

Ramanska spektroskopija – U cilju proučavanja molekulske i kristalne strukture sintetisanih uzoraka snimljeni su ramanski spektri korišćenjem *DXR Ramanskog mikroskopa (ThermoScientific)* opremljenog sa optičkim mikroskopom (*Olympus*) i CCD detektorom. Korišćene su sledeće talasne dužine ekscitacije: $\lambda_{\text{exc}}=532$ nm (diodni laser, čvrsto stanje) i $\lambda_{\text{exc}}=633$ nm (HeNe laser). Laserski snop je fokusiran na uzorak korišćenjem objektiva čije uvećanje iznosi 50x. Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa difrakcionom rešetkom koja sadrži 900 ureza po mm za talasnu dužinu ekscitacije od 532 nm, odnosno 600 ureza po mm za talasnu dužinu ekscitacije od 633 nm. Snaga lasera, u zavisnosti od uzorka, je podešavana u intervalu između 0,5 i 2 mW. Automatska korekcija pozadinske fluorescencije je vršena korišćenjem *OMNIC* softvera (*ThermoScientific*).

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) – Površina sintetisanih uzoraka je ispitana analizom rendgenskih fotoelektronskih spektara snimljenih korišćenjem instrumenta *PHI-TFA XPS spectrometer, Physical Electronics Inc.* Za dobijanje XPS spektara korišćeno je Al K α monohromatsko zračenje, a dobijeni spektri su kalibrisani korišćenjem C 1s linije (284, 8 eV).

Induktivno spregnuta plazma-optička emisiona spektroskopija (ICP-OES) – U cilju ispitivanja kvantitativnog sastava uzoraka korišćen je instrument *Spectroflame ICP, 2.5 kW, 27 MHz*. Elementarna analiza je vršena merenjem intenziteta zračenja svakog elementa na karakterističnim talasnim dužinama uz korišćenje odgovarajućih standarda.

Termijska analiza (TGA) – Sadržaj PANI komponente u nanokompozitima ZrO₂/PANI, je određen termogravimetrijskom analizom (TGA), primenom instrumenta *SETARAM SETSYS Evolution-1750*. Merenja su rađena pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u dinamičkoj atmosferi vazduha (brzina protoka 16 cm³/min). Uzorci su zagrevani u temperaturnom intervalu od 25 do 800 °C.

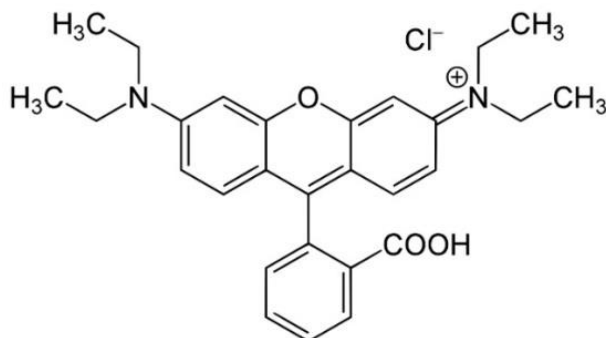
Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC) – Alikvoti prikupljeni tokom osvetljavanja disperzija fotokatalizatora u rastvoru fenolnih jedinjenja ispitivani su metodom tečne hromatografije visokih performansi korišćenjem uređaja *UltiMate 3000 HPLC System, Thermo Scientific*, opremljenog sa *UV-Vis DAD* detektorom i *Hypersil GOLD* kolonom (250 mm × 4,6 mm unutrašnji dijametar, veličina čestica 5 μm). Obrada podataka je vršena korišćenjem softvera *ChromeleonTM 7 (Thermo Scientific)*.

Ukupni organski ugljenik (TOC) – Korišćenjem instrumenta *TOC-V_{CPN} (Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu)* određivan je TOC. Analizirani su alikvoti prikupljeni nakon 4 sata osvetljavanja disperzije fotokatalizatora u rastvoru 2,4,6-trihlorofenola.

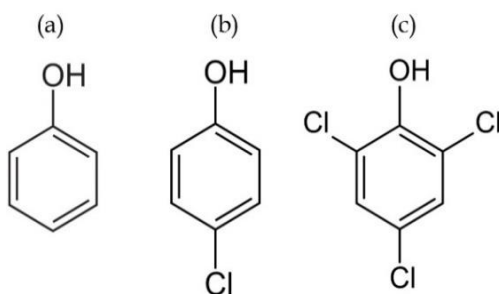
3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti

U cilju ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka praćena je fotokatalitička degradacija različitih model jedinjenja – rodamina B (RB), fenola, 4-hlorofenola (4-CP) i 2,4,6-trihlorofenola (TCP) pod

uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Na slici 3.1. predstavljena je struktura rodamina B, dok je na slici 3.2. predstavljena struktura fenola (a), 4-hlorofenola (b) i 2,4,6-trihlorfenola (c).



Slika 3.1. Struktura rodamina B.



Slika 3.2. Struktura fenola (a), 4-hloro fenola (b) i 2,4,6-trihlorofenola (c).

Postupak ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih uzoraka je izveden po sledećoj proceduri: na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku 20 mg fotokatalizatora je dispergovano u 40 ml vodenog rastvora model jedinjenja odgovarajuće koncentracije ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ u slučaju rodamina B, fenola i 4-CP i $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ u slučaju TCP), pri pH~7. Nakon sat vremena mešanja u mraku u struji kiseonika u cilju postizanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže i uzimanja nultog alikovota uključena je lampa. Tokom osvetljavanja disperzija je mešana na magnetnoj mešalici, a nastavljeno je i provođenje struje kiseonika, čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom osvetljavanja. Za osvetljavanje je korišćena *Osram Ultra-Vitalux* lampa (*Osram, 300 W, ULJB:ULjA=3:13,6*), čiji spektar simulira sunčevo zračenje, postavljena na rastojanju od 30 cm od površine disperzije. Alikvoti (1 ml) su prikupljeni u regularnim vremenskim intervalima tokom 4 sata, a potom centrifugurani (12000 rpm, 30 min.).

Prilikom praćenja fotokatalitičke degradacije rodamina B, nakon centrifugiranja odvojeni su supernatanti i snimljeni njihovi ULJ-Vid apsorpcioni spektri. Fotokatalitička efikasnost sintetisanih uzoraka je praćena merenjem promene intenziteta apsorpcije rodamina B čiji je apsorpcioni spektar okarakterisan maksimumom na oko 554 nm.

Prilikom praćenja fotokatalitičke degradacije fenolnih jedinjenja, po završetku centrifugiranja u svaki alikvot je dodato po 1 ml metanola. Nakon toga alikvoti su filtrirani (*Econofilter 25/0,2 μm PTFE, Agilent Technologies*), pri čemu je prethodno provereno odsustvo adsorpcije fenola na filteru, i analizirani korišćenjem tečnog hromatografa visokih performansi. Zapremina injektiranja je iznosila 10 μl, pri temperaturi kolone od 21 °C. Analiza je vršena pri konstantnom protoku mobilne faze koji

je iznosio $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ tokom 10 minuta. Kao mobilna faza je korišćena smeša metanola i vode u odnosu 7:3. Hromatogrami su snimani na talasnoj dužini apsorpcionog maksimuma aromatičnog prstena (224 i 292 nm). Reproductivnost ponovljenih merenja je iznosila 5-10 %.

Eksperimenti ispitivanja direktne fotolize i adsorpcije izvođeni su pri istim uslovima i u istom vremenskom intervalu kao i fotokatalitička razgradnja, ali bez dodatka fotokatalizatora u slučaju praćenja fotolize, odnosno u mraku u slučaju praćenja adsorpcije.

Takođe, u cilju poređenja fotokatalitičke efikasnosti sintetisanih nanoprahova sa komercijalno dostupnim fotokatalizatorima, ispitivana je i fotokatalitička razgradnja odabranih model jedinjenja u prisustvu TiO_2 P25 pri istim uslovima.

Prilikom određivanja dominantnih radikalskih vrsta u procesu fotokatalitičke degradacije, na samom početku eksperimenta u suspenziju fotokatalizatora u rastvor model jedinjenja dodato je $5 \cdot 10^{-3}$ mol terc-butanola (TB), kao hvatača OH radikala, ili p-benzohinona (PB) kao hvatača superoksid anjon radikala. Nakon toga, ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti u prisustvu hvatača radikala je vršeno na isti način, pod istim uslovima i u istom vremenskom okviru kao i u gore opisanom postupku.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

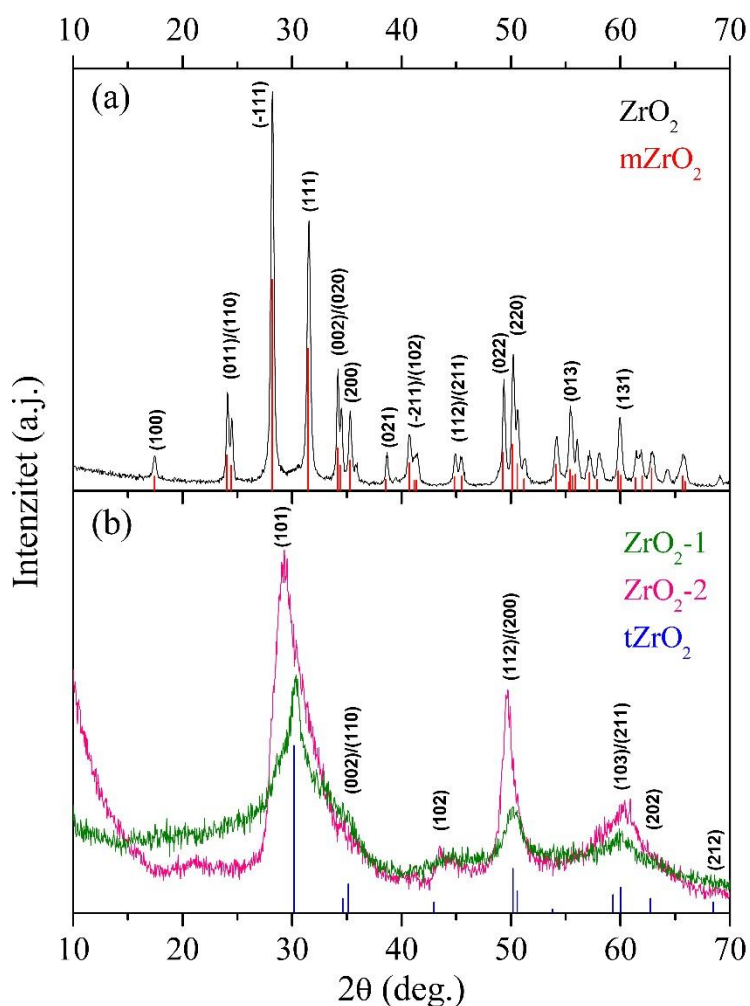
4.1. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima silicijuma

U okviru ovog dela istraživanja razvijena je hidrotermalna metoda sinteze nanomaterijala na bazi ZrO_2 velike specifične površine, bez dodataka surfaktanata/aditiva, koja je detaljno predstavljena u poglavlju 3.2.1.¹²³ U cilju dobijanja uzoraka što veće specifične površine tokom sinteze uzoraka u strukturu ZrO_2 ugrađeni su joni silicijuma (Si^{4+}). Kao prekursori su korišćeni cirkonijum(IV)-oksihlorid oktahidrat i tetraetil ortosilikat. U odnosu na količinu dodatog tetraetil ortosilikata tokom sinteze koja je iznosila 0, 0,5 i 5 ml sintetisani uzorci su označeni sa ZrO_2 , ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2, respektivno.

4.1.1. Strukturna, morfološka i površinska svojstva

Hemijski sastava sintetisanih uzoraka je ispitan primenom skanirajuće elektronske mikroskopije i energetske disperzivne spektroskopije X-zraka (SEM-EDX). Utvrđeno je da je odnos mol% Zr i Si u uzorku ZrO_2 -1 oko 85:15, a u uzorku ZrO_2 -2 oko 60:40. Dobijeni rezultati ukazuju da samo relativno mali procenat jona silicijuma može biti ugrađen u strukturu ZrO_2 . Čak i u slučaju uzorka ZrO_2 -2, gde je početna molarna koncentracija prekursora silicijuma bila čak 4 puta veća u odnosu na koncentraciju prekursora cirkonijuma, samo oko 40 molskih % jona silicijuma biva ugrađeno u strukturu ZrO_2 . Mali procenat jona Si^{4+} ugrađenih u strukturu ZrO_2 može biti posledica velike razlike u veličini jonskih radijusa jona Zr^{4+} i Si^{4+} koji iznose 0,84 i 0,26 Å, respektivno. Takođe, ova razlika može dovesti do značajnog naprezanja kristalne strukture ZrO_2 i, posledično, do formiranja manjih kristalita nego u slučaju nedopirane matrice.

Kristalna struktura sintetisanih uzoraka je ispitana metodom difrakcije rendgenskih zraka, a dobijeni difraktogrami prikazani su na slici 4.1. Na slici su takođe predstavljeni i položaji karakterističnih pikova monoklinske ($mZrO_2$) i tetragonalne ($tZrO_2$) faze ZrO_2 . Difraktogram čistog ZrO_2 odgovara monoklinskoj kristalnoj strukturi (Baddeleyite, JCPDS 65-1025). U difraktogramima uzoraka ZrO_2 dopiranih jonima Si^{4+} , ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2, uočavaju se širi pikovi koji nastaju kao posledica smanjene kristaliničnosti i mogu se pripisati tetragonalnoj kristalnoj strukturi. Ko što je već opisano u poglavlju 2.4. tetragonalnu i kubičnu kristalnu fazu ZrO_2 odlikuju veoma slični difraktogrami (tetragonalna faza: JCPDS 81-1544, kubična faza: JCPDS 89-9069), te je zbog širenja difrakcionih pikova koje se javlja u difraktogramima kristalita nanometarskih dimenzija veoma teško razlikovati difraktograme ove dve faze. Međutim, prema literaturnim podacima, ugradnja Si^{4+} jona u kristalnu strukturu ZrO_2 dovodi do stabilizacije tetragonalne kristalne faze.^{39,44} Dodatno, na oko 43° (slika 4.1. (b)) može se uočiti širok pik slabog intenziteta koji je karakterističan isključivo za tetragonalnu fazu ZrO_2 što se može smatrati potvrdom prisustva tetragonalne faze. Pomeranje najintenzivnijeg pika u difraktogramu uzorka ZrO_2 -1 prema nižim 2θ vrednostima se može pripisati prisustvu određene količine monoklinske kristalne faze. Sa druge strane, u difraktogramu uzorka sa većim sadržajem Si^{4+} jona (ZrO_2 -2) može se uočiti i prisustvo amorfne SiO_2 (pik niskog intenziteta na oko $2\theta = 22^\circ$ odgovara amorfnoj fazi SiO_2). Primenom Debaj-Šererove formule (jednačina 3.1.) određena je prosečna veličina kristalita od 25 nm za uzorak čistog ZrO_2 , odnosno 3 nm za uzorke ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2.



Slika 4.1. Difraktogrami uzoraka ZrO_2 (a) i ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2 (b). Na difraktogramima su označeni pikovi koji odgovaraju monokliničnoj ($mZrO_2$) i tetragonalnoj ($tZrO_2$) fazi ZrO_2 .

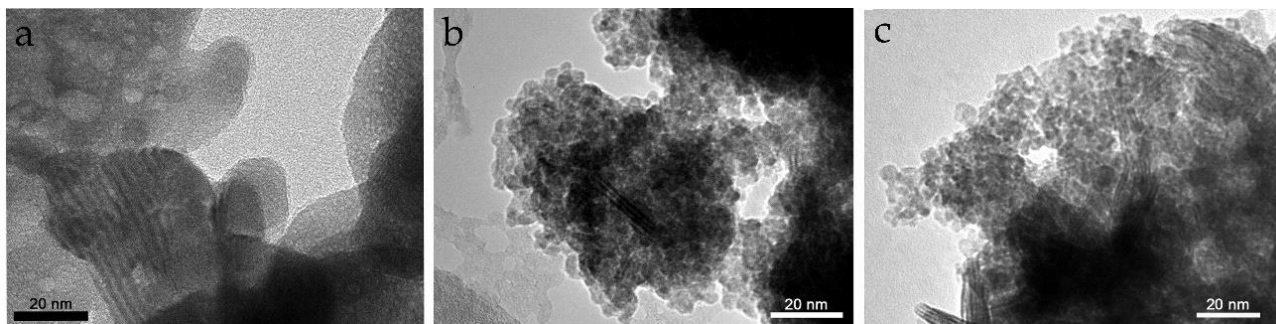
Kao što je već naglašeno (poglavlje 2.4), monoklinična faza ZrO_2 predstavlja stabilnu fazu formiranu pri temperaturama nižim od $1170\text{ }^\circ\text{C}$ u odsustvu aditiva.^{39,131} Međutim, tokom nukleacije i zagrevanja najpre dolazi do formiranja tetragonalne faze ZrO_2 .⁴⁴ Stabilizacija tetragonalne faze na niskim temperaturama u uzorcima dopiranim jonima silicijuma može biti pripisana efektu veličine čestica.⁴⁴ Čist ZrO_2 ima veličinu čestica od oko 25 nm koja je dovoljna za odvijanje transformacije iz tetragonalne u monokliničnu fazu, međutim, uzorci dopirani jonima silicijuma imaju daleko manju veličinu čestica (gotovo 10 puta manju u odnosu na kritičnu vrednost) što objašnjava stabilizaciju tetragonalne faze u ovim uzorcima. Ovako velika razlika u veličini čestica čistog ZrO_2 i dopiranog ZrO_2 može biti pripisana prisustvu jona silicijuma u dopiranim uzorcima što dovodi do formiranja Zr-O-Si veza i/ili formiranja tankog amornog sloja SiO_2 koji okružuje čestice ZrO_2 što rezultira efikasnim usporavanjem rasta čestica.

Možemo pretpostaviti da, u procesu sinteze, tokom zagrevanja, dolazi do nukleacije i formiranja kristalne strukture ZrO_2 koji mora difundovati kroz tanak sloj SiO_2 pa pojava Si^{4+} jona ugrađenih u kristalne čestice i njihov rast zahteva temperaturu višu od $600\text{ }^\circ\text{C}$ koja je korišćena u ovim eksperimentima. Sličan efekat je opisan od strane Monte-a i saradnika, koji su proučavajući ZrO_2/SiO_2 kompozite zapazili da čak i veoma mala koncentracija jona silicijuma u strukturi ZrO_2 dovodi do porasta temperature kristalizacije (sa oko $450\text{ }^\circ\text{C}$ u slučaju čistog ZrO_2 na više od $500\text{ }^\circ\text{C}$ u slučaju

kompozita) kao i temperature fazne transformacije (od oko 550 °C do oko 1000 °C).⁴⁴ Takođe, prisustvo jona silicijuma uzrokuje povećanje kritične veličine čestica za tetragonalno-monokliničnu faznu transformaciju od oko 26,5 nm u slučaju čistog ZrO₂ do oko 39 nm u slučaju kompozita. Vasanthavel i saradnici su ispitali uticaj prisustva SiO₂ na fazni sastav ZrO₂.³⁹ Ustanovljeno je da prisustvo SiO₂ ima veoma značajan uticaj na stabilizaciju tetragonalne faze, pogotovo ukoliko je prisutna u velikoj koncentraciji, odnosno ukoliko je ZrO₂ dispergovan unutar amornog SiO₂. Ovi efekti su izraženi i u slučaju uzoraka sintetisanih u okviru ovog dela istraživanja, naročito u slučaju uzorka sa većim sadržajem Si⁴⁺ jona, ZrO₂-2, u kom je detektovano i prisustvo amornog SiO₂.

Na slici 4.2. su prikazane TEM mikrografije sintetisanih uzoraka. Za uzorak čistog ZrO₂ (slika 4.2. (a)) karakteristično je prisustvo čestica dijametra ≥ 20 nm, kao i prisustvo većih aglomerata od oko 100 nm, što je u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim primenom Debaj-Šererove jednačine. Treba naglasiti da ove vrednosti treba uzeti sa oprezom zbog teškoća prilikom utvrđivanja granica između entiteta, kao i da zbog prisustva amorfne faze veličina kristalita određena korišćenjem Debaj-Šererove jednačine može biti manja u odnosu na stvarnu veličinu čestica. Takođe, na slici 4.2.(a), pored jasno definisanih nanočestica, vidljivih kristalnih ravni, mogu se uočiti i nepravilnosti: blede kružne površine dijametra 5-10 nm koje predstavljaju amorfne zone ugrađene u kristalnu strukturu ZrO₂.¹³²

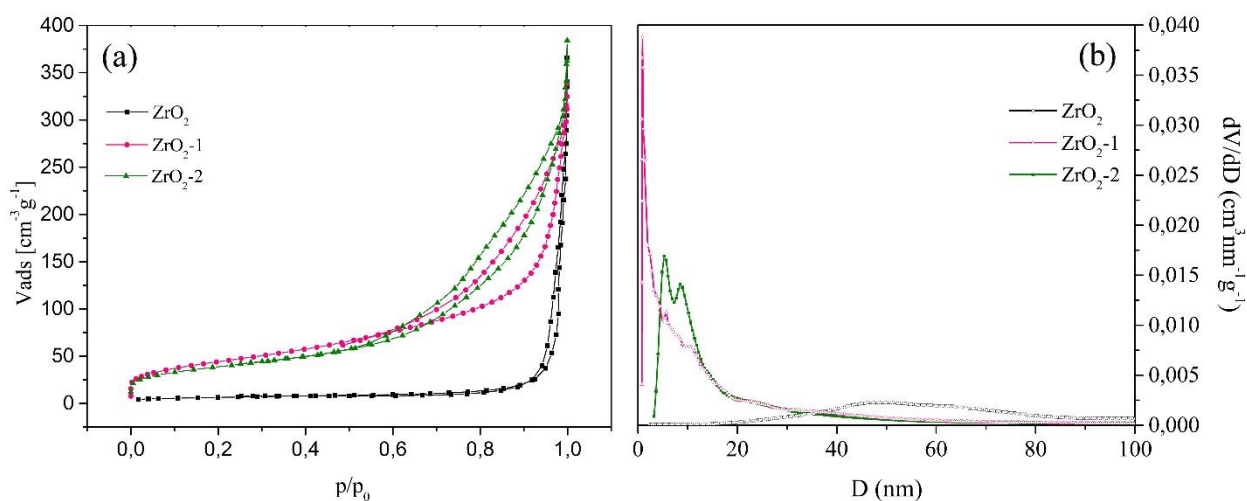
Na TEM mikrografijama uzoraka dopiranih jonima silicijuma, (slika 4.2. (b) i (c)), uočavaju se manje čestice dijametra 3-6 nm, što je takođe u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim korišćenjem Debaj-Šererove jednačine. Uz to, mogu se uočiti i veće izdužene čestice/aglomerati (dijametra oko 20 nm) nepravilne strukture. Možemo pretpostaviti da je unutar ovih čestica otpočela tetragonalno-monoklinična fazna transformacija, međutim zapremina monoklinične faze je još uvek nedovoljna da bi bila registrovana u difraktogramima ovih uzoraka.¹³³ Dobijeni rezultati ukazuju da ugrađivanje jona silicijuma u kristalnu strukturu ZrO₂ ograničava rast nanočestica tokom procesa hidrotermalne sinteze i naknadnog žarenja, što je u skladu sa zapažanjima Monte-a i saradnika za ZrO₂-SiO₂ binarne okside sintetisane sol-gel metodom.⁴⁴



Slika 4.2. TEM mikrografije uzoraka ZrO₂ (a), ZrO₂-1 (b) i ZrO₂-2 (c).

Specifična površina sintetisanih uzoraka kao i raspodela veličine pora ispitana je snimanjem adsorpciono-desorpcionih izoterma azota koje su prikazane na slici 4.3 (a), dok su na slici 4.3. (b) prikazane krive raspodele veličine pora. U slučaju svih uzoraka dobijene su izoterme tipa IV sa histerezisnom petljom tipa H3 koja je tipična za agregate pločastih čestica.¹²⁹ Uska histerezisna petlja nastaje kao rezultat unutarčestične kapilarne kondenzacije. Površinske osobine sintetisanih nanočestica dobijene snimanjem adsorpciono-desorpcionih izoterma i primenom BET-ove metode prikazane su u tabeli 4.1. Uzorak čistog ZrO₂ odlikuje mala specifična površina i velika vrednost srednjeg dijametra pora. Uzorci ZrO₂-1 i ZrO₂-2 imaju veoma slične izoterme, koje nastaju kao

rezultat sličnog oblika pora, sa razlikama u raspodeli veličina pora i broja pora istog srednjeg dijametra što rezultuje razlikama u vrednostima zapremine pora.



Slika 4.3. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (a) i krive raspodele veličine pora (b) za uzorke ZrO₂, ZrO₂-1 i ZrO₂-2.

Specifične površine dopiranih uzoraka, ZrO₂-1 i ZrO₂-2, su veće u odnosu na specifičnu površinu čistog ZrO₂. Pri tome je specifična površina uzorka ZrO₂-2 nešto manja u odnosu na specifičnu površinu uzorka ZrO₂-1 što se može smatrati posledicom zasićenja površine čestice jonima silicijuma ili prisustva sloja amornog SiO₂ na površini čestice. Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da ugrađivanje jona silicijuma u kristalnu strukturu ZrO₂ dovodi do smanjenja veličine čestica i pora, kao i do povećanja specifične površine materijala, što je bio i jedan od osnovnih ciljeva ovog istraživanja.

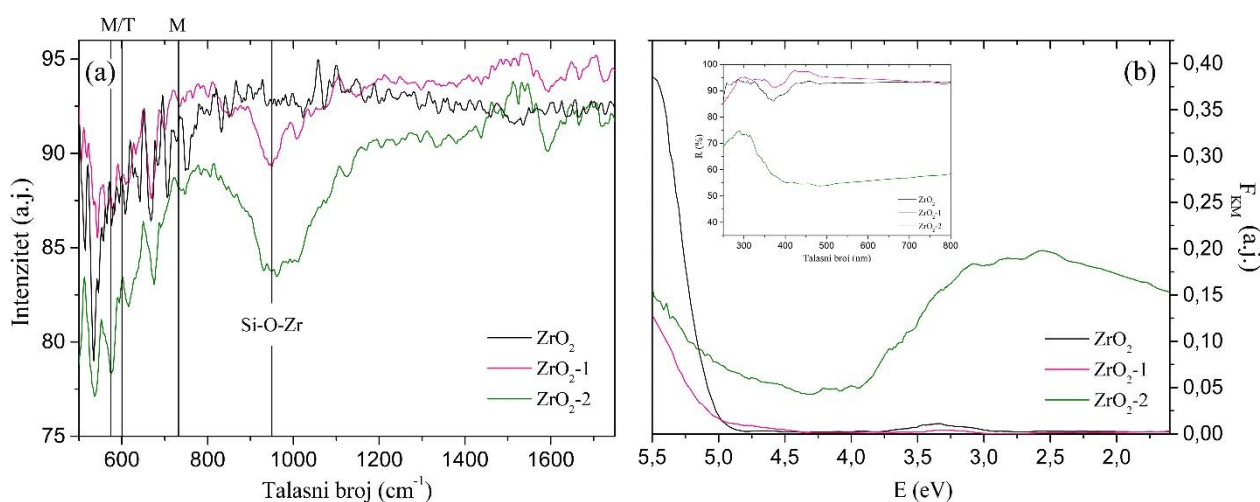
Tabela 4.1. Izračunate vrednosti energetskog procepa (E_{ep}) i teksturalne osobine sintetisanih uzoraka ZrO₂, ZrO₂-1 i ZrO₂-2.

Uzorak	E_{ep} (eV)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	D_{max1} (nm)	D_{max2} (nm)	$V_{p,0.98}$ (cm ³ g ⁻¹)	$V_{p,micro}$ (cm ³ g ⁻¹)
ZrO ₂	~5	23	50	/	0,189	/
ZrO ₂ -1	~4,7	160	3,8	0,9	0,473	0,080
ZrO ₂ -2	~3,8	138	7	0,6	0,438	0,050

Gde je E_{ep} procenjena vrednost energetskog procepa, S_{BET} specifična površina, D_{max1} maksimalni prečnik mezopora, D_{max2} maksimalni prečnik mikropora, $V_{p,0.98}$ ukupna zapremina pora procenjena na osnovu količine azota adsorbovanog pri relativnom pritisku od 0,98, $V_{p,micro}$ je zapremina mikropora.

4.1.2. Optička svojstva

Primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom snimljeni su infracrveni spektri uzoraka u opsegu talasnih brojeva, od 500 do 1700 cm^{-1} , u kom se mogu očekivati trake karakteristične za ZrO_2 i SiO_2 (slika 4.4. (a)).⁴⁴ Karakteristične trake monoklinične faze javljaju se na oko 354, 416, 498, 574 i 732 cm^{-1} , a tetragonalne faze na oko 480 cm^{-1} koja može biti pomerena na oko 570-600 cm^{-1} .⁴⁴ Zbog ograničenja instrumenta nije bilo moguće snimiti spektre ispod 500 cm^{-1} . Najintenzivnija traka u spektrima dopiranih uzoraka se javlja na oko 950 cm^{-1} i može biti pripisana Zr-O-Si vezi što može poslužiti kao potvrda prisustva Si^{4+} jona ugrađenih u strukturu ZrO_2 .¹³⁴ U spektru uzorka ZrO_2 -2 primećuje se značajno širenje ove trake i pomeraj ka većim vrednostima talasnog broja. Prema literaturnim podacima, karakteristična traka silicijum(IV)-oksida (SiO_2) se nalazi na oko 1060 cm^{-1} , te se ovo širenje trake može pripisati formiranju izdvojene faze SiO_2 .⁴⁴



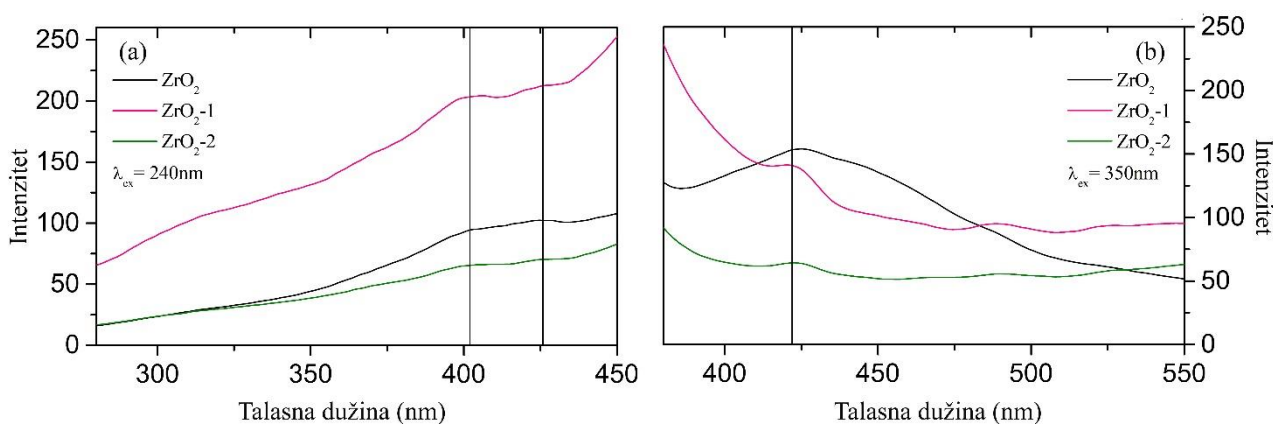
Slika 4.4. FTIC spektri (a) i ULJ-Vid apsorpcioni spektri i DR spektri (umetnuta slika) (b) uzoraka ZrO_2 , ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2.

Na slici 4.4. (b) prikazani su ULJ-Vid apsorpcioni i DR spektri (umetnuta slika) sintetisanih uzoraka. Vrednosti energetskog procepa izračunate na osnovu Taucovih grafika prikazane su u tabeli 4.1. U spektru čistog ZrO_2 zapaža se oštar rast intenziteta apsorpcije ka talasnim dužinama manjim od 250 nm što može biti pripisano direktnom prelazu iz valentne u provodnu zonu ZrO_2 . Procenjena vrednost energetskog procepa ZrO_2 iznosi 5 eV. Široka apsorpciona traka, u spektrima uzoraka dopiranih jonima Si^{4+} , koja se javlja u oblasti energija manjih od energetskog procepa ZrO_2 može poticati od prisustva defekata i preklapanja nekoliko pojedinačnih apsorpcionih traka koje potiču od defekata F, F^+ i Zr^{3+} tipa sa maksimumima na oko 2,0 eV (620 nm), 3,0 eV (410 nm) i 4,5 eV (275 nm), respektivno, i defekta V-tipa sa maksimumom na oko 3,25 eV (380 nm).⁵⁸ Prisustvo ovih apsorpcionih traka može biti pripisano formiranju dodatnih nivoa unutar energetskog procepa koje nastaje kao rezultat ugrađivanja jona silicijuma u strukturu ZrO_2 . Procenjene vrednosti energetskog procepa dopiranih uzoraka ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2 iznose 4,7 i 3,8 eV, respektivno.

Navio i saradnici su primenom sol-gel metode sintetisali uzorke monokliničnog ZrO_2 sa vrednošću energetskog procepa od oko 3,7 eV pri čemu je smanjenje energetskog procepa pripisano neuređenoj strukturi materijala.^{69,76} Smanjenje energetskog procepa uzoraka sintetisanih u okviru ovog dela istraživanja takođe može biti pripisano istom efektu, naime, hidrotetalna metoda sinteze i ugrađivanje jona silicijuma favorizuju sintezu materijala kristalografski defektne strukture. Kao posledica prisustva strukturalnih defekata dolazi do formiranja dodatnih nivoa unutar energetskog

procepa ZrO_2 i povećanja efikasnosti apsorpcije zračenja manjih energija. Slično zapažanje objavljeno je i od strane Gionco i saradnika za slučaj uzoraka ZrO_2 dopiranih jonima cerijuma (Ce).¹³⁵ U slučaju svih dopiranih uzoraka primećen je značajan crveni pomeraj praga apsorpcije na osnovu čega je zaključeno da ugrađivanje jona Ce uzrokuje stvaranje međuzonskih nivoa koji doprinose apsorpciji vidljivog zračenja.

U cilju dobijanja dodatnih informacija o elektronskim, optičkim i emisionim svojstvima sintetisanih materijala primenjena je metoda emisone spektroskopije. Na slici 4.5. su prikazani emisioni spektri uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 snimljeni korišćenjem talasnih dužina ekscitacije $\lambda_{exc}=240$ nm (slika 4.5. (a)) i $\lambda_{exc}=350$ nm (slika 4.5. (b)). U oba slučaja u spektrima se zapažaju široke apsorpcione trake što ukazuje da, bez obzira na promenu talasne dužine ekscitacije, emisija uključuje ista početna i krajnja stanja. Širina emisionih traka ukazuje da proces emisije uključuje međuzonske nivoe koji potiču od defekata i nečistoća. Ekscitacionom energijom većom od energetskog procepa ZrO_2 dolazi do formiranja parova elektron-šupljina. Elektroni mogu biti zahvaćeni kiseoničnim vakancijama pri čemu dolazi do formiranja F i F⁺ centara. Unutar zapremine čestice Zr^{4+} joni u okolini kiseoničnih vakancija mogu zahvatiti elektron pri čemu nastaju Zr^{3+} joni.⁴⁸ Rekombinacija šupljine i F centra je praćena radijativnom relaksacijom do osnovnog stanja.



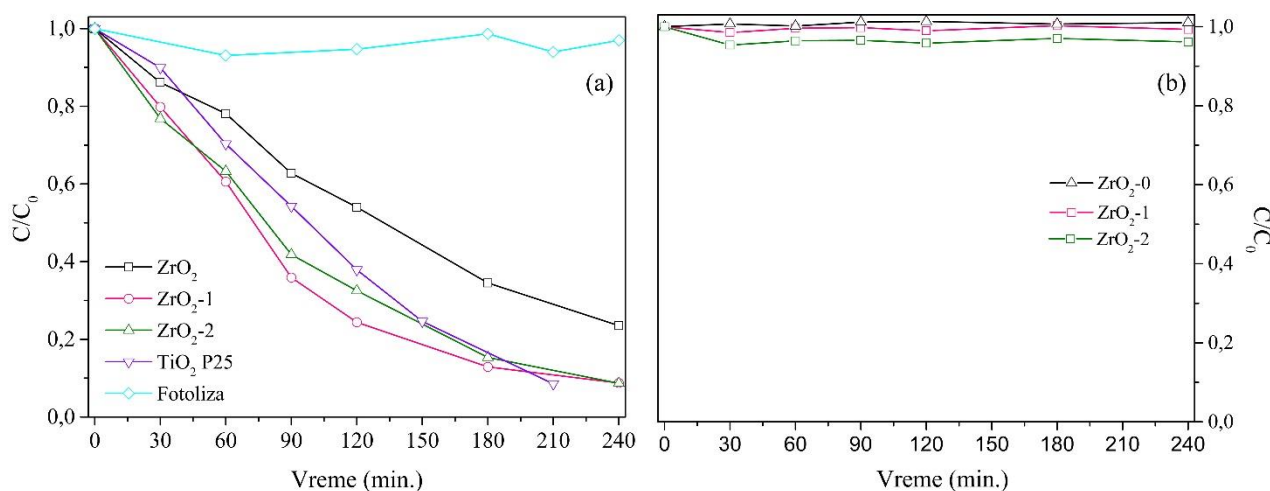
Slika 4.5. Emisioni spektri uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=240$ nm (a) i $\lambda_{exc}=350$ nm (b).

U emisionom spektru snimljenom korišćenjem zračenja veće energije ($\lambda_{exc}=240$ nm) (slika 4.5. (a)) zapažaju se prevoji na oko 380-400 nm koji se mogu pripisati prisustvu kiseoničnih vakancija i Zr^{3+} intersticija kao osnovnog tipa defekata u strukturi ZrO_2 , kao i dodatni prevoj na oko 425 nm.⁴⁸ U emisionom spektru snimljenom korišćenjem zračenja energije manje od energetskog procepa ZrO_2 , ($\lambda_{exc}=350$ nm) (slika 4.5. (b)), prisutan je samo prevoj na oko 425 nm. Ovaj prevoj može biti pripisan prisustvu jednostruko jonizovanih kiseoničnih vakancija u nanočesticama ZrO_2 što rezultuje pojavom emisione trake koja potiče od radijativne rekombinacije fotostvorene šupljine i elektrona u nivoima defekata i nečistoća koji se formiraju tokom sinteze i ugrađivanja Si^{4+} jona u strukturu ZrO_2 .⁴⁸

4.1.3. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost čistog ZrO_2 , kao i ZrO_2 dopiranog jonima silicijuma ispitivana je praćenjem fotodegradacije model jedinjenja, TCP i RB, pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu sintetisanih uzoraka, kao i TiO_2 P25 (kao referentnog fotokatalizatora) prikazane su na slici 4.6. (a). Kao što se može uočiti, pod datim eksperimentalnim uslovima svi sintetisani materijali su pokazali aktivnost u razgradnji TCP-a.

Razgradnja 50 % početne koncentracije TCP-a se postiže nakon 2 h u slučaju čistog ZrO_2 , odnosno nakon 75 minuta u slučaju uzoraka ZrO_2 dopiranih jonima silicijuma. Nakon 4 h osvetljavanja, degradirano je oko 75 % početne koncentracije TCP-a u prisustvu čistog ZrO_2 , dok je u slučaju dopiranih uzoraka ovaj procenat veći i iznosi oko 90 %.



Slika 4.6. Kinetičke krive fotolize i fotokatalitičke degradacije TCP-a (a) i rodamina B (b) u prisustvu uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 , ZrO_2-2 i TiO_2 P25.

Pod istim eksperimentalnim uslovima i u istom vremenskom intervalu sprovedeni su eksperimenti ispitivanja adsorpcije TCP-a na sintetisanim uzorcima. Dobijeni rezultati nakon 2 h adsorpcije i osvetljavanja simuliranim sunčevim zračenjem prikazani su u tabeli 4.2. Poređenjem dobijenih vrednosti može se zaključiti da je dominantan proces u uklanjanju TCP-a iz rastvora fotokatalitička degradacija na ispitivanim materijalima.

U tabeli 4.2. su takođe predstavljene i brzine fotokatalitičke degradacije TCP-a (R) u prisustvu sintetisanih uzoraka na osnovu kojih možemo zaključiti da svi sintetisani materijali pokazuju značajnu fotokatalitičku efikasnost degradacije TCP-a, pri čemu se najbolji rezultat ostvaruje u prisustvu uzorka ZrO_2-1 čija je efikasnost uporediva sa efikasnošću TiO_2 P25.

Tabela 4.2. Procenat adsorbovanog ili fotodegradiranog TCP-a u prisustvu uzoraka ZrO_2 , ZrO_2-1 i ZrO_2-2 nakon 2h adsorpcije ili osvetljavanja simuliranim sunčevim zračenjem i brzine fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvi sintetisanih uzoraka i TiO_2 P25.

Uzorak	Adsorpcija (%)	Fotokataliza (%)	R ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$)
ZrO_2	3	46	1,9
ZrO_2-1	10	75	3,1
ZrO_2-2	12	68	2,8
TiO_2 P25	/	63	2,6

Na slici 4.6. (b) prikazane su kinetičke krive fotokatalitičke degradacije rodamina B u prisustvu sintetisanih uzoraka. Kao što se može uočiti, nijedan od sintetisanih materijala nije pokazao fotokatalitičku aktivnost u degradaciji ovog model jedinjenja. Kao što je već opisano u poglavlju 2.5.1.3. pH vrednost ima veoma važnu ulogu prilikom fotokatalitičke degradacije. Eksperimenti ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti su sprovedeni u uslovima prirodne pH vrednosti vode (pH~7) na kojoj je površina ZrO₂ negativno naelektrisan (pH_{IEP}~6)⁶⁹ dok je rodamin B u jonizovanoj formi (pK_a=3)¹³⁶. Ovi uslovi dovode do pojave elektrostatičkog odbijanja između dispergovanog fotokatalizatora i rodamina B i onemogućavaju adsorpciju. pK_a vrednost TCP-a iznosi oko 5,99 što daleko bolje pogoduje procesu adsorpcije i fotokatalitičke degradacije na površini ZrO₂.¹³⁷

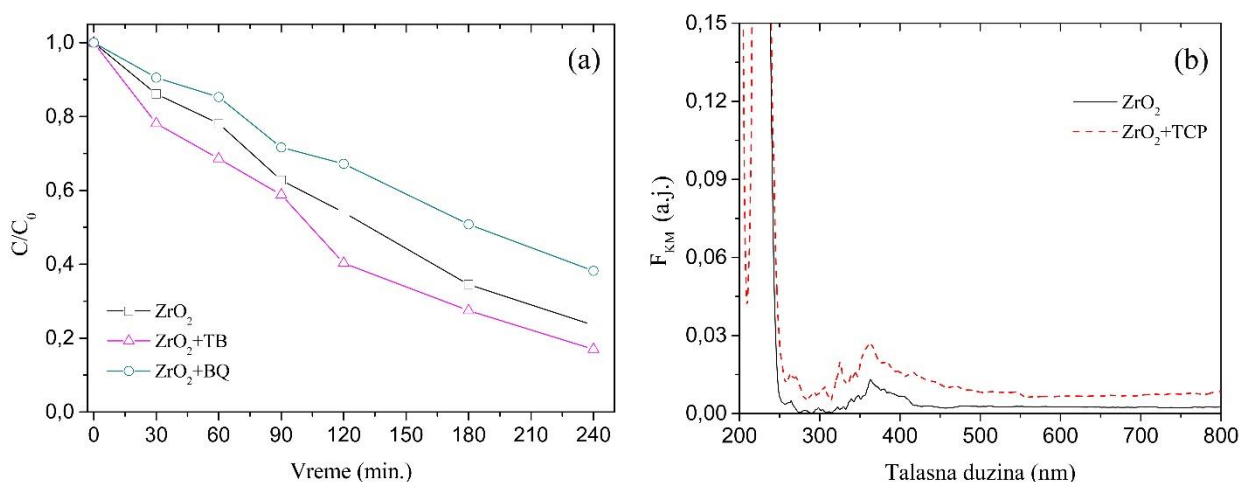
U literaturi je objavljen mali broj radova koji se bave fotokatalitičkom aktivnošću ZrO₂. Osnovna prednost ovog materijala za fotokatalitičke primene jeste veoma povoljan položaj valentne i provodne zone materijala.¹³⁵ Međutim, kao što je već naglašeno u okviru poglavlja 2.4., osnovni nedostatak ZrO₂ je velika vrednost energetskog procepa (oko 5 eV) zbog čega je za fotoaktivaciju neophodna primena zračenja velike energije, iz ULJC oblasti elektromagnetnog spektra koja obuhvata zračenje talasne dužine ~200-280 nm koje je praktično odsutno u sunčevom spektru. Fotokatalitička efikasnost sintetisanih uzoraka ZrO₂ i ZrO₂ dopiranih jonima silicijuma kao i pomeranje praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra može biti pripisana procesu primesne apsorpcije zračenja koja nastaje kao rezultat prisustva energetskih nivoa različitih vrsta defekata, primesa i nečistoća unutar energetskog procepa ZrO₂. Razlike u mehanizmu reakcija fotoaktivacije procesima sopstvene i primesne apsorpcije uslovljavaju i razlike u procesima koji ih slede, a samim tim i razlike u fotokatalitičkoj efikasnosti rezultujućeg procesa.²⁶

Takođe, neophodno je uzeti u obzir i mogućnost površinske modifikacije ZrO₂ molekulima TCP-a koja može rezultovati formiranjem kompleksa sa prenosom naelektrisanja (CT kompleks - *Charge Transfer complex*) i značajnim povećanjem efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja. Postoje brojne sličnosti između površinskih osobina nanočestičnog ($D \leq 5\text{nm}$) TiO₂ i ZrO₂, pri čemu obe površine mogu biti modifikovane korišćenjem različitih organskih molekula koji sadrže OH grupe u svojoj strukturi.¹³⁸ Hurum i saradnici su ispitivali mehanizam fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu nanočestica TiO₂ koja nastaje kao rezultat sopstvene i primesne apsorpcije zračenja.¹³⁹ Zapaženo je da pri energijama zračenja manjim od energetskog procepa ne dolazi do razdvajanja naelektrisanja i formiranja parova elektron-šupljina. Stoga je fotokatalitička degradacija TCP-a u ovim eksperimentima pripisana formiranju CT kompleksa između fotokatalizatora i TCP-a, koji rezultuje prenosom elektrona sa TCP-a na fotokatalizator i formiranjem fenoksil radikala na površini fotokatalizatora što predstavlja prvi korak fotokatalitičkog procesa.¹³⁹ Donirani elektron u reakciji sa molekulima kiseonika daje superoksid anjon radikale koji se nakon serije reakcija transformišu do hidroksilnih radikala koji razgrađuju TCP i fenoksil radikale.¹³⁹ Uzimajući u obzir sličnosti između TiO₂ i ZrO₂ možemo očekivati sličan mehanizam i na površini ZrO₂.

U cilju provere mehanizma reakcije, na sintetisanim uzorcima su sprovedeni eksperimenti fotokatalitičke degradacije TCP-a na površini čistog ZrO₂ u prisustvu hvatača radikala: benzohinona (BQ) kao hvatača superoksid anjon radikala i terc-butanola kao hvatača hidroksilnih radikala.¹⁴⁰ Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.7. (a). Kao što se može uočiti, uklanjanje superoksid anjon radikala dovodi do usporavanja fotokatalitičke reakcije, dok je uklanjanje hidroksilnih radikala ubrzava. Uklanjanje hidroksilnih radikala verovatno dovodi do usporavanja rekombinacije fotostvorenih nosilaca naelektrisanja i olakšavanja transfera elektrona do adsorbovanog kiseonika.

U studiji objavljenoj od strane Karunakaran-a i saradnika predložen je sličan mehanizam fotodegradacije fenola u prisustvu ZrO₂ kao fotokatalizatora.⁵⁶ Pokazano je da fenol i površinski centri ZrO₂ mogu formirati CT kompleks što dovodi do pomeranja praga apsorpcije ka manjim energijama u poređenju sa čistim ZrO₂. Bedilo i saradnici su ispitivali formiranje superoksid anjon radikala na površini nanočestica ZrO₂ u prisustvu adsorbovanih molekula kiseonika i ugljovodonika.¹⁴¹ Ustanovljeno je da do formiranja superoksid anjon radikala pod uticajem vidljivog

zračenja dolazi zbog formiranja kompleksa između Zr^{4+}/Zr^{3+} centara na površini nanočestica ZrO_2 i molekula ugljovodonika što rezultuje transferom elektrona do adsorbovanog molekula kiseonika. U cilju provere ovog mehanizma, snimljeni su ULJ-Vid DR spektri mogućih CT kompleksa na površini nanočestica čistog ZrO_2 . Apsorpcioni spektri, dobijeni nakon primene Kubelka-Munk transformacije, prikazani su na slici 4.7. (b). Primećeno je da adsorpcija TCP-a na površini ZrO_2 nanočestica rezultuje blagim povećanjem intenziteta apsorpcije u oblasti većih talasnih dužina. U skladu sa tim, fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka čistog ZrO_2 , a naročito uzoraka dopiranih jonima Si^{4+} , može biti pripisana kombinaciji procesa površinske modifikacije i prisustva nivoa defekata unutar energetskog procepa ZrO_2 .



Slika 4.7. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a na uzorcima čistog ZrO_2 sa ili bez dodatka hvatača radikala: benzohinona (BQ) i terc-butanola (TB) (a), Apsorpcioni spektri uzorka čistog ZrO_2 pre i nakon adsorpcije TCP-a na površini (b).

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da su sintetisani uzorci ZrO_2 i ZrO_2 dopiranih jonima Si^{4+} pokazali visoku fotokatalitičku aktivnost u degradaciji TCP-a pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja sa efikasnošću uporedljivom sa TiO_2 P25. Takođe, pokazano je da hidrotermalna sinteza, korišćena u ovim eksperimentima, omogućava sintezu ZrO_2 nanomaterijala u kojima su prisutna defektna/međuzonska stanja koja su optički aktivna u vidljivom delu spektra i dobijanje nanočestičnih fotokatalizatora koje odlikuje visoka fotokatalitička efikasnost razgradnje TCP-a.

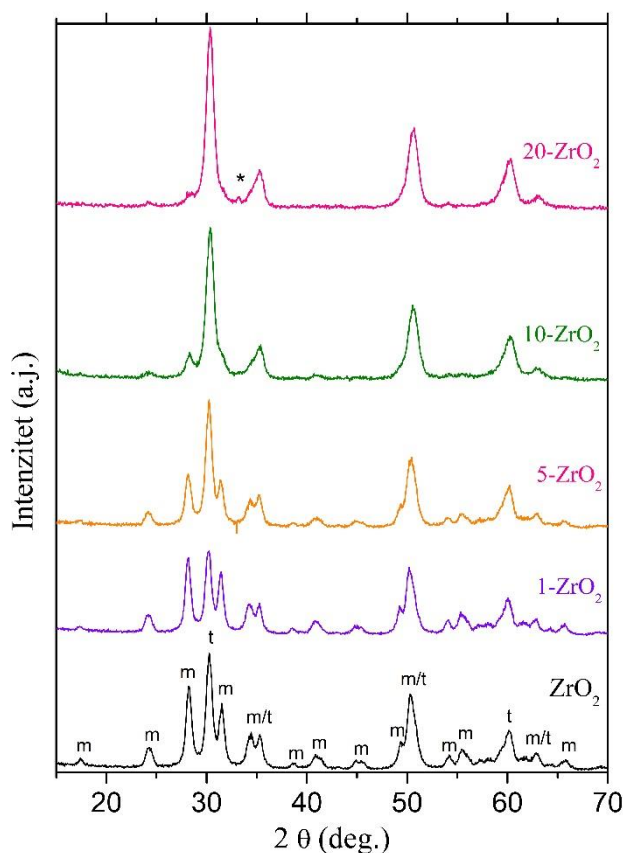
4.2. Cirkonijum(IV)-oksid dopiran jonima gvožđa

U toku istraživanja obuhvaćenim ovom disertacijom razvijena je solvotermalna metoda sinteze čistog ZrO_2 kao i ZrO_2 dopiranog jonima gvožđa koja je detaljno opisana u okviru odeljka 3.2.2.¹²⁴ Rezultati karakterizacije i fotokatalitičke primene sintetisanih materijala biće predstavljeni u ovom poglavlju.

4.2.1. Strukturna, morfološka i površinska svojstva

Kvantitativna analiza sastava sintetisanih nanoprahova je izvršena primenom ICP-OES metode. Dobijeni rezultati su pokazali da procenat Fe^{3+} jona ugrađenih u strukturu ZrO_2 iznosi 0,6 at.% za uzorak 1- ZrO_2 , 3,6 at.% za uzorak 5- ZrO_2 , 7,6 at.% za uzorak 10- ZrO_2 i 10 at.% za uzorak 20- ZrO_2 . Dakle koncentracije jona Fe^{3+} u sintetisanim uzorcima su za oko 30 % niže u odnosu na početne koncentracije odmerene tokom sinteze uzoraka, sa izuzetkom uzorka 20- ZrO_2 gde je stvarna koncentracija duplo niža u odnosu na početnu.

Kristalna struktura sintetisanih uzoraka ispitana je primenom metode difrakcije rendgenskih zraka. Difraktogrami uzoraka čistog ZrO_2 kao i uzoraka dopiranih jonima gvožđa 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 prikazani su na slici 4.8. Kao što možemo uočiti uzorak čistog ZrO_2 odlikuje prisustvo mešovite monoklincične (Baddeleyite, JCPDS 65-1025) i tetragonalne faze (JCPDS 81-1544).



Slika 4.8. Difraktogrami uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 . Na difraktogramima su označeni pikovi koji odgovaraju monoklincičnoj (m) i tetragonalnoj fazi (t) kao i hematitu (*).

Udeo monoklinske (μ_M) i tetragonalne faze (μ_T) u sintetisanim uzorcima određen je na osnovu odnosa intenziteta (I) i površine najintenzivnijih pikova, (-111) i (111) za monoklinsku i (101) za tetragonalnu fazu, korišćenjem sledećih jednačina:¹⁴²

$$\mu_T = \frac{I_{T(101)}}{I_{M(-111)} + I_{T(101)} + I_{M(111)}} \quad 4.1$$

$$\mu_M = 1 - \mu_T \quad 4.2$$

Izračunate vrednosti zapreminskog udela i veličine kristalita monoklinske i tetragonalne faze prikazani su u tabeli 4.3. Kao što možemo uočiti uzorak čistog ZrO_2 odlikuje približno podjednako prisustvo monoklinske i tetragonalne faze. Ugrađivanje jona gvožđa u uzorku 1- ZrO_2 uzrokuje blago smanjenje, za oko 10 %, udela tetragonalne faze u odnosu na čist ZrO_2 . Daljim porastom udela jona gvožđa, počev od uzorka 5- ZrO_2 , udeo tetragonalne faze počinje da raste sve do uzorka 20- ZrO_2 kojeg odlikuje prisustvo gotovo 95 % tetragonalne faze. U difraktogramu ovog uzorka takođe je vidljivo izdvajanje hematita kao zasebne faze (pik obeležen sa (*) na slici 4.8.).

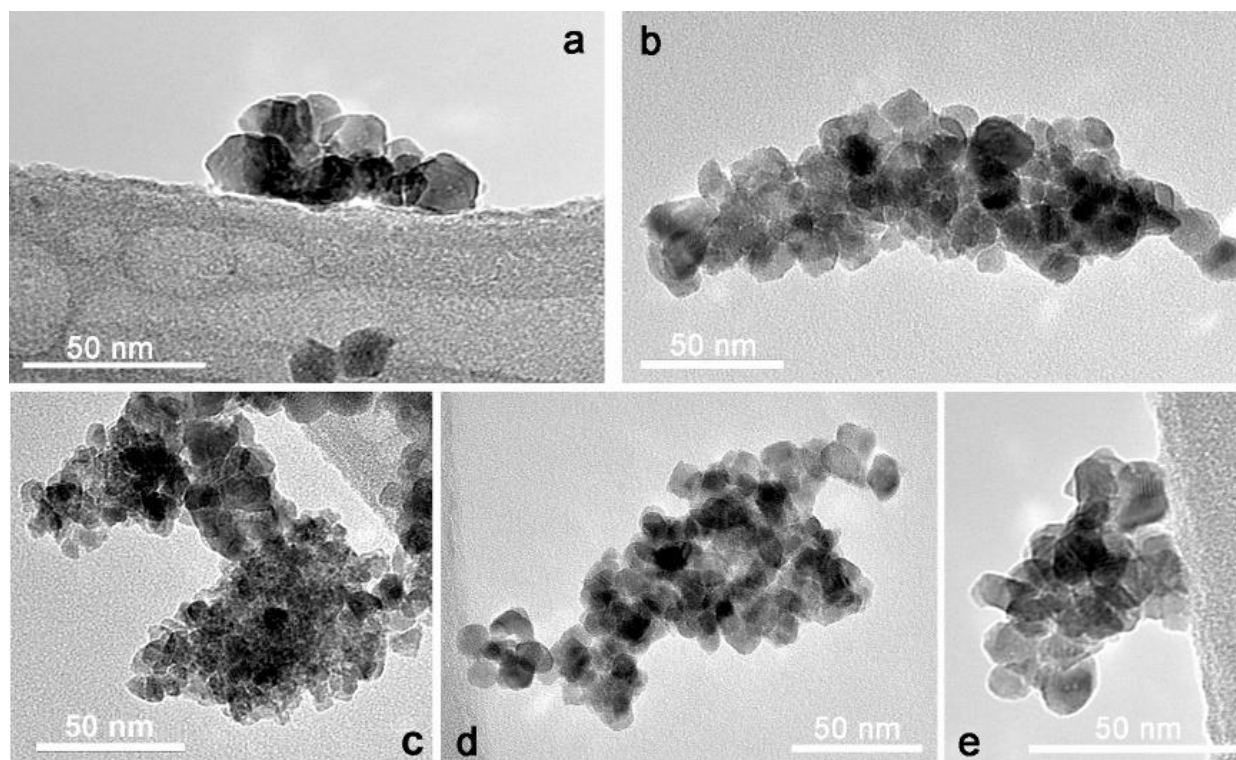
Tabela 4.3. Udeo i veličina kristalita tetragonalne i monoklinske faze u sintetisanim uzorcima.

Uzorak	μ_T		μ_M		Veličina kristalita tetragonalne faze (nm)	Veličina kristalita monoklinske faze (nm)
	Površina (%)	Intenzitet (%)	Površina (%)	Intenzitet (%)		
ZrO_2	47,9	45,05	52,1	54,95	8,3	4,9
1- ZrO_2	41,5	38,5	58,5	61,5	12,3	13,7
5- ZrO_2	60,7	58	39,3	42	12,1	12,6
10- ZrO_2	76,8	79,2	23,2	20,8	9,5	6,8
20- ZrO_2	96,8	95,9	3,2	4,1	9,9	12,3

Porast udela tetragonalne faze do kojeg dolazi prilikom ugrađivanja jona gvožđa u strukturu ZrO_2 može biti pripisan smanjenu slobodne površinske energije ZrO_2 i/ili formiranju anjonskih/kiseoničnih vakancija. Ovaj efekat može biti objašnjen postojanjem neuređenosti rešetke okolnih/najbližih suseda koja nastaje kao rezultat ugrađivanja jona gvožđa u strukturu ZrO_2 .⁶⁹ Prema literaturnim podacima, proces kristalizacije ZrO_2 i transformacije metastabilne tetragonalne u monoklinsku fazu u čistom ZrO_2 biva iniciran na oko 450 °C. Mešoviti fazni sastav čistog ZrO_2 čak i nakon žarenja na daleko višoj temperaturi (600 °C) ukazuje na prisustvo efekata koji ometaju faznu transformaciju

metastabilne tetragonalne u monokliničnu fazu. Ovi efekti mogu biti pripisani prisustvu nečistoća ili prirode prekursora cirkonijuma (cirkonijum(IV)-propoksid) korišćenog prilikom sinteze uzoraka. Kao što je opisano u prethodnom poglavlju, u slučaju uzoraka ZrO_2 sintetisanih korišćenjem cirkonijum oksihlorida kao prekursora, žarenje na $600\text{ }^\circ\text{C}$ je bilo dovoljno za razvoj čiste monoklinične faze. U skladu sa tim možemo pretpostaviti da prisustvo cirkonijum(IV)-propoksida, po analogiji sa Ti-alkoksidima, dovodi do odlaganja procesa transformacije metastabilne tetragonalne u monokliničnu fazu.¹⁴³

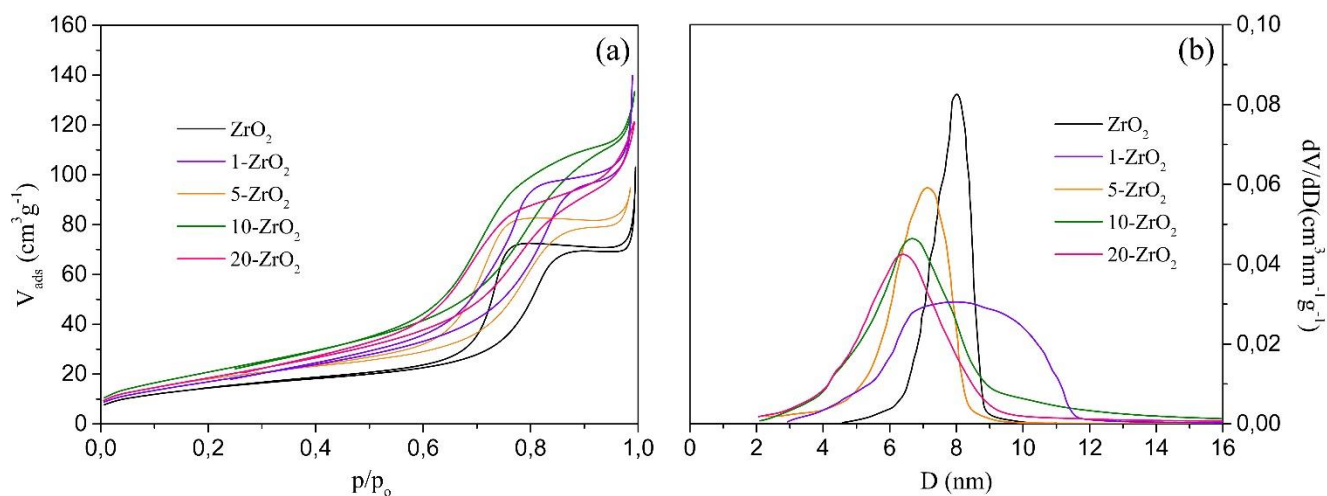
Na slici 4.9. prikazane su TEM mikrografije uzoraka čistog ZrO_2 (a), kao i uzoraka dopiranih jonima gvožđa 1- ZrO_2 (b), 5- ZrO_2 (c), 10- ZrO_2 (d) i 20- ZrO_2 (e). Za sve uzorke karakteristično je prisustvo nanočestica ZrO_2 uglavnom sfernog oblika i veličine oko $10\pm 2\text{ nm}$, što je u skladu sa rezultatima dobijenim na osnovu difraktograma sintetisanih uzoraka. Kao rezultat visoke kristaliničnosti, u nekim uzorcima vidljive su i kristalne ravni ZrO_2 (slika 4.9. (e)). Na TEM mikrografijama dopiranih uzoraka, čak i pri niskim udelim jona gvožđa, zapaža se i frakcija manjih čestica, koje se najjasnije mogu uočiti na slici 4.9. (c). Ove čestice su najverovatnije čestice gvožđe oksida ili cirkonijum ferita čiji je udeo ispod granice detekcije XRD metode. Kao što je rečeno, izdvajanje hematita kao zasebne faze je primećeno samo u difraktogramu uzorka sa najvećim procentom jona gvožđa, 20- ZrO_2 , dok prisustvo cirkonijum ferita nije zapaženo ni u jednom slučaju. Ipak, treba naglasiti da je zbog velike sličnosti difraktograma veoma teško dokazati prisustvo cirkonijum ferita u uzorcima ZrO_2 .¹⁴⁴



Slika 4.9. TEM mikrografije uzoraka ZrO_2 (a), 1- ZrO_2 (b), 5- ZrO_2 (c), 10- ZrO_2 (d) i 20- ZrO_2 (e).

Površinske osobine sintetisanih uzoraka ispitane su snimanjem adsorpciono-desorpcionih izoterma azota koja se u predstavljene na slici 4.10. (a), dok su na slici 4.10. (b) prikazane krive raspodele veličine pora. Dobijeni rezultati, specifična površina uzoraka (S_{BET}), zapremina ($V_{p,0.98}$) i veličina maksimalnog dijametara pora (D_{max}) su sumirani u okviru tabele 4.4. U slučaju svih uzoraka dobijene izoterme odgovaraju tipu IVa koji je karakterističan za adsorpciju na materijalu niske poroznosti, ili, što je verovatnije u ovom slučaju, na mezoporoznom materijalu (dijametar pora 2-50 nm). Oštar porast V_{ads} na izotermama ukazuje na pojavu kapilarne kondenzacije u mezoporama uske raspodele

veličina. Izoterme svih uzoraka karakteriše prisustvo histerezisne petlje tipa H2 koja ukazuje na postojanje kompleksne strukture pora sa povezanim mrežama pora različite veličine i oblika.



Slika 4.10. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (a) i krive raspodele veličine pora (b) za uzorke ZrO_2 , $1-ZrO_2$, $5-ZrO_2$, $10-ZrO_2$ i $20-ZrO_2$.

Tabela 4.4. Površinske osobine sintetisanih uzoraka ZrO_2 , $1-ZrO_2$, $5-ZrO_2$, $10-ZrO_2$ i $20-ZrO_2$.

Uzorak	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	$V_{p, 0,98}, cm^3 g^{-1}$	D_{max}, nm
ZrO_2	53	0,114	8
$1-ZrO_2$	65	0,166	8
$5-ZrO_2$	64	0,132	7
$10-ZrO_2$	80	0,178	6,7
$20-ZrO_2$	73	0,167	6,4

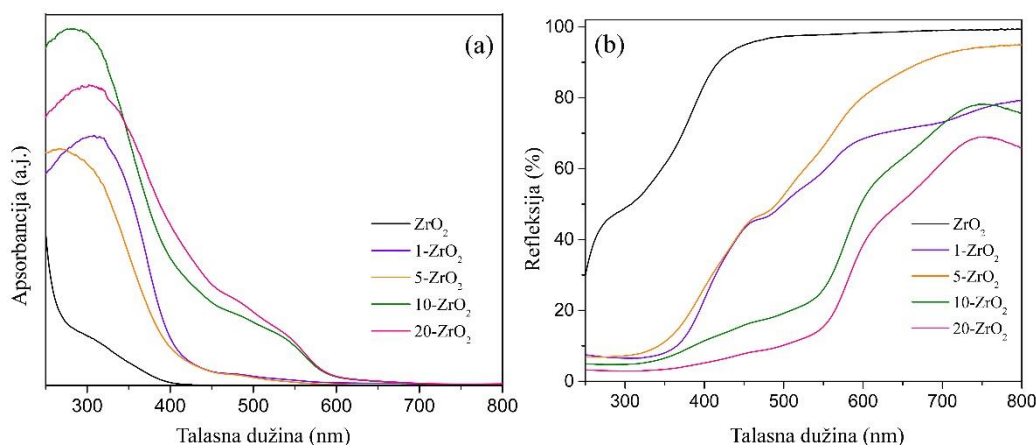
Gde je S_{BET} specifična površina, $V_{p, 0,98}$ ukupna zapremina pora procenjena na osnovu količine azota adsorbovanog pri relativnom pritisku od 0,98 i D_{max} maksimalni prečnik pora.

Ugrađivanje jona gvožđa u strukturu ZrO_2 uzrokuje promene u površinskim svojstvima sintetisanih uzoraka. U zavisnosti od udela jona Fe^{3+} , dolazi do pomeranja izoterma duž x i y ose što ukazuje na promene u zapremini, veličini i raspodeli veličine pora. Izračunate vrednosti specifične površine korišćenjem BET-ove metode (tabela 4.4.) ukazuju da proces dopiranja dovodi do povećanja specifične površine uzoraka, odnosno stabilizacije izolovanih čestica. Najmanja vrednost specifične površine odgovara uzorku čistog ZrO_2 . Svi uzorci dopirani jonima gvožđa imaju veću specifičnu površinu u odnosu čist ZrO_2 , pri čemu je najveća vrednost specifične površine dobijena u slučaju uzorka $10-ZrO_2$.

4.2.2. Optička svojstva

Primenom ULJ/Vid spektroskopije snimljeni su apsorpcioni (slika 4.11. (a)) i difuzno refleksioni (slika 4.11. (b)) spektri uzoraka. Čist ZrO_2 odlikuje nagli pad refleksije ispod 400 nm, uz prisustvo “repa” u vidljivom delu spektra koji može biti pripisan prisustvu kiseoničnih vakancija.⁴⁶ Perevelov i saradnici su proračunom pokazali da se traka defekata pripisana kiseoničnim vakancijama nalazi na 2,2 eV iznad valentne zone ZrO_2 , kao i da širina ove trake varira u zavisnosti od koncentracije defekata.¹⁴⁵ U apsorpcionim spektrima dopiranih uzoraka se uočava da sa porastom udela Fe^{3+} jona u uzorcima (od 1 do 20 at. %) dolazi do povećanja intenziteta apsorpcije svetlosti i pomeranja praga apsorpcije ka manjim energijama. Takođe, sa porastom udela jona gvožđa, boja sintetisanih uzoraka se menja od bele (čist ZrO_2), preko blede roze i roze (1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2) do narandžaste (20- ZrO_2). Ugrađivanje jona Fe^{3+} u strukturu ZrO_2 rezultuje smanjenjem efektivne vrednosti energetskog procepa, pri čemu uzorke sa najvećom koncentracijom jona Fe^{3+} odlikuje najveći intenzitet apsorpcije vidljivog zračenja ($\lambda \geq 400$ nm).

U spektrima svih uzoraka uočava se široka apsorpciona traka na oko 320 nm koja se može pripisati transferu naelektrisanja sa nivoa kiseoničnih vakancija u provodnu zonu ZrO_2 . Uz to, u spektrima dopiranih uzoraka uočava se i široka apsorpciona traka na oko 500 do 600 nm koja nastaje kao rezultat d-d prelaza Fe^{3+} jona ili interakcije blisko pozicioniranih Fe^{3+} jona (proces prenosa naelektrisanja) preko provodne trake, odnosno: $Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+}$. U slučaju drugog navedenog procesa, metodom sinteze primenjenom u ovom delu istraživanja, u strukturu ZrO_2 ugrađuju se joni gvožđa različite valentnosti (Fe^{2+} i Fe^{4+}) čiji su nivoi smešeni unutar energetskog procepa ZrO_2 . Sličan efekat zapažen je i u slučaju TiO_2 dopiranog jonima Fe^{3+} .^{143,146} Kao rezultat ovoga proširuje se opseg apsorpcije svetlosti fotokatalizatora i povećava fotokatalitička aktivnost dopiranih uzoraka pod dejstvom vidljivog zračenja. Vrednosti energetskog procepa sintetisanih uzoraka određene na osnovu Taucovih grafika prikazane su u tabeli 4.5. Može se uočiti da je procenjena vrednost energetskog procepa najveća u slučaju čistog ZrO_2 , 4,5 eV, dok se najmanja vrednost dobija u slučaju uzoraka 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 2,1 eV.



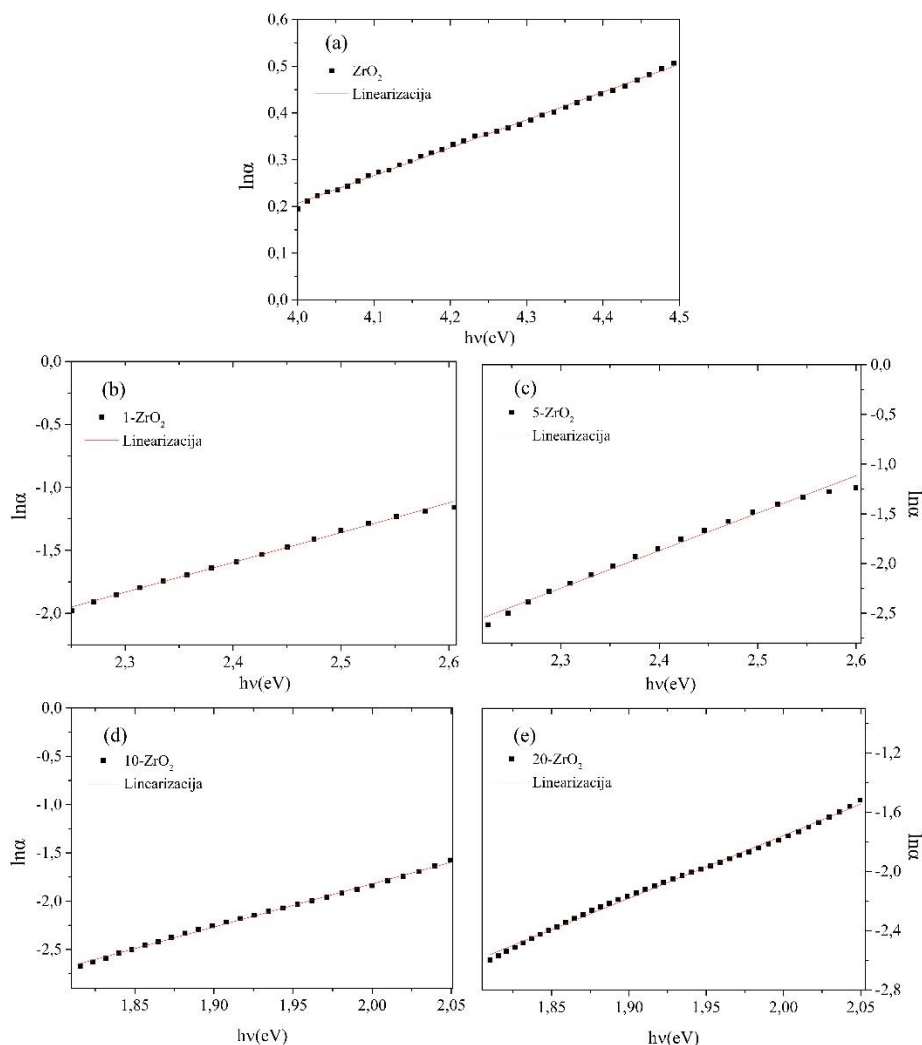
Slika 4.11. ULJ-Vid apsorpcioni (a) i DR spektri (b) uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

U apsorpcionim spektrima materijala neuređene strukture, u kojima su prisutni defekti, nečistoće ili primese zapaža se pojava eksponencijalnog “repa” koji nastaje kao posledica postojanja nivoa defekata unutar energetskog procepa. Prilikom osvetljavanja ovih materijala zračenjem određene talasne dužine, pobuđeni elektroni mogu biti zarobljeni unutar ovih nivoa što onemogućava njihov

direktan prelaz u provodnu zonu i za posledicu ima pojavu “repa” u apsorpcionom spektru.¹⁴⁷ Širinu “repa” koji potiče od prisustva lokalizovanih nivoa defekata unutar energetskog procepa opisuje takozvana Urbahova energija koja se može izračunati korišćenjem sledeće jednačine:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \quad 4.3$$

gde je: α apsorpcioni koeficijent, $h\nu$ energija fotona, i E_u Urbahova energija.¹⁴³ Urbahova energija se procenjuje crtanjem grafika zavisnosti $\ln\alpha=f(h\nu)$, predstavljenog na slici 4.12., i određivanjem recipročne vrednosti nagiba linearnog dela zavisnosti. U tabeli 4.5. su predstavljene izračunate vrednosti Urbahove energije. Kao što možemo uočiti najveća vrednost Urbahove energije se dobija u slučaju čistog ZrO_2 i može se pripisati prisustvu defekata u strukturi ovog uzorka. U slučaju dopiranih uzoraka, najveća vrednost se dobija u slučaju uzorka sa najmanjom koncentracijom gvožđa, i opada sa porastom udela gvožđa u dopiranim uzorcima. Ovi rezultati mogu poslužiti kao potvrda da prilikom dopiranja ZrO_2 jonima Fe^{3+} dolazi do formiranja energetskih nivoa defekata unutar energetskog procepa ZrO_2 što rezultuje smanjenjem efektivnog energetskog procepa.¹⁴³ Sa porastom udela jona gvožđa dolazi do formiranja nove faze, hematita, što može objasniti promene u apsorpcionom spektru i rezultuje smanjenjem koncentracije defekata i dopantskih jona u strukturi ZrO_2 . Kako hematitu odgovara vrednost energetskog procepa od 2,2 eV smanjenje energetskog procepa u uzorcima sa najvećim udelom Fe^{3+} jona, 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 , može biti pripisano izdvajanju hematita kao zasebne faze.

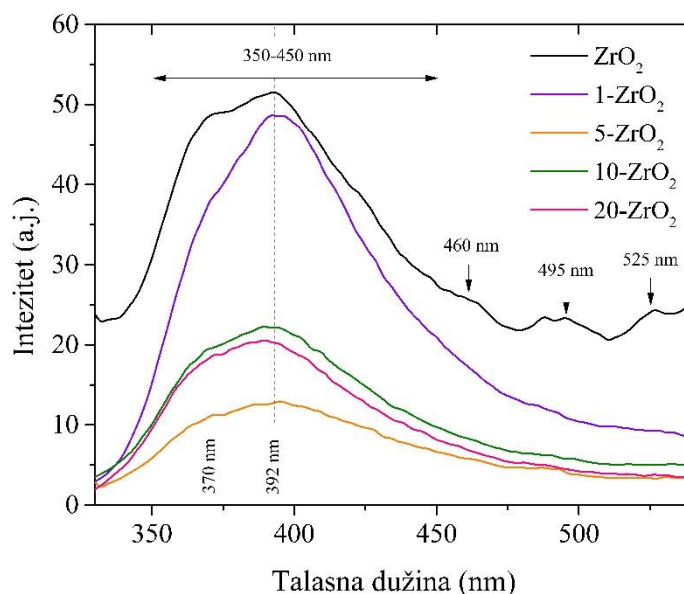


Slika 4. 12. Grafici zavisnosti $\ln\alpha=f(h\nu)$ za uzorake ZrO_2 (a), 1- ZrO_2 (b), 5- ZrO_2 (c), 10- ZrO_2 (d) i 20- ZrO_2 (e).

Tabela 4.5. Procenjene vrednosti energetskog procepa (E_{ep}) i Urbahove energije (E_u) uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Uzorak	E_{ep} (eV)	E_u (meV)
ZrO_2	4,5	~1500
1- ZrO_2	2,7	434
5- ZrO_2	2,7	265
10- ZrO_2	2,1	223
20- ZrO_2	2,1	220

U cilju dobijanja detaljnijeg uvida u elektronska i optička svojstva sintetisanih nanomaterijala primenjena je metoda emisije spektroskopije. Emisioni spektri materijala su veoma zavisni od veličine čestica, kao i od prisustva nečistoća i defekata u strukturi materijala. Prema istraživanjima objavljenim u literaturi, dominantan izvor emisije ZrO_2 jesu emisioni centri koji potiču od Zr^{4+} jona u asimetričnim položajima okruženim kiseoničnim jonima, kao i od prisustva defekata i nečistoća u strukturi ZrO_2 .⁴⁸ Na slici 4.13. su prikazani emisioni spektri sintetisanih uzoraka. U skladu sa rezultatima dobijenim snimanjem apsorpcionih spektara uzoraka, korišćena je talasna dužina ekscitacije od 300 nm, jer bi energija zračenja od 4,13 eV trebalo da bude dovoljna čak i za ekscitaciju čistog ZrO_2 uz učešće nivoa kiseoničnih vakancija.



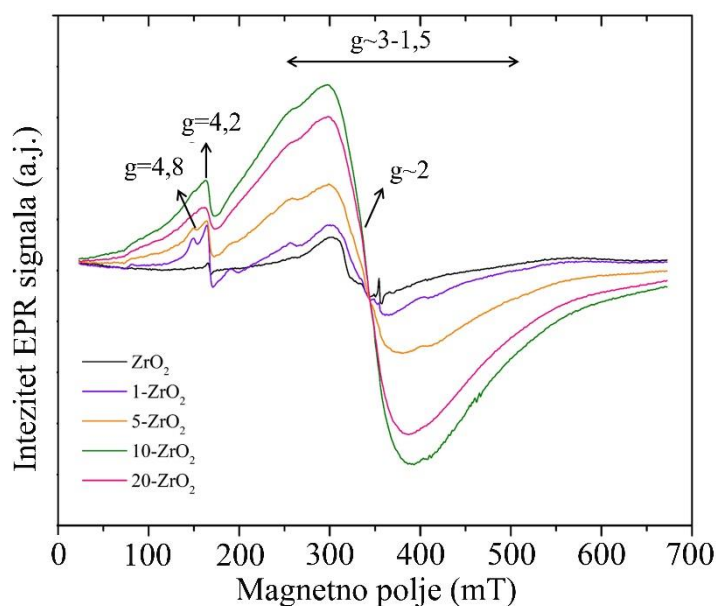
Slika 4.13. Emisioni spektri uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 snimljeni korišćenjem talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=300$ nm.

U emisionim spektrima svih uzoraka zapaža se široka traka u oblasti 350-450 nm sa maksimumom na oko 400 nm kao i prevoj na oko 370 nm. U spektru čistog ZrO_2 prisutni su takođe prevoji na oko 460, 495 i 525 nm, koji mogu biti pripisani rekombinaciji fotostvorenih šupljina u valentnoj zoni i jonizovanih kiseoničnih vakancija, koje predstavljaju dominantan tip defekata u nanostrukturama ZrO_2 . U spektrima svih uzoraka prisutne su emisije trake na 370 i 392 nm koje su najintenzivnije u slučaju čistog ZrO_2 . Ugrađivanjem jona gvožđa u strukturu ZrO_2 zbog pojave lokalizacije/rekombinacije na dopantskim centrima smanjuje se broj dostupnih fotostvorenih nosilaca naelektrisanja koji podležu radijativnoj rekombinaciji. Takođe, široke trake na 460, 495, 525 nm prisutne su samo u spektru čistog ZrO_2 što ukazuje da proces dopiranja dovodi do deaktivacije međuzonskih stanja (V_{OX}) koja su odgovorna za ove prelaze, što je u skladu sa rezultatima dobijenim izračunavanjem vrednosti Urbahove energije.⁴⁸

U cilju identifikacije dopantskih jona i različitih defekata snimljeni su EPR spektri uzoraka koji su predstavljeni na slici 4.14. Vrednosti g faktora, koje omogućavaju identifikaciju vrste kiseoničnih defekata i položaja dopantskih jona, se izračunavaju korišćenjem sledeće jednačine:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H} \quad 4.4$$

gde je: H jačina magnetnog polja (T), ν frekvencija (Hz), μ_B Borov magneton koji iznosi $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ i h Plankova konstanta koja iznosi $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.¹⁴⁸



Slika 4.14. EPR spektri uzoraka ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

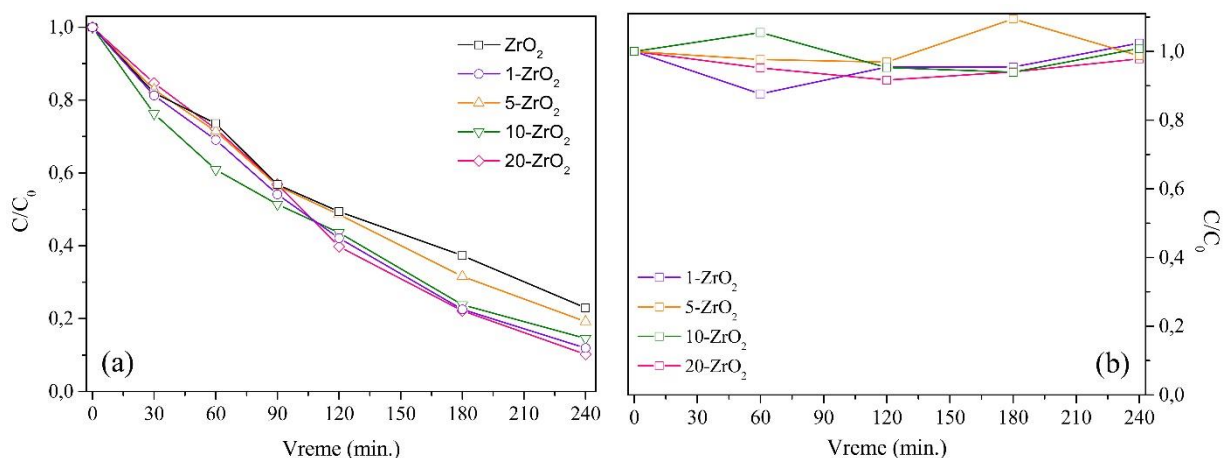
U EPR spektrima dopiranih uzoraka javljaju se dva intenzivna signala, na $g=4,8$ i $g=4,2$, koji mogu biti pripisani izolovanim Fe^{3+} jonima u dve različite simetrije/kristalne faze. U literaturi, analogni signali su detektovani i pripisani prisustvu jona gvožđa u monoklinoj ($g=4,80$) i tetragonalnoj ($g=4,27$) kristalnoj simetriji.⁶⁷ U skladu sa tim možemo zaključiti da su joni Fe^{3+} prisutni u dva strukturno različita tipa položaja. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim primenom rendgenske difrakcije koji su pokazali da sve uzorke karakteriše prisustvo mešovite monoklinoj i tetragonalne faze. Izuzetak je jedino uzorak 20- ZrO_2 koji odlikuje gotovo isključivo tetragonalna struktura. Sličan zaključak može se dobiti i posmatranjem širine signala u EPR spektru. Sa porastom udela jona gvožđa u uzorcima, zbog porasta udela tetragonalne faze, širina signala na $g=4,80$ raste dok intenzitet opada i u slučaju uzorka 20- ZrO_2 predstavlja samo blagi prevoj. Pik na $g=4,20$ je jasno

vidljiv, kako u slučaju čistog ZrO_2 , tako i u slučaju svih dopiranih uzoraka i rezultat je prisustva Fe nečistoća u prekursorima korišćenim tokom sinteze. Najintenzivniji, širok signal javlja se u spektrima svih uzoraka na $g \sim 2$, pri čemu širina ovog signala raste sa porastom koncentracije jona gvožđa u uzorcima, i prema Zhou i Kittilstvedu može se pripisati istovremenom prisustvu Fe^{2+} i Fe^{3+} jona.¹⁴⁹ Ovaj signal može imati različito poreklo i može biti pripisan: interagujućim/neizolovanim jonima gvožđa, Zr^{3+} jonima - kiseoničnim vakancijama kao defektima u strukturi ZrO_2 koje daju signal u EPR spektru na $g \sim 1,97$, i čije prisustvo je već potvrđeno na osnovu apsorpcionih i emisionih spekara, kao i slobodnim elektronima koje odlikuje g vrednost koja iznosi 2,0023.⁶⁷ Signali koji mogu biti pripisani Zr^{3+} defektima u čistom ZrO_2 : Zr^{3+} joni u monokliničnom ($g_{\perp}(M) = 1.979$; $g_{\parallel}(M) = 1.964$) i tetragonalnom ($g_{\perp}(T) = 1.979$; $g_{\parallel}(T) = 1.957$) okruženju.¹⁴⁸ Dobijeni rezultati ukazuju da se joni Fe^{3+} ugrađuju u strukturu ZrO_2 i da su prisutni u obe kristalne faze kako unutar zapremine tako i na površini nanočestica.

4.2.3. Fotokatalitička aktivnost

Uticaj dopiranja jonima gvožđa na fotokatalitičku aktivnost ZrO_2 je ispitan praćenjem fotokatalitičke degradacije TCP-a pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu sintetisanih uzoraka prikazane su na slici 4.15. (a), dok su na slici 4.15. (b) prikazane kinetičke krive adsorpcije TCP-a na sintetisanim uzorcima u istom vremenskom intervalu (4 h). Kao što možemo uočiti svi uzorci pokazuju značajnu fotokatalitičku efikasnost degradacije TCP-a pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Degradacija 50 % početne koncentracije TCP-a se postiže nakon 95 minuta u prisustvu 10- ZrO_2 , nakon 100 minuta u prisustvu 1- ZrO_2 i 20- ZrO_2 , nakon 115 minuta u prisustvu 5- ZrO_2 i nakon 118 minuta u prisustvu čistog ZrO_2 . Uz pretpostavku da je brzina reakcije fotodegradacije u prvih 90 minuta pseudo prvog reda, izračunate su konstante brzine reakcije i predstavljene u tabeli 4.6. Najveća vrednost konstante brzine reakcije odgovara uzorku 10- ZrO_2 , međutim, treba naglasiti da su razlike u konstantama brzine reakcije suviše male da bi poslužile za nedvosmisleno procenu fotokatalitičke efikasnosti.

Nakon četiri sata fotokatalitičke degradacije ostatak TCP-a (tabela 4.6.) u odnosu na početnu koncentraciju iznosi između 10 i 23 %, pri čemu se najbolji rezultat ostvaruje u slučaju uzorka 20- ZrO_2 , a najlošiji u slučaju čistog ZrO_2 . Povećana fotokatalitička efikasnost uzoraka dopiranih većom koncentracijom Fe^{3+} jona može biti pripisana povećanom intenzitetu apsorpcije vidljivog zračenja. Takođe, hematit koji je prisutan u uzorcima sa većim udelom gvožđa može takođe učestvovati u fotokatalitičkoj razgradnji TCP-a, kao što je predloženo od strane Bandara i saradnika.¹⁵⁰



Slika 4.15. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije (a) i adsorpcije (b) TCP-a na uzorcima ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 .

Tabela 4.6. Vrednosti konstanti brzina fotokatalitičke razgradnje, procenat preostalog TCP-a i ukupnog organskog ugljenika (TOC) nakon 240 minuta fotokatalitičke degradacije.

Uzorak	$k \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$C/C_0 \cdot 100$ (%)	TOC (%)
ZrO ₂	5,98	23	38
1-ZrO ₂	6,64	12	19
5-ZrO ₂	6.13	19	58
10-ZrO ₂	7,76	15	73
20-ZrO ₂	5,95	10	46

Rezultati ispitivanja ostatka ukupnog organskog ugljenika nakon 4 sata osvetljavanja su takođe prikazani u tabeli 4.6. Osim (nerazgrađenog) TCP-a u reakcionoj smeši mogu biti prisutni i različiti intermedijeri formirani tokom procesa razgradnje zbog čega je ova metoda veoma korisna za realnu procenu uspešnosti razgradnje organskog jedinjenja. Kao što se može uočiti, u mineralizaciji TCP-a najbolji rezultat se ostvaruje u slučaju uzorka ZrO₂ dopiranog najmanjom koncentracijom Fe³⁺ jona, 1-ZrO₂. U ovom slučaju nakon 4 sata osvetljavanja procenat nerazgrađenog TCP-a iznosi oko 10 %, dok je ukupni ugljenični ostatak nešto manji od 20 %. U slučaju svih ostalih uzoraka ukupni ostatak organskog ugljenika je znatno veći, pri čemu je najveća vrednost dobijena za uzorak 10-ZrO₂ i iznosi skoro 73 % što je gotovo 5 puta veće od procenta nerazgrađenog TCP-a. U slučaju uzoraka 5-ZrO₂ i 20-ZrO₂ odnos između ostatka ukupnog organskog ugljenika i nerazgrađenog TCP-a iznosi oko 3, dok je u slučaju čistog ZrO₂ ovaj odnos nešto bolji i iznosi oko 2.

Kao što je opisano u poglavlju 2.3., fotokatalitički proces počinje apsorpcijom fotona odgovarajuće energije od strane fotokatalizatora, pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu i, posledično, do formiranja šupljine u valentnoj zoni. Fe³⁺ joni ugrađeni u strukturu ZrO₂ mogu reagovati sa fotostvorenim šupljinama pri čemu nastaju Fe⁴⁺ joni i na taj način šupljine mogu migrirati (transferima sa Fe⁴⁺ na Fe³⁺ jone) na površinu fotokatalizatora.⁶⁶ Šupljine na površini mogu reagovati sa adsorbovanim hidroksilnim jonima pri čemu dolazi do stvaranja hidroksilnih radikala.⁶⁶ Takođe, joni gvožđa (Fe³⁺) na površini ZrO₂ nanočestica mogu reagovati sa adsorbovanim molekulima vode pri čemu dolazi do formiranja „vodenog kompleksa“, koji pod uticajem ULJ zračenja vodi formiranju Fe²⁺ jona i hidroksilnih radikala.⁶⁶ Fe²⁺ joni na površini ZrO₂ nanočestica mogu biti oksidovani do Fe³⁺ jona u procesu transfera elektrona do molekuskog kiseonika adsorbovanog na površini fotokatalizatora. Istovremeno, Fe³⁺ joni mogu biti redukovani kroz proces zahvatanja fotostvorenih elektrona. Prema teoriji kristalnog polja Fe⁴⁺ i Fe²⁺ joni su nestabilni u poređenju sa Fe³⁺ jonima koji poseduju polupopunjenu 3d elektronsku konfiguraciju (3d⁵).⁶⁶ Posledično, elektronskim transferom zahvaćenih naelektrisanja sa nestabilnih jona, Fe³⁺ joni mogu biti regenerisani i iznova učestvovati u fotokatalitičkoj reakciji.⁶⁶ Sa povećanjem koncentracije Fe³⁺ jona (uzorci 10-ZrO₂ i 20-ZrO₂), rastojanje između dopantskih jona se u značajnoj meri smanjuje i Fe³⁺ joni mogu postati efikasni centri rekombinacije fotostvorenih naelektrisanja, što rezultuje smanjenjem efikasnosti fotokatalitičkog procesa.⁶⁶ Svi opisani procesi transfera naelektrisanja su šematski prikazani na slici 4.16. za dva granična slučaja: (a) nanočestice ZrO₂ dopirane niskim koncentracijama jona Fe³⁺ (uzorak 1- ZrO₂), i (b) nanokompoziti na bazi ZrO₂ i hematita, ZrO₂/Fe₂O₃.⁶⁶ Kako je u okviru ovog istraživanja ispitivana fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka pod uticajem simuliranog

sunčevog zračenja, prelazi koje odlikuje veća verovatnoća su prikazani punim linijama, dok su prelazi sa veoma malom verovatnoćom odvijanja pod datim uslovima prikazani isprekidanim linijama.⁶⁶

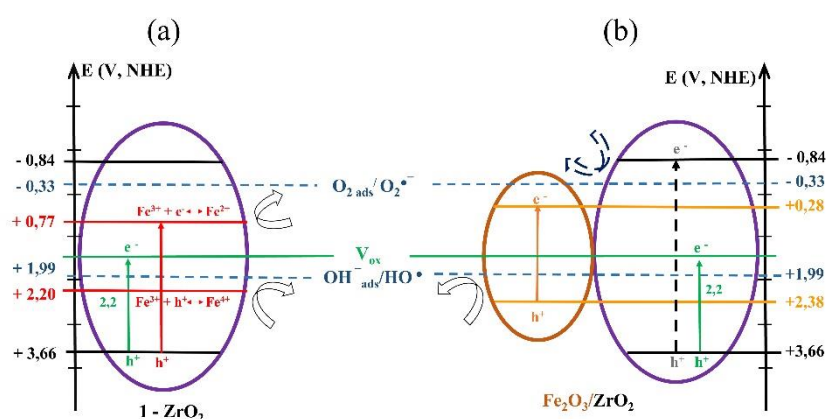
Položaji maksimuma valentne zone i minimuma provodne zone su izračunati na osnovu elektronegativnosti i vrednosti energetske procepa korišćenjem sledećih jednačina:

$$E_{VZ} = \chi - E_0 + \frac{1}{2}E_{ep} \quad 4.5$$

$$E_{PZ} = E_{VZ} - E_{ep} \quad 4.6$$

gde je: χ elektronegativnost poluprovodnika, E_0 energija slobodnog elektrona u odnosu na NHE (oko 4,5 eV), i E_{ep} procenjena vrednost energetske procepa na osnovu Taucovog grafika.¹⁵¹ Na osnovu proračuna dobijenog korišćenjem jednačina 4.4 i 4.5., potencijal maksimuma valentne zone se nalazi na oko +3,66 eV dok je potencijal minimuma provodne zone ZrO_2 na oko -0,84 V.

Izračunate vrednosti položaja maksimuma valentne i minimuma provodne zone ZrO_2 su prikazani na slici 4.16, na kojoj su takođe prikazani i potencijali različitih nivoa defekata: V_{OX} kao i nivoi čija je pojava indukovana procesom dopiranja $Fe^{3+/4+}$ i $Fe^{3+/2+}$. Takođe prikazani su i potencijali formiranja superoksid anjon radikala i hidroksilinih radikala koji imaju najznačajniju ulogu u fotokatalitičkim procesima.



Slika 4.16. Šematski prikaz predloženih procesa transfera naelektrisanja: niska koncentracija dopanta (a) i nanokompoziti ZrO_2/Fe_2O_3 (b).

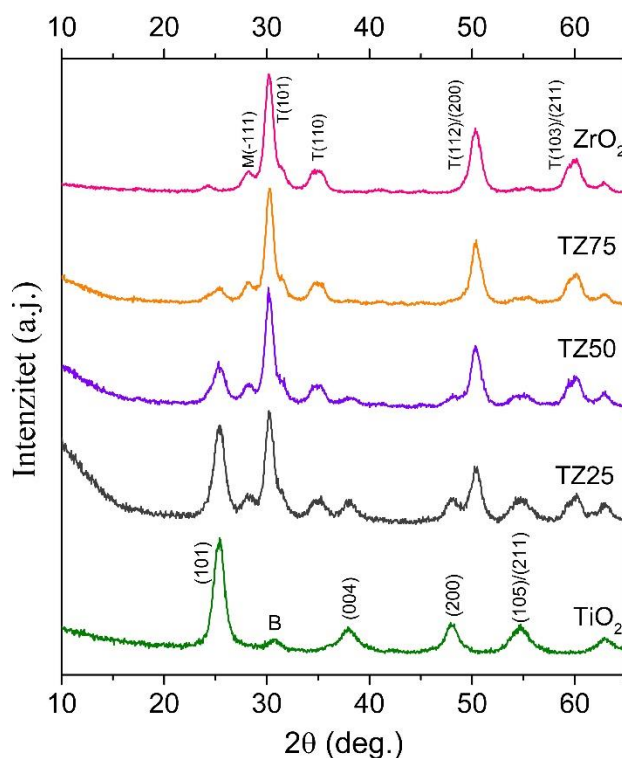
U slučaju uzoraka dopiranih sa većom koncentracijom Fe^{3+} jona, 10-ZrO₂ i 20-ZrO₂, fotostvoreni nosioci naelektrisanja na putu ka površini nanočestica mogu reagovati sa jonima dopanta više puta, što dovodi do smanjenja njihove pokretljivosti i povećanja verovatnoće rekombinacije fotostvorenih elektrona i šupljina i rezultuje stagnacijom fotokatalitičke aktivnosti.⁶⁶ Uz to, veća zastupljenost jona metala na površini nanočestica, kao i prisustvo hematita kao zasebne faze mogu negativno uticati na fotokatalitičku aktivnost ZrO_2/Fe_2O_3 kompozita usled smanjenja slobodne površine nanočestica ZrO_2 . Takođe, sa porastom udela Fe^{3+} jona u sintetisanim nanočesticama menja se i površinska koncentracija hidroksilinih jona. Možemo zaključiti da ugrađivanje Fe^{3+} jona u strukturu ZrO_2 ima povoljan uticaj na fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanočestica pri čemu se najbolji rezultat ostvaruje u slučaju uzorka dopiranog najmanjom koncentracijom gvožđa, 1-ZrO₂. Najmanja fotokatalitička efikasnost je zapažena u slučaju uzorka 5-ZrO₂ i može biti pripisana izdvajanju cirkonijum ferita kao zasebne faze, što smanjuje broj Fe^{3+} jona čijim ugrađivanjem u strukturu ZrO_2 dolazi do formiranja defektnih međuzonskih stanja koja povoljno utiču na povećanje efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja i rezultujuće fotokatalitičke aktivnost dopiranih uzoraka.

4.3. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksida i titan(IV)-oksida

U okviru ovog dela istraživanja razvijena je solvotermalna metoda sinteze nanoprahova čistog ZrO_2 , čistog TiO_2 , kao i mešoviti binarnih oksida sa različitim udelom ZrO_2 i TiO_2 - TZ25, TZ-50 i TZ75 koja je detaljno opisana u okviru poglavlja 3.2.3.¹²⁵ Nakon detaljne fizičko-hemijske karakterizacije sintetisanih nanomaterijala ispitivana je njihova fotokatalitička aktivnost u degradaciji fenolnih jedinjenja.

4.3.1. Strukturna, morfološka i površinska svojstva

Difraktogrami dobijeni ispitivanjem kristalne strukture uzoraka primenom metode difrakcije rendgenskih zraka prikazani su na slici 4.17. Čist ZrO_2 odlikuje mešovita kristalna struktura, sa oko 80 % metastabilne tetragonalne faze (T, JCPDS 81-1544) i 20 % monoklinične faze (M, JCPDS 65-1025).



Slika 4.17. Difraktogrami uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75. Na difraktogramima su označeni karakteristični pikovi monoklinične (M) i tetragonalne (T) faze ZrO_2 , kao i anatas(A) faze TiO_2 . Pik koji potiče od brukita označen je sa B.

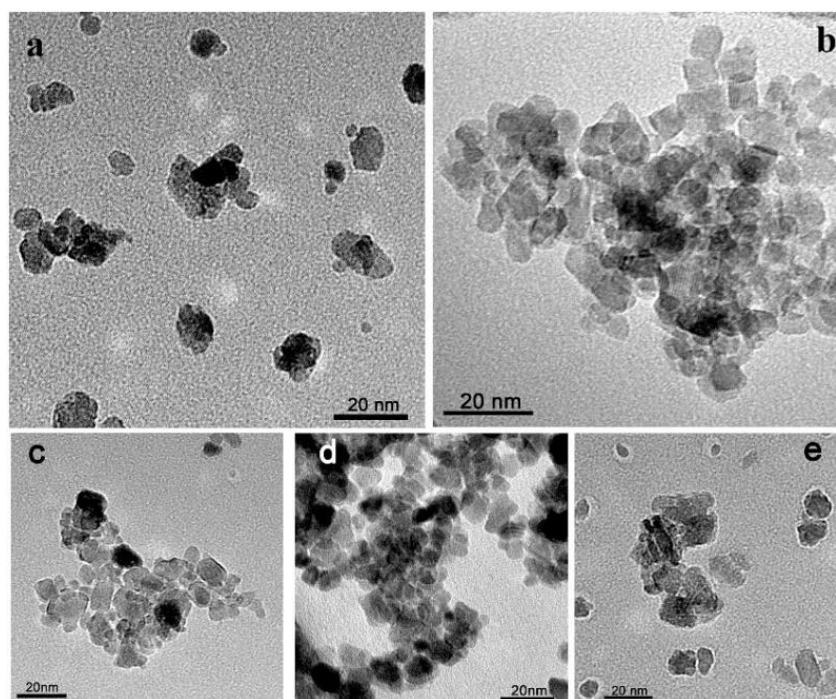
Metastabilna tetragonalna faza ZrO_2 je stabilna do oko 650 °C, dok je monoklinična faza stabilna u temperaturnom intervalu od sobne do oko 1200 °C.^{38,142} Međutim, kao što je ranije opisano, pored temperature, veoma je važan i efekat veličine čestica, koji onemogućava odvijanja transformacije iz metastabilne tetragonalne u monokliničnu fazu ispod kritične veličine koja iznosi oko 30 nm za čist ZrO_2 .⁴⁴ U skladu sa tim, prisustvo mešovite, monoklinične i tetragonalne kristalne strukture u uzorku

čistog ZrO_2 može ukazivati na postojanje široke raspodele veličine čestica koja nastaje pod datim eksperimentalnim uslovima. Primenom Debaj-Šererove jednačine (jednačina 3.1.) određena je prosečna veličina kristalita od oko 10 nm za monokliničnu, i od oko 8 nm za tetragonalnu kristalnu fazu. Zbog bliskih položaja najintenzivnijih pikova u difraktogramima monoklinične i tetragonalne faze, neophodno je bilo primeniti metodu fitovanja, zbog čega dobijene rezultate treba razmatrati samo kao aproksimaciju.

Čist TiO_2 predominantno kristališe u formi anatas kristalne faze (JCPDS 21-1272), uz nizak dodatni sadržaj brukitne kristalne faze (pik na oko $30,7^\circ$, označen sa B na slici 4.17.). Primenom Debaj-Šererove jednačine na najintenzivniji pik kristalne faze anatasa ((101) na oko $25,4^\circ$) određena je prosečna veličina kristalita od oko 6 nm.

U difraktogramima binarnih oksida su jasno vidljivi karakteristični difrakcioni pikovi oba oksida. Pri tome odnos intenziteta (101) pika anatas kristalne faze TiO_2 i (101) pika metastabilne tetragonalne faze ZrO_2 prati stehiometrijski odnos ova dva oksida. Međusobni odnos intenziteta pikova (101) monoklinične faze i (-111) tetragonalne faze ZrO_2 ostaje nepromenjen sa porastom udela TiO_2 u strukturi binarnih oksida.

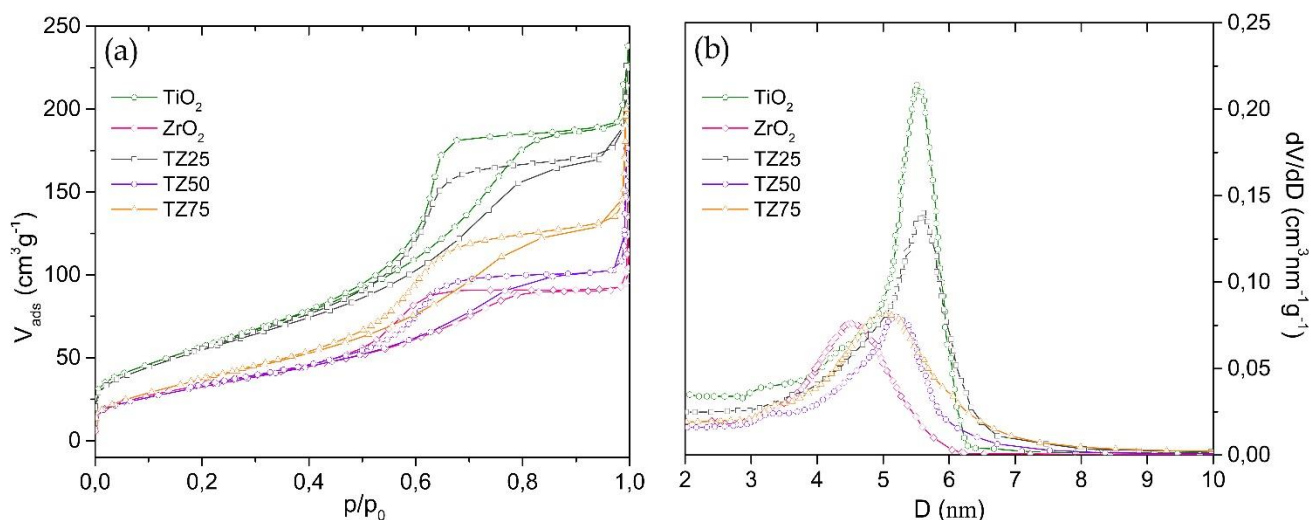
U cilju dobijanja detaljnijeg uvida u morfologiju i distribuciju veličine čestica snimljene su TEM mikrografije sintetisanih uzoraka (slika 4.18.). Čist ZrO_2 (slika 4.18. (a)) karakteriše prisustvo čestica raznolike morfologije, od sfernih čestica dijametra oko 2 nm do velikih čestica nepravilnog oblika dijametra oko 30 nm. TEM mikrografije uzoraka ukazuju na veoma mali udeo čestica čija je veličina veća od kritične vrednosti (30 nm) neophodne za odvijanje fazne transformacije iz metastabilne tetragonalne u monokliničnu fazu, što je u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim primenom metode difrakcije rendgenskih zraka prema kojim ZrO_2 predominantno kristališe u formi metastabilne tetragonalne faze.⁴⁴ Čist TiO_2 (slika 4.18. (b)) odlikuje prisustvo sfernih i kubičnih čestica prosečne veličine oko 7 nm, odnosno mešovita morfologija. Prema literaturnim podacima, prisustvo alkohola tokom solvotermalne sinteze može, u zavisnosti od prirode alkohola, uzrokovati stabilizaciju (101) ili (011) ravni TiO_2 .¹⁵² U skladu sa tim, prisustvo 2-propanola u reakcionom sistemu može biti uzrok parcijalne kubične morfologije nanočestica čistog TiO_2 . Različite kristalne ravni TiO_2 odlikuje različit elektrofilni karakter i koordinacioni broj Ti katjona pa se u zavisnosti od toga koja je kristalna ravan izložena menja i fotokatalitička aktivnost nanočestica TiO_2 .¹⁵³



Slika 4.18. TEM mikrografije uzoraka ZrO_2 (a), TiO_2 (b) i binarnih oksida TZ25 (c), TZ50 (d) i TZ75 (e).

Na TEM mikrografijama binarnih oksida (slika 4.18. (c), (d) i (e)) se uočava da i ZrO_2 i TiO_2 u nanokompozitima zadržavaju originalnu morfologiju i veličinu čestica. TiO_2 zadržava kubičnu morfologiju, dok ZrO_2 odlikuje prisustvo sfernih čestica široke raspodele veličina. Na osnovu toga možemo zaključiti da prisustvo 2-propanola nema stabilizujući efekat tokom sinteze ZrO_2 kao u slučaju TiO_2 . Katjoni Zr^{4+} i Ti^{4+} imaju slične jonske radijuse (0,68 i 0,84 Å, respektivno) kao i isto naelektrisanje, dok im je osnovna razlika način na koji se katjoni pakuju u kristalnu rešetku odgovarajućeg oksida. Zr^{4+} joni su oktakoordinisani u tetragonalnom ZrO_2 i septakoordinisani u monokliničnom ZrO_2 .¹⁵⁴ TiO_2 se sastoji od TiO_6 jedinica unutar kojih su katjoni Ti^{4+} heksakoordinisani. Međutim, u naočesticama TiO_2 manjim od 20 nm, površinski Ti atomi su pentakoordinisani, pri čemu je ovo svojstvo veoma pogodno u površinskoj modifikaciji TiO_2 jer omogućava lakše vezivanje liganda.¹³⁸ Ove razlike mogu biti razlog različitog načina rasta čestica ZrO_2 i TiO_2 pri istim eksperimentalnim uslovima.

Površinska svojstva uzoraka ispitana su snimanjem adsorpciono-desorpcionih izoterma azota koje su predstavljene na slici 4.19. (a). U slučaju svih uzoraka dobijene su izoterme tipa IVa sa histerezisnom petljom tipa H2, koja je karakteristična za mezoporozne materijale. Vrednost relativnog pritiska, p/p_0 , pri kojoj se javlja nagli porast adsorpcione krive je direktno proporcionalan dimenzijama porozne strukture.¹⁵⁵ U slučaju svih uzoraka, ovaj porast se javlja pri $p/p_0 \sim 0,5$ što ukazuje na pojavu kapilarne kondenzacije, i uske raspodele veličine pora, što je potvrđeno na osnovu krivih raspodele veličine pora prikazanih na slici 4.19 (b).¹⁵⁵



Slika 4.19. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (a) i krive raspodele veličine pora (b) uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75.

Izračunate vrednosti zapremine pora ($V_{p,0.98}$), veličine pora i specifične površine uzoraka (S_{BET}) predstavljene su u tabeli 4.7. Vrednost $V_{p,0.98}$ je najviša za uzorak čistog TiO_2 i opada sa porastom udela ZrO_2 u binarnim oksidima, pri čemu je najmanja vrednost dobijena u slučaju čistog ZrO_2 . Vrednost specifične površine prati sličan trend, najveća specifična površina odgovara čistom TiO_2 , dok sa porastom udela ZrO_2 u binarnim oksidima specifična površina postepeno opada, sa izuzetkom uzorka TZ50 koji ima nešto manju specifičnu površinu u odnosu na čist ZrO_2 . Ovi rezultati su u suprotnosti sa literaturnim podacima, prema kojima je jedna od osnovnih prednosti TiO_2/ZrO_2 binarnih oksida povećanje specifične površine koje nastaje kao rezultat prisustva ZrO_2 u strukturi oksida.

Tabela 4.7. Površinska svojstva uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75.

Uzorak	$V_{p,0,98}$ ($cm^3 g^{-1}$)	D (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
TiO_2	0,296	5,5	212
TZ25	0,287	5,4	204
TZ50	0,174	5,2	121
TZ75	0,222	4,8	144
ZrO_2	0,144	4,5	123

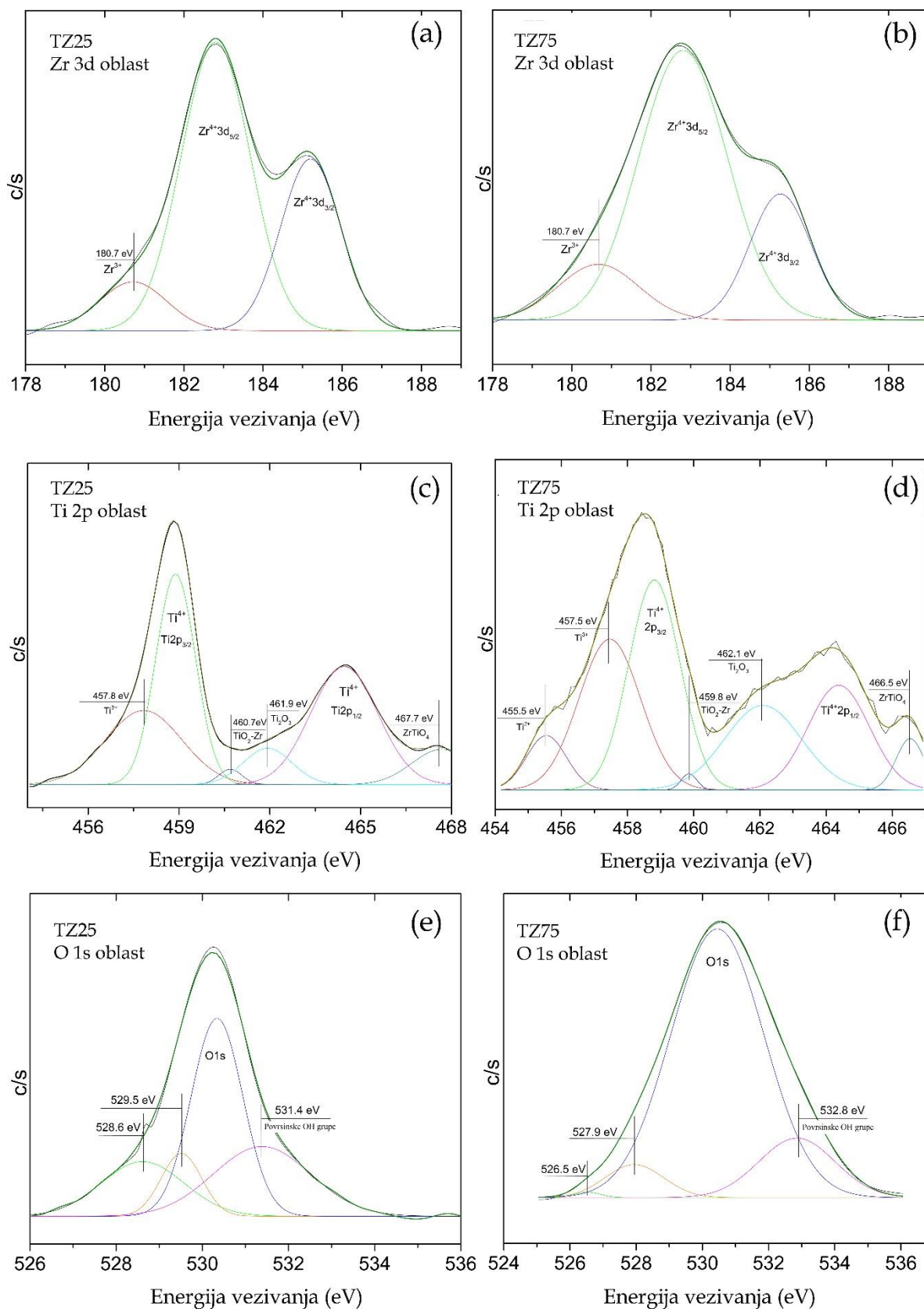
Gde je $V_{p,0,98}$ ukupna zapremina pora procenjena na osnovu količine azota adsorbovanog pri relativnom pritisku od 0,98, D prečnik pora i S_{BET} specifična površina.

U cilju poređenja površinskog sastava i strukture nanokompozita primenjena je metoda rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS). Na slici 4.20. su prikazani XPS spektri i dekonvolucija pikova u karakterističnim oblastima energija: Zr 3d oblast za TZ25 (a) i TZ75 (b), Ti 2p oblast za TZ25 (c) i TZ75 (d), i O 1s oblast za TZ25 (e) i TZ75 (f). U tabeli 4.8. je data detaljna asignacija pikova.

Na osnovu snimljenih spektara možemo zaključiti da udeli ZrO_2 i TiO_2 u kompozitima imaju veoma značajan uticaj na površinu binarnih oksida. U oblasti Zr 3d energije vezivanja (slika 4.20. (a) i (b)) u spektrima oba uzorka javljaju se dva najintenzivnija pika na 182,5 i 185,2 eV koja potiču od Zr 3d_{5/2} i Zr 3d_{3/2} spin-orbitnog sprezanja. Takođe, prisutan je i pik na 180,7 eV koji se može pripisati prisustvu Zr jona nižeg oksidacionog stanja (Zr^+ , Zr^{2+} i Zr^{3+}).¹⁵⁶

U oba uzorka energije vezivanja Ti 2p_{3/2} i Ti 2p_{1/2} se nalaze na 458,8 i 464,4 eV, respektivno, i karakteristične su za čist TiO_2 (slika 4.20. (c) i (d)). Uz to, u spektrima oba uzorka javljaju se i dodatni pikovi, u oblasti između 455 i 458 eV, koji ukazuju na prisustvo defektnih stanja (Ti^{2+} i Ti^{3+}), kao i pik na oko 462 eV koji potiče od Ti_2O_3 .¹⁵⁷ Udeo ovih vrsta u oblasti energija vezivanja Ti 2p iznosi oko 30 % za uzorak TZ75 i oko 50 % za uzorak TZ25. Prisustvo Ti-Zr veze je potvrđeno prisustvom pika na 460,7/459,8 eV koji potiče od TiO_2 -Zr veze kao i prisustvom pika između 466,5 i 468 eV koji potiče od $ZrTiO_4$.^{157,158,159}

Oblast O 1s energija vezivanja je prikazana na slici 4.20. (e) i (f). Kao što je i očekivano, u spektrima oba uzorka, pikovi su široki i asimetrični ukazujući na prisustvo različitih kiseoničnih vrsta, što je u saglasnosti sa predhodno potvrđenim prisustvom katjonskih suboksidacionih vrsta. Najintenzivniji pik se nalazi na 530,3 eV i potiče od kiseonika u rešetki. Pikovi na nižim energijama vezivanja između 526,5 i 529,5 eV mogu biti pripisani kiseoniku vezanom za katjone nižeg oksidacionog stanja. Pik na višim energijama vezivanja može biti pripisan kiseoniku iz površinskih hidroksilnih grupa.¹⁶⁰ Odnos površine ovog pika i ukupne površine O 1s pika može poslužiti kao merilo količine površinskih hidroksilnih grupa.¹⁶⁰ Ovaj odnos je veći za uzorak TZ25, ukazujući da uzorak sa manjim udelom ZrO_2 ima veću koncentraciju, za oko 30 %, površinskih hidroksilnih grupa u odnosu na uzorak sa većim udelom ZrO_2 .



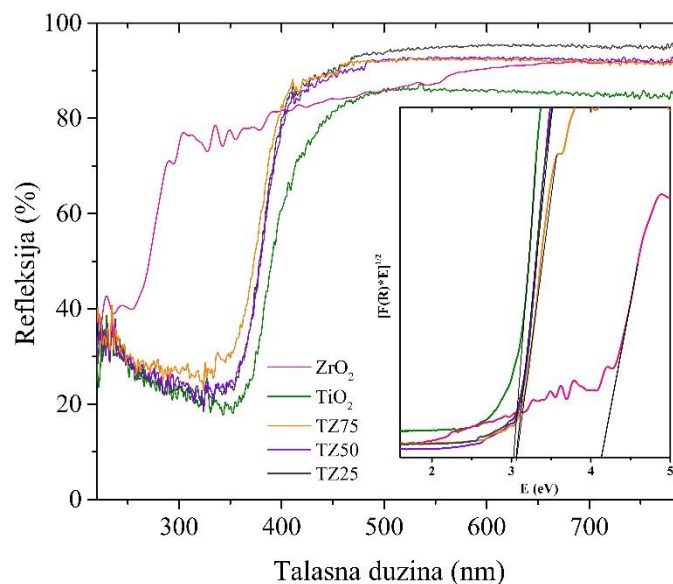
Slika 4.20. XPS spektri i dekonvolucija pikova u karakterističnim oblastima energija: Zr 3d oblast za TZ25 (a) i TZ75 (b), Ti 2p oblast za TZ25 (c) i TZ75 (d), i O 1s oblast za TZ25 (e) i TZ75 (f).

Tabela 4.8. Položaj i asignacija XPS pikova za uzorke TZ25 i TZ75.

	TZ25		TZ75
	Energija (eV)	Asignacija	Energija (eV)
Ti 2p oblast	-	Ti ²⁺	455.5
	457.8	Ti ³⁺	457.5
	458.9	Ti ⁴⁺ (Ti 2p _{3/2})	458.8
	460.7	TiO ₂ -Zr	459.8
	461.9	Ti ₂ O ₃	462.1
	464.4	Ti ⁴⁺ (Ti 2p _{1/2})	464.4
	467.7	ZrTiO ₄	466.5
Zr 3d oblast	180.7	Zr ³⁺ /Zr ²⁺ /Zr ⁺ 3d _{5/2}	180.7
	182.8	Zr ⁴⁺ (Zr 3d _{5/2})	182.8
	185.2	Zr ⁴⁺ (Zr 3d _{3/2})	185.2
O 1s oblast		Veza Kiseonik-jon metala	526.5
		Veza Kiseonik-jon metala	527.9
	528.6	Veza Kiseonik-jon metala	-
	529.5	Veza Kiseonik-jon metala	-
	530.3	Kiseonik iz rešetke	530.4
	531.4	Površinske OH grupe	532.8

4.3.2. Optička svojstva

Optička svojstva sintetisanih uzoraka su ispitana spektroskopskim merenjima. Na slici 4.21. su prikazani ULJ-Vid DR spektri uzoraka. Kao što se može uočiti, prag apsorpcije čistog ZrO_2 je smešten duboko u ULJ oblasti. Prag apsorpcije čistog TiO_2 je blago pomeren ka većim talasnim dužinama, dok se prag apsorpcije svih nanokompozita, nevezano za udeo ZrO_2 , nalazi u blizini praga apsorpcije čistog TiO_2 . Na osnovu Taucovih grafika koji su takođe prikazani na slici 4.21. (umetnuta slika) procenjene su vrednosti energetskog procepa od 4,1 eV za čist ZrO_2 , 3,0 eV za čist TiO_2 i oko 3,1 eV u slučaju svih nanokompozita ZrO_2/TiO_2 .

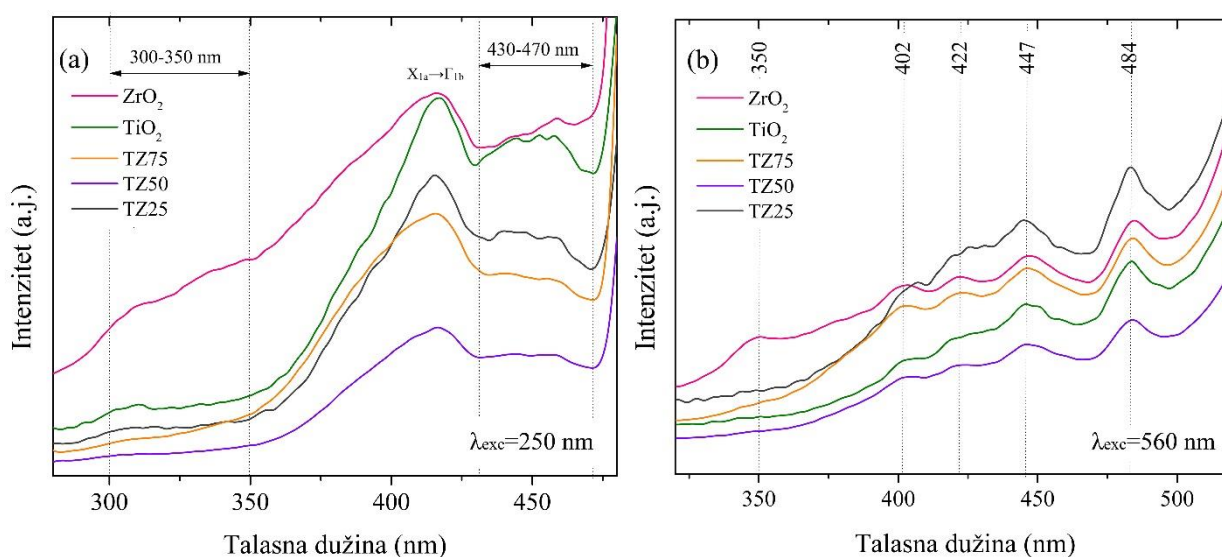


Slika 4.21. ULJ-Vid DR spektri i Taucovi grafici (umetnuta slika) uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ75, TZ50 i TZ25.

Emisioni spektri sintetisanih uzoraka snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije 250 nm prikazani su na slici 4.22. (a). Kao što se može uočiti, u spektrima svih uzoraka prisutan je intenzivan pik na oko 420 nm (2,95 eV), kao i široke trake na oko 300 do 350 nm i na oko 430 do 470 nm. Prema literaturnim podacima, energija najintenzivnijeg prelaza odgovara najnižem indirektnom prelazu TiO_2 .¹⁶¹ Međutim, isti pik postoji i u spektru čistog ZrO_2 . Prema Wangu i saradnicima postoje dva moguća objašnjenja porekla luminiscencije ZrO_2 : (1) postojanje centra luminiscencije koji potiče od nečistoća, ILC (*Impurity Luminescence Centre*) model, ili (2) model strukturnog defekta, SD (*Structure Defect*) model.¹⁶² ILC model pripisuje luminiscenciju prisustvu Ti^{4+} nečistoća u strukturi ZrO_2 , dok prema SD modelu luminiscencija potiče od jednostruko jonizovanih kiseoničnih vakancija.¹⁶²

U cilju dobijanja detaljnijeg uvida u poreklo emisije sintetisanih uzoraka, snimljeni su i emisioni spektri pobuđivanjem uzoraka svetlošću manje energije (veće talasne dužine) od vrednosti energetskog procepa uzoraka. Energija fotona emitovanih pri ovom procesu veća je od energije upadnog zračenja. Ovaj efekat poznat je i kao „up-converted photon luminescence“ ili skraćeno UCPL. UCPL spektri svih uzoraka prikazani su na slici 4.22. (b). Za ekscitaciju uzoraka primenjena je vidljiva svetlost talasne dužine 560 nm, odnosno energije 2,21 eV što je znatno ispod vrednosti energetskog procepa uzoraka, a spektri su registrovani u intervalu 320 do 510 nm (3,87 do 2,43 nm). U UCPL spektrima svih uzoraka uočavaju se četiri pika/pregiba na 402 nm (3,08 eV), 422 nm (2,94 eV), 447 nm (2,77 eV) i 484 nm (2,56 eV). Prelazi na 402 nm i 422 nm su prema podacima u literaturi primećeni u slučaju t- ZrO_2 nanočestica veličine 2 nm stabilisanih polivinilom, kao i u slučaju m- ZrO_2

nanočestica veličine 4 i 5 nm stabilisanih oleilaminom i oleinskom kiselinom.^{163,164} Na osnovu toga možemo zaključiti da ovi pikovi nisu karakteristični za određenu kristalnu fazu ili veličinu čestica ZrO_2 . Međutim ovi pikovi su takođe primećeni i u slučaju nanočestica TiO_2 i pripisani indirektnim prelazima.¹⁶¹ Prisustvo prelaza na 447 i 484 nm ukazuje na postojanje dodatnih energetskih nivoa u energetskom procepu koji potiču od kiseoničnih vakancija. Takođe, u UCPL spektru čistog ZrO_2 prisutan je i pik na 350 nm (3,54 eV) koji prema Carvalho i saradnicima potiče od d-d prelaza Ti^{3+} nečistoća u tetragonalnom ZrO_2 .¹⁶⁵ Na osnovu izloženog razmatranja može se zaključiti da luminiscencija ZrO_2 ne može isključivo biti pripisana ni ILC ni SD modelu, uzimajući u obzir da i prirodno prisutne Ti nečistoće i kiseonični defekti istovremeno doprinose luminiscenciji. Uz to UCPL spektri takođe potvrđuju rezultate dobijene XPS merenjima koja ukazuju na postojanje nepravilnosti u strukturi rešetke, prisustvo katjona u suboksidacionim stanjima i kiseoničnih vakancija.



Slika 4.22. Emisioni (a) i UCPL spektri (b) uzoraka ZrO_2 , TiO_2 i binarnih oksida TZ75, TZ50 i TZ25.

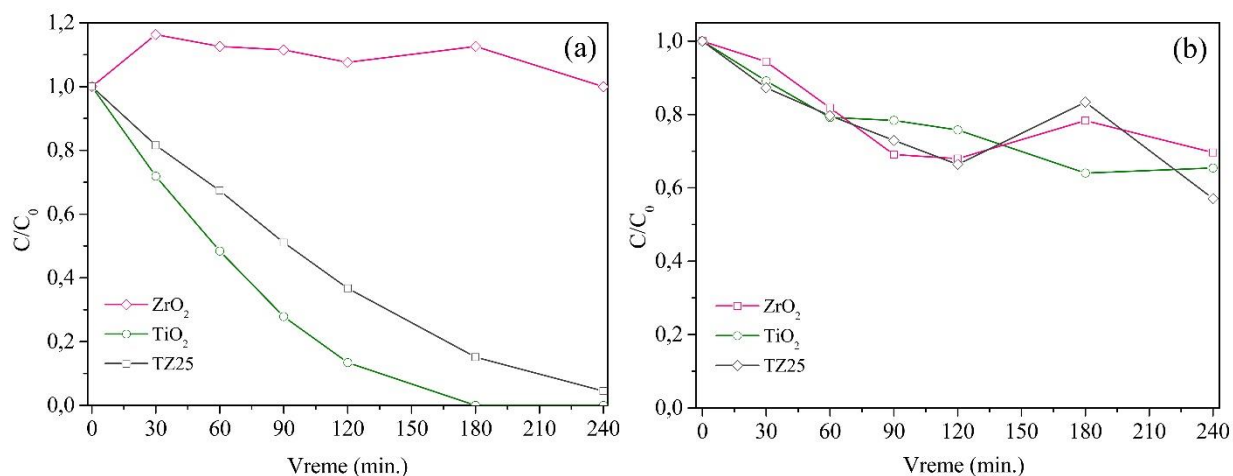
4.3.3. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka ispitana je praćenjem fotokatalitičke degradacije fenola, 4-CP i TCP pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Kao što je već opisano u okviru poglavlja 2.4., TiO_2 i ZrO_2 imaju veoma povoljan relativan položaj provodne i valentne zone. Provodna zona ZrO_2 se nalazi na negativnijem potencijalu u odnosu na provodnu zonu TiO_2 , i u slučaju kontakta ova dva oksida dolazi do transfera fotostvorenih elektrona iz provodne zone ZrO_2 u provodnu zonu TiO_2 .⁸⁵ Na taj način postiže se prostorno razdvajanje naelektrisanja u nanokompozitima ZrO_2/TiO_2 . Međutim, direktna fotoekscitacija ZrO_2 zahteva osvetljavanje materijala ultraljubičastim zračenjem čiji je udeo u spektru sunčevog zračenja veoma mali (<5 %). Na osnovu toga možemo pretpostaviti da u slučaju praćenja fotodegradacije pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja ne možemo očekivati značajan doprinos procesa razdvajanja naelektrisanja povećanju fotokatalitičke efikasnosti nanokompozita ZrO_2/TiO_2 . U ovom slučaju osnovna prednost formiranja nanokompozita jeste poboljšanje površinskih i adsorpcionih svojstava, odnosno povećanje broja dostupnih aktivnih centara na površini binarnih oksida.

Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije fenola u prisustvu uzoraka čistog ZrO_2 , čistog TiO_2 , kao i mešovitog binarnog oksida TZ25 predstavljene su na slici 4.23. (a). Kao što možemo uočiti, najveća fotokatalitička aktivnost zapažena je u slučaju čistog TiO_2 , pri čemu se nakon 180 minuta osvetljavanja postiže potpuna degradacija fenola. Fotokatalitička aktivnost binarnog oksida TZ25 je

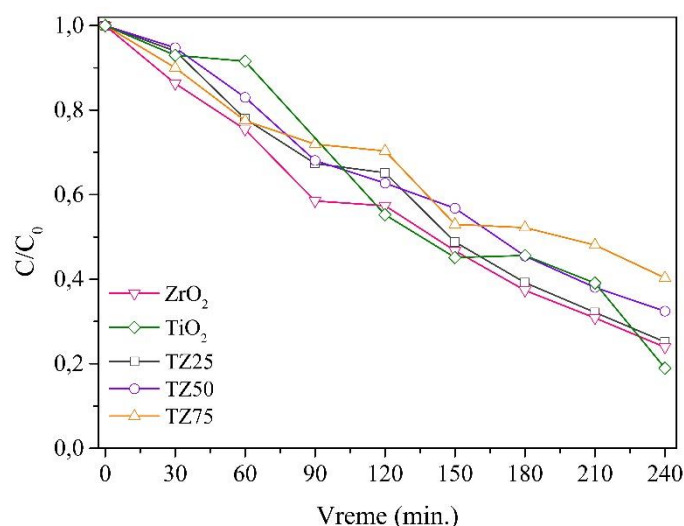
niža u odnosu na čist TiO_2 . Uzorak čistog ZrO_2 nije pokazao fotokatalitičku aktivnost u degradaciji fenola, u ovom slučaju primećena je samo pojava desorpcije fenola sa površine ZrO_2 do koje dolazi tokom osvetljavanja.

Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije 4-hlorofenola su predstavljene na slici 4.23. (b). Tokom prvih 120 minuta osvetljavanja uzorci čistog ZrO_2 i TZ25 su pokazali nešto bolju fotokatalitičku efikasnost u odnosu na čist TiO_2 . Međutim, nakon ovog vremena javlja se oštar porast koncentracije 4-CP u slučaju oba uzorka koja sadrže ZrO_2 , što verovatno nastaje kao rezultat parcijalne desorpcije 4-CP sa površine fotokatalizatora. Nakon 240 minuta osvetljavanja svi uzorci pokazuju uporedivu efikasnost uz postizanje degradacije od oko 30 % početne koncentracije 4-CP.



Slika 4.23. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije fenola (a) i 4-hlorofenola (b) u prisustvu ZrO_2 , TiO_2 i TZ25.

Rezultati ispitivanja fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu svih sintetisanih uzoraka predstavljani su na slici 4.24.



Slika 4.24. Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu ZrO_2 , TiO_2 , TZ25, TZ50 i TZ75.

Kao što se može uočiti, svi uzorci se mogu primeniti za fotokatalitičku degradaciju TCP-a, pri čemu se najbolji rezultat u prvih 90 minuta osvetljavanja ostvaruje u prisustvu čistog ZrO_2 , što nije bilo očekivano imajući u vidu veliku vrednost energetskog procepa ovog materijala. Takođe, u istom

vremenskom periodu (90 minuta) svi uzorci binarnih oksida pokazuju povećanu aktivnost u odnosu na čist TiO_2 i fotokatalitička aktivnost prati sledeći trend $\text{ZrO}_2 > \text{TZ25} > \text{TZ50} > \text{TZ75} > \text{TiO}_2$. Tokom ovih, početnih, 90 minuta osvetljavanja postiže se degradacija oko 40 % TCP-a u slučaju čistog ZrO_2 , dok je u slučaju svih ostalih uzoraka ovaj procenat nešto manji. Tokom narednih 30 minuta osvetljavanja, u slučaju uzoraka čistog ZrO_2 kao i svih binarnih oksida, zapaža se izvesna saturacija koja verovatno nastaje kao rezultat zasićenja površine fotokatalizatora produktima fotodegradacije. Nakon toga fotodegradacija se nastavlja. U slučaju uzorka čistog TiO_2 tokom prvih 60 minuta fotokatalitička degradacija teče veoma sporo što verovatno nastaje kao rezultat dužeg vremenskog intervala neophodnog za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže pod datim uslovima. Nakon ovog početnog perioda, javlja se nagli rast fotokatalitičke aktivnosti sve do 150-og minuta kada se i u slučaju ovog uzorka zapaža pojava saturacije. Nakon 240 minuta osvetljavanja, postiže se degradacija oko 75 % TCP-a u prisustvu uzorka ZrO_2 i TZ25, oko 68 % i 60 % u slučaju uzorka TZ50 i TZ75, respektivno, i oko 80 % u slučaju čistog TiO_2 .

U procesima fotokatalitičke degradacije organskih jedinjenja OH^\bullet radikali predstavljaju primarne oksidacione vrste. Mehanizam nastajanja OH^\bullet radikala je u značajnoj meri određen energijom upadnog zračenja kao i prirodom interakcije između organskih molekula i površine fotokatalizatora. Adsorpcija fenola i fenolnih jedinjenja na površini $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ binarnih oksida je i dalje predmet intenzivnog istraživanja. Agrios i saradnici i Kim i saradnici su ispitivali fotokatalitičku degradaciju fenola i hlorofenola u prisustvu TiO_2 pod uticajem vidljivog zračenja.^{166,167} Pokazano je da adsorpcijom fenola i hlorofenola na površini fotokatalizatora mogu biti formirani kompleksi sa prenosom naelektrisanja koji u velikoj meri utiču na brzinu i produkte fotokatalitičke reakcije.¹⁶⁷ Uz to, tip elektronskog kuplovanja (jako/slabo) između adsorbovanih molekula i površine poluprovodnika određuju tok procesa tokom osvetljavanja. U slučaju jakog kuplovanja dolazi do direktnog transfera elektrona sa adsorbovanog molekula u provodnu zonu poluprovodnika. Ovaj tip kuplovanja je moguć u slučaju ligandnih molekula sa dve susedne OH grupe (ili dve donorske grupe) čijim se vezivanjem za dva susedna aktivna centra formira stabilan kompleks sa prenosom naelektrisanja.^{138,168-170} U slučaju slabog kuplovanja, najpre dolazi do pobuđivanja slabo hemisorbovanog molekula na površini poluprovodnika, a zatim do transfera elektrona na poluprovodnik.¹⁶⁹ Slabo kuplovanje odlikuju manje brzine povratnog transfera elektrona.¹⁶⁹ Ovaj tip kuplovanja je verovatniji u slučaju molekula kao što su fenoli i alifatični alkoholi, pri čemu kao rezultat nastaju nestabilni kompleksi koji mogu biti fotokatalitički degradirani. U skladu sa tim, jedan od razloga zapaženih razlika u aktivnosti ZrO_2 i TiO_2 u procesima fotokatalitičke degradacije fenola i fenolnih jedinjenja može biti pripisan različitim koordinacijama površinskih katjonskih centara, a posledično i različitoj stabilnosti formiranih kompleksa sa prenosom naelektrisanja.

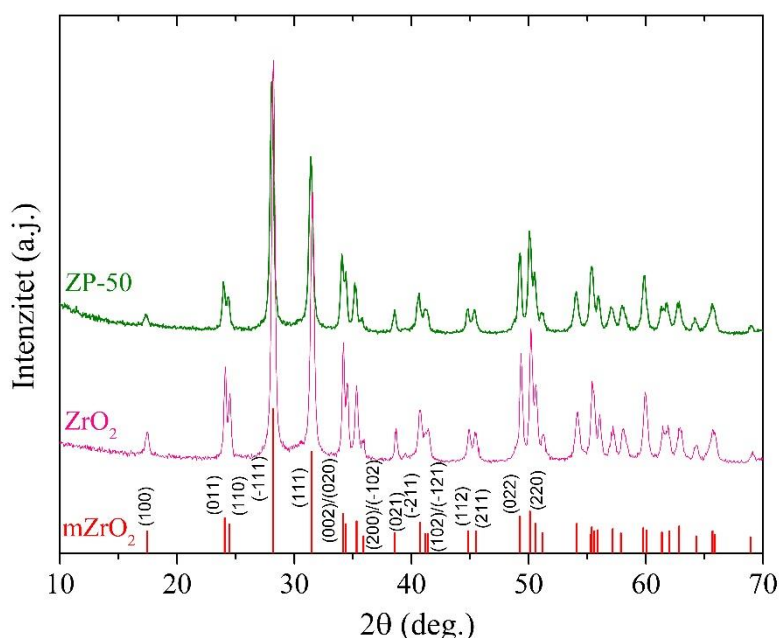
Prisustvo hlora u molekulima 4-CP i TCP u značajnoj meri utiče na formiranje kompleksa sa prenosom naelektrisanja na površini ZrO_2 i binarnih oksida, koji pokazuju bolju početnu fotokatalitičku aktivnost u odnosu na čist TiO_2 . Razlike u fotokatalitičkoj efikasnosti su izraženije u slučaju TCP-a, što može ukazivati na činjenicu da prisustvo većeg broja atoma hlora olakšava proces formiranja CT kompleksa na površini ZrO_2 . Prema Agriosu i saradnicima, porast broja atoma hlora takođe rezultuje pomeranjem praga adsorpcije formiranog kompleksa ka manjim energijama, što takođe može biti uzrok veće efikasnosti ZrO_2 i binarnih oksida u fotodegradaciji TCP-a u odnosu na 4-CP.¹⁶⁶

4.4. Nanokompoziti cirkonijum(IV)-oksida i polianilina

U okviru ovog dela istraživanja ispitivana su strukturna, morfološka, površinska i optička svojstva i fotokatalitička aktivnost serije nanokompozita $ZrO_2/PANI$ koji su sintetisani po proceduri opisanoj u okviru poglavlja 3.2.4.¹²⁶

4.4.1. Strukturna i morfološka svojstva

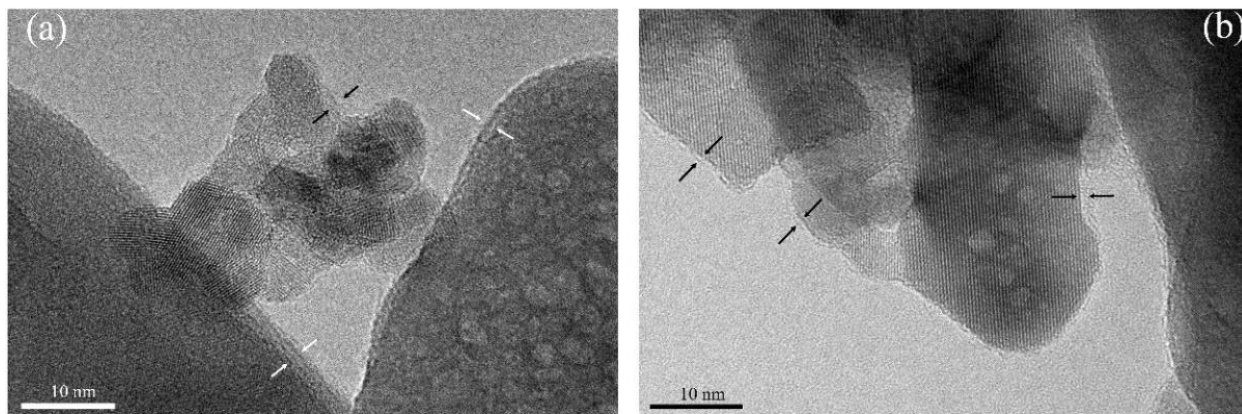
Rezultati ispitivanja kristalne strukture sintetisanih uzoraka primenom metode difrakcije rendgenskih zraka prikazani su na slici 4.25. Difraktogram čistog ZrO_2 odgovara monokličnoj kristalnoj fazi (Baddeleyite, JCPDS 65-1025) čiji su karakteristični pikovi takođe predstavljani na slici ($mZrO_2$).



Slika 4.25. Difraktogram uzorka čistog ZrO_2 i nanokompozita ZP-50 kao i karakteristični pikovi monoklične faze ZrO_2 ($mZrO_2$).

U slučaju svih nanokompozita dobijeni su veoma slični difraktogrami zbog čega je na slici 4.25. zbog bolje preglednosti prikazan difraktogram nanokompozita sa najvećim sadržajem PANI, ZP-50. Pikovi u difraktogramu nanokompozita ZP-50 takođe odgovaraju monokličnoj fazi ZrO_2 pri čemu se ne uočavaju karakteristični pikovi koji potiču od PANI koji se javljaju na vrednostima 2θ u opsegu $17-20,5^\circ$ i na oko 25° .¹⁷¹ Odsustvo pikova koji potiču od PANI je najverovatnije posledica činjenice da je ukupni sadržaj PANI komponente u nanokompozitima ispod granice detekcije ove metode. To potvrđuju i rezultati termogravimetrijske analize prema kojima nanokompoziti ZP-50, ZP-100 i ZP-150 sadrže oko 4,5 %, 2,8 % i 2,5 % PANI komponente, respektivno. Takođe, TEM merenja koja će detaljno biti opisana u nastavku teksta, ukazuju da je debljina sloja PANI na površini nanočestica ZrO_2 ispod 1 nm. Pikovi u difraktogramima nanokompozita su nešto slabijeg intenziteta u odnosu na pikove u difraktogramu čistog ZrO_2 , što ukazuje da prisustvo PANI komponente u kompozitima dovodi do smanjenja sadržaja ZrO_2 komponente bez uticaja na njenu kristaliničnost.¹⁰⁰ Primenom Debaj-Šererove jednačine izračunata je prosečna veličina kristalita koja u slučaju čistog ZrO_2 kao i nanokompozita ZP-50 iznosi oko 45 nm.

TEM mikrografije nanokompozita ZP-100 (a) i ZP-150 (b) prikazane su na slici 4.26. U slučaju oba uzorka uočavaju se veće čestice dijametra ≥ 40 nm, kao i manje čestice dijametra oko 10 nm. Ovi rezultati su u dobroj saglasnosti sa vrednostima dobijenim primenom Debaj-Šererove jednačine. Međutim, kako je zbog aglomeracije bilo otežano utvrđivanje jasne granice između entiteta dobijene rezultate treba posmatrati kao aproksimaciju.



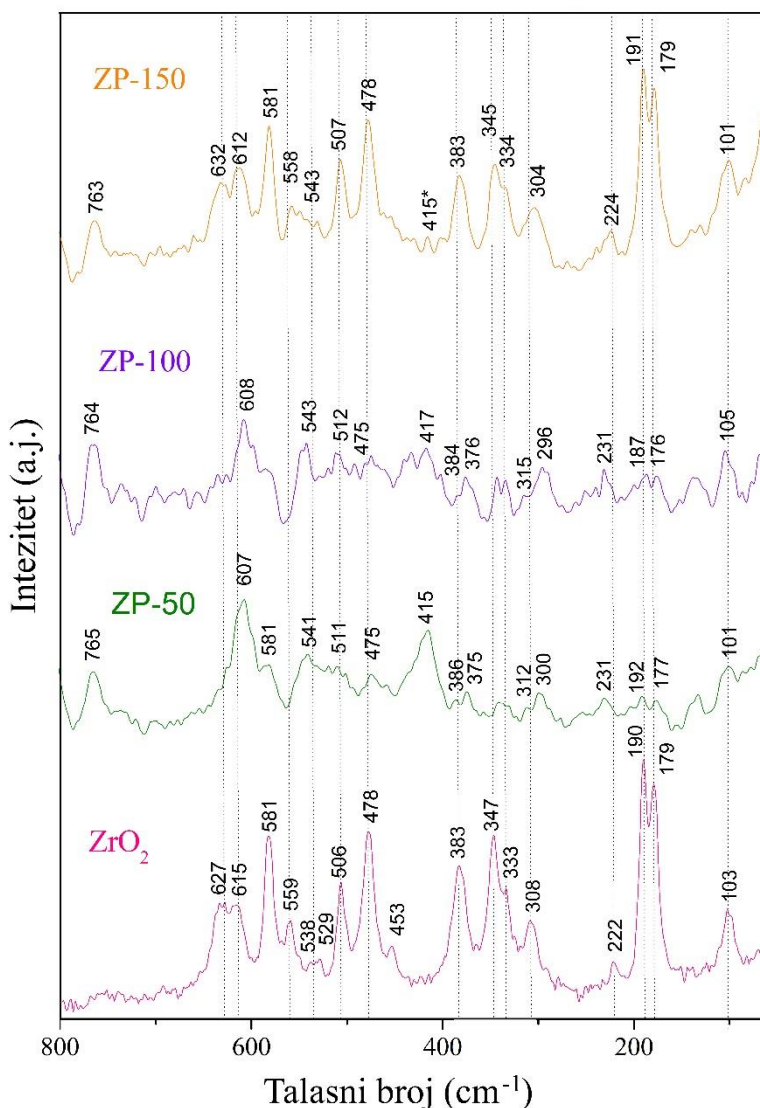
Slika 4.26. TEM mikrografije nanokompozita ZP-100 (a) i ZP-150 (b).

Na mikrografijama oba nanokompozita se pored jasno definisanih kristalnih čestica uočavaju i određene nepravilnosti unutar većih čestica, kao što su blede kružne površine dijametra oko 5 nm, koje kako je ranije objašnjeno, predstavljaju amorfne zone unutar kristalne strukture ZrO_2 .¹³² Takođe, na mikrografijama možemo uočiti i sloj PANI debljine oko 1 nm na površini nanočestica, koji je jasno vidljiv na slici 4.26. (b). Imajući u vidu da je dijametar strukture benzena oko 0,5 nm, možemo pretpostaviti da PANI formira monosloj na površini nanočestica ZrO_2 .

U cilju dobijanja detaljnijeg uvida u strukturu sintetisanih nanomaterijala snimljeni su Ramanski spektri uzoraka. Ramanski spektri snimljeni korišćenjem talasne dužine ekscitacije $\lambda_{\text{exc}}=532$ nm, koja je pogodnija za detekciju ZrO_2 komponente, i $\lambda_{\text{exc}}=633$ nm, koja je pogodnija za detekciju PANI komponente, prikazani su na slikama 4.27. i 4.28., respektivno. Kako nanokompoziti sadrže i neorganski i organski deo, u različitim odnosima, bilo je neophodno primeniti ovakav način registrovanja spektara u cilju detekcije obe komponente. Veća snaga lasera olakšava detekciju ZrO_2 , ali sa druge strane može uzrokovati degradaciju i parcijalnu karbonizaciju PANI komponente. Iz tog razloga nije bilo praktično moguće pronaći optimalne uslove za detekciju obe komponente u nanokompozitima korišćenjem jedne talasne dužine ekscitacije.

Ramanski spektar čistog ZrO_2 (slika 4.27.) odgovara spektru monoklinične faze ovog jedinjenja opisanom u literaturi.^{172,173} Karakteristične trake javljaju se na sledećim talasnim brojevima: 103 (O—O, Ag), 179 (Zr—Zr, Ag+Bg), 190 (Zr—Zr, Ag), 222 (Zr—Zr, Bg), 308 (Zr—O, Ag), 333 (Zr—Zr, Bg), 347 (Zr—O, Ag), 383 (O—O, Bg), 478 (O—O, Ag), 506 (O—O, Bg), 538 (O—O, Bg), 559 (O—O, Ag), 615 (O—O, Bg) i 627 cm^{-1} (O—O, Ag). Položaj ovih traka označen je crnim isprekidanim linijama na slici 4.27. U Ramanskim spektrima nanokompozita takođe se uočavaju karakteristične trake ZrO_2 , čiji relativni intenzitet raste sa porastom sadržaja ZrO_2 komponente (odnosno sa porastom molskog odnosa ZrO_2/PANI od 50 do 150). U spektru uzorka ZP-150 ove trake su na istim ili veoma sličnim položajima u odnosu na trake u spektru čistog ZrO_2 , dok su se spektrima nanokompozita sa manjim sadržajem ZrO_2 (ZP-100 i ZP-50) uočava pomeranje nekih traka kao i pojava dubleta umesto singletnih traka. U spektrima ZP-100 i ZP-50 trake čistog ZrO_2 na 222, 478 i 506 cm^{-1} su pomerene na 231, 475 i $\sim 511\text{ cm}^{-1}$, respektivno. Takođe, umesto traka na 308 i 383 cm^{-1} ,

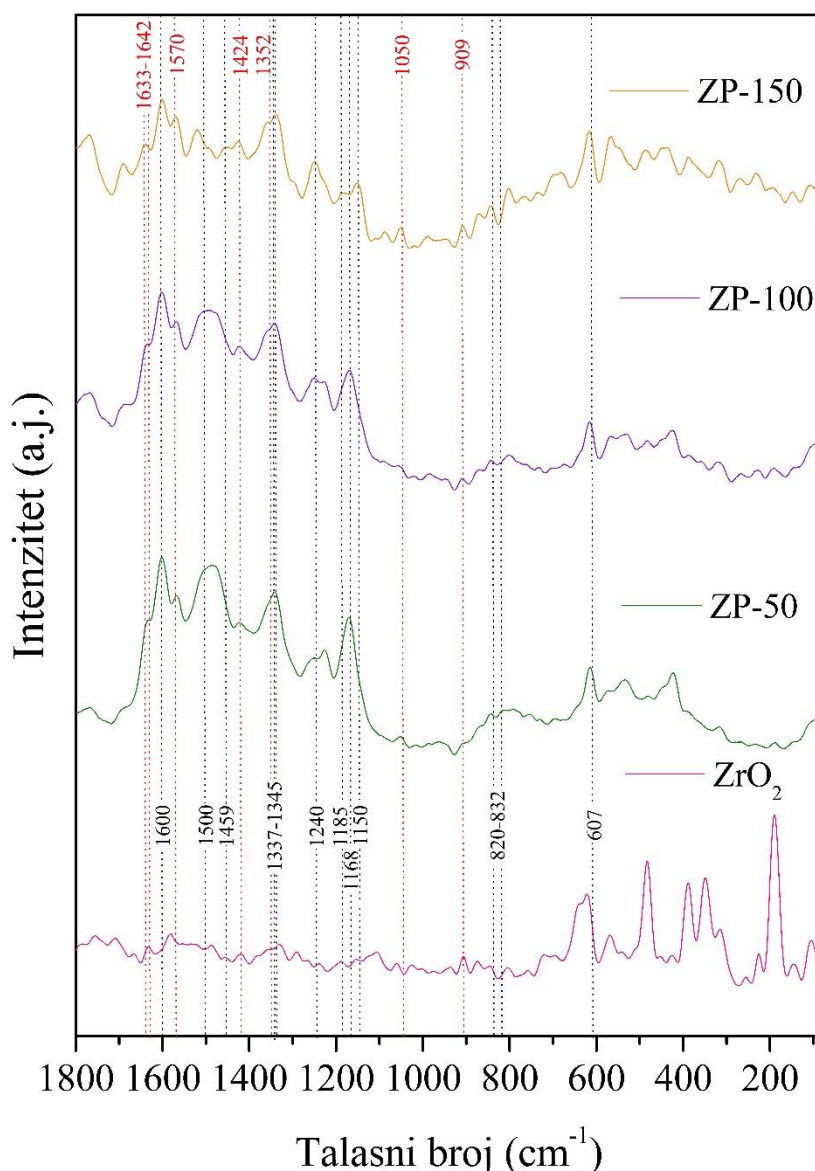
u spektrima ovih nanokompozita, javljaju se dubleti na $300/312\text{ cm}^{-1}$ (ZP-50), $296/315\text{ cm}^{-1}$ (ZP-100) i na $375/386\text{ cm}^{-1}$ (ZP-50), $376/384\text{ cm}^{-1}$ (ZP-100), respektivno. Traka čistog ZrO_2 na 627 cm^{-1} se u spektru ZP-150 javlja na 632 cm^{-1} , dok sa porastom sadržaja PANI komponente intenzitet ove trake u spektru uzorka ZP-100 slabi, dok je u spektru ZP-50 ova traka potpuno odsutna. Opažene promene u spektrima nanokompozita ZP-50 i ZP-100, pomeranje i promena intenziteta traka kao i pojava traka dubletne strukture, ukazuju da prisustvo PANI komponente, u dovoljnoj količini, utiče u izvesnoj meri na strukturu ZrO_2 što može poslužiti kao potvrda prisustva sloja adsorbovanog PANI na površini ZrO_2 i njihove izražene interakcije na dodirnoj površini. U slučaju uzorka ZP-150 ovi efekti nisu zapaženi najverovatnije zbog nedovoljnog udela PANI komponente.



Slika 4.27. Ramanski spektri uzoraka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=532\text{ nm}$

Ramanski spektri sintetisanih uzoraka snimljeni korišćenjem veće talasne dužine ekscitacije, $\lambda_{exc}=633\text{ nm}$, prikazani su na slici 4.28. Trake koje potiču od PANI komponente jasno se uočavaju u opsegu talasnih brojeva od 750 do 1650 cm^{-1} , u okviru kojeg se u spektru ne javljaju trake koje potiču od ZrO_2 . U tabeli 4.9. su prikazani talasni brojevi i asignacija traka karakterističnih za standardne PANI

segmente koje su uočene u Ramanskim spektrima nanokompozita.^{168,174} Položaji ovih traka prikazani su crnim isprekidanim linijama na slici 4.28.



Slika 4.28. Ramanski spektri uzoraka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 snimljeni primenom talasne dužine ekscitacije $\lambda_{exc}=633$ nm.

Osim traka karakterističnih za standardni PANI, u Ramanskim spektrima nanokompozita (slika 4.28.) uočavaju se i trake koje ukazuju na prisustvo supstituisanih fenazinskih jedinica i oligomera čiji su talasni brojevi i asignacija dati u tabeli 4.10.^{174,175} Položaji ovih traka prikazani su crvenim isprekidanim linijama na slici 4.28. Relativan intenzitet ovih traka je najveći u slučaju uzorka ZP-150. Prisustvo ovih traka, u spektru uzorka ZP-150, kao i traka koje su povezane sa prisustvom Q-prstena (na oko 1459 i 1150 cm^{-1}), uz odsustvo trake koja potiče od SQ-prstena (na oko 1170 cm^{-1}), ukazuju da struktura PANI u uzorku ZP-150 u značajnoj meri odstupa od strukture emeraldin soli (ES). To ukazuje da najveći udeo ZrO_2 u uzorku ZP-150 utiče na mehanizam polimerizacije PANI što rezultuje formiranjem polimernih lanaca sa većim sadržajem fenazinskih defekata formiranih

intramolekulskom ciklizacijom razgranatih jedinica, većim udelom kratkih lanaca kao i najnižim stepenom delokalizacije polaronske strukture.

Tabela 4.9. Talasni brojevi i asignacija traka karakterističnih za standardne PANI segmente koji su detektovani u Ramanskim spektrima nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

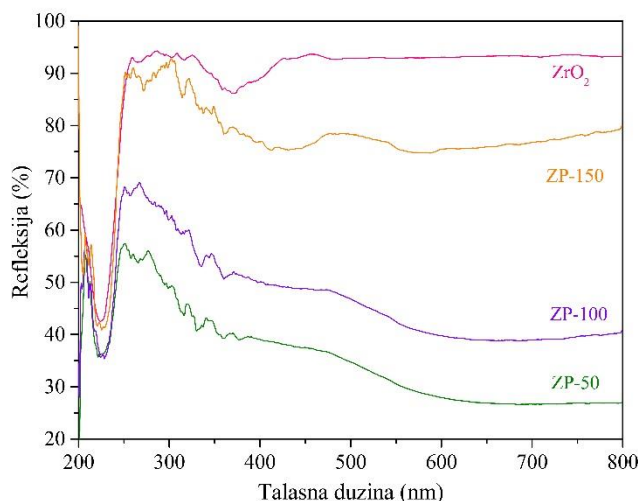
Talasni broj	Poreklo	Uzorak		
		ZP-50	ZP-100	ZP-150
$\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$	C~C i C=C istežuća vibracija semihinonoidnog (SQ, $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$) i hinonoidnog (Q, $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}$) prstena	✓	✓	✓
$\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$	N—H savijajuća vibracija, $\delta(\text{N}\text{—}\text{H})$, obično povezana sa SQ strukturama PANI emraldin soli (PANI-ES)	✓	✓	✓
$\approx 1459 \text{ cm}^{-1}$	C=N istežuća vibracija u Q jedinicama, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$	✗	✗	✓
1337-1345 cm^{-1}	C—N ⁺ istežuća vibracija polaronskih struktura, $\nu(\text{C}\text{—}\text{N}^+)_{\text{SQ}}$; uz moguć doprinos istežućih vibracija, $\nu(\text{C}\text{—}\text{N}^+)$ u fenazinskim jedinicama	✓	✓	✓
$\approx 1240 \text{ cm}^{-1}$	C—N istežuća vibracija u benzenoidnom (B) prstenu, $\nu(\text{C}\text{—}\text{N})_{\text{B}}$	✓	✓	✓
$\approx 1185 \text{ cm}^{-1}$	C—H savijajuća vibracija u ravni B prstena	✗	✗	✓
$\approx 1168 \text{ cm}^{-1}$	C—H savijajuća vibracija u ravni SQ prstena	✓	✓	✗
$\approx 1150 \text{ cm}^{-1}$	C—H savijajuća vibracija u ravni Q prstena	✗	✗	✓
820-832 cm^{-1}	C—H deformaciona vibracija	✓	✓	✓
$\approx 607 \text{ cm}^{-1}$	deformaciona vibracija B prstena	✓	✓	✓

Tabela 4.10. Talasni brojevi traka koje potiču od supstituiranih fenazinskih jedinica i oligomera u Ramanskim spektrima nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

Talasni broj (cm ⁻¹)	Poreklo
≈1633-1642	Supstituisane fenazinske jedinice
≈1570	
≈1424	
≈1352	
1050	C—H deformaciona vibracija u ravni monosupstituisanog prstena na kraju lanca ili u N-fenilfenazinskoj jedinici
909	C—H deformaciona vibracija van ravni monosupstituisanog, 1,2-disupstituisanog i/ili 1,2,4-trisupstituisanog aromatičnog prstena

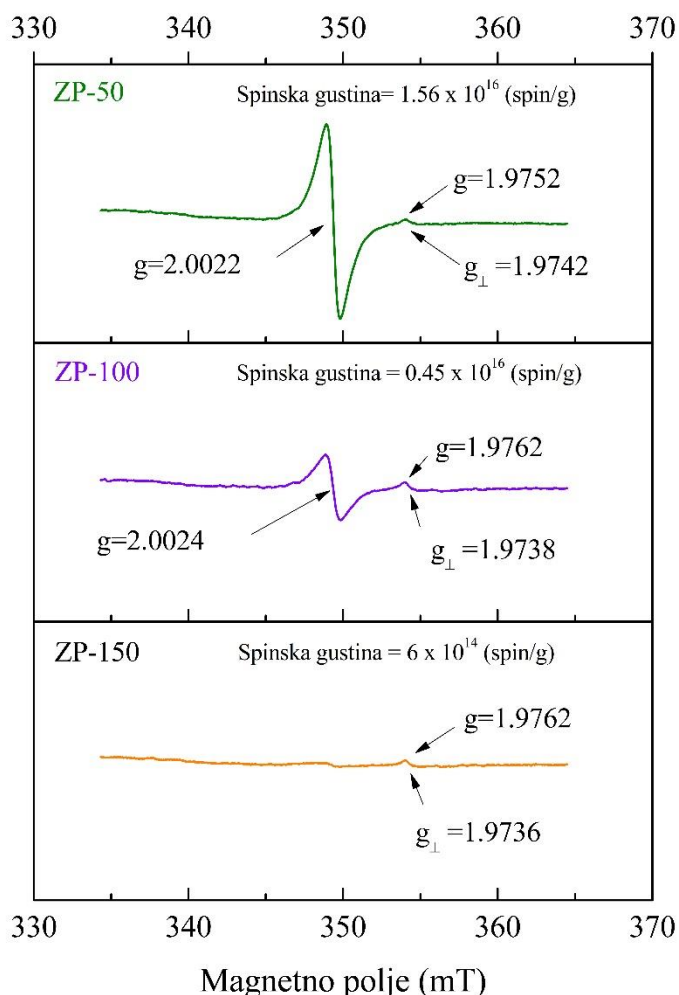
4.4.2. Optička svojstva

Optička svojstva sintetisanih uzoraka su ispitana primenom ULJ-Vid spektroskopije. Na slici 4.29. prikazani su ULJ-Vid DR spektri čistog ZrO₂ kao i nanokompozita ZrO₂/PANI. Kao što možemo uočiti prag apsorpcije čistog ZrO₂ se nalazi na oko 250 nm, pri čemu se takođe uočava i prisustvo apsorpcione trake slabog intenziteta na oko 370 nm koja može biti pripisana prisustvu defekata u strukturi ZrO₂.⁵⁸ Svi sintetisani nanokompoziti apsorbuju zračenje talasne dužine veće od 350 nm, pri čemu intenzitet apsorpcije raste sa porastom udela PANI komponente.



Slika 4.29. ULJ-Vid DR spektri uzorka ZrO₂ i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

U ULJ-Vid DR spektrima nanokompozita uočavaju se široke trake koje potiču od PANI lanaca: na približno 300-320, 400-440 i 500-800 nm koje se mogu pripisati π - π^* , polaron- π^* i π -polaron prelazima, respektivno. Dobijeni rezultati ukazuju da je PANI u nanokompozitima u dopiranom stanju. Traka na ~420 nm je karakteristika provodnog PANI-ES i potiče od polaron- π^* prelaza.¹⁷⁶ Tipična π -polaron traka koja je karakteristična za potpuno protonovanu formu PANI-ES i u spektru standardnog PANI se obično uočava u intervalu oko 750-850 nm je u spektrima nanokompozita ZrO₂/PANI pomerena prema manjim talasnim dužinama do oko 500-800 nm (slika 4.28.).^{102, 176, 177} Jedan od mogućih razloga plavog pomeraja ove trake jeste niži stepen protonacije PANI komponente u nanokompozitima u poređenju sa standarnim PANI-ES. Drugi mogući razlog može biti prisustvo značajne količine nestandardnih segmenata, odnosno strukturnih defekata, kao što su jedinice fenazinskog tipa i razgranati segmenti u PANI komponenti nanokompozita. Ovi strukturni defekti mogu povećati torzione uglove između aromatičnih prstenova, što za posledicu ima promenu elektronske strukture, tj. porast lokalizacije polarona i smanjenje dužine konjugacije PANI lanaca. Plavi pomeraj ove trake je najizraženiji u slučaju nanokompozita ZP-150 što je u skladu sa rezultatima dobijenim primenom Ramanske spektroskopije prema kojima ovaj uzorak karakteriše prisustvo značajne količine nestandardnih segmenata i kratkih lanaca.



Slika 4.30. EPR spektri nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150.

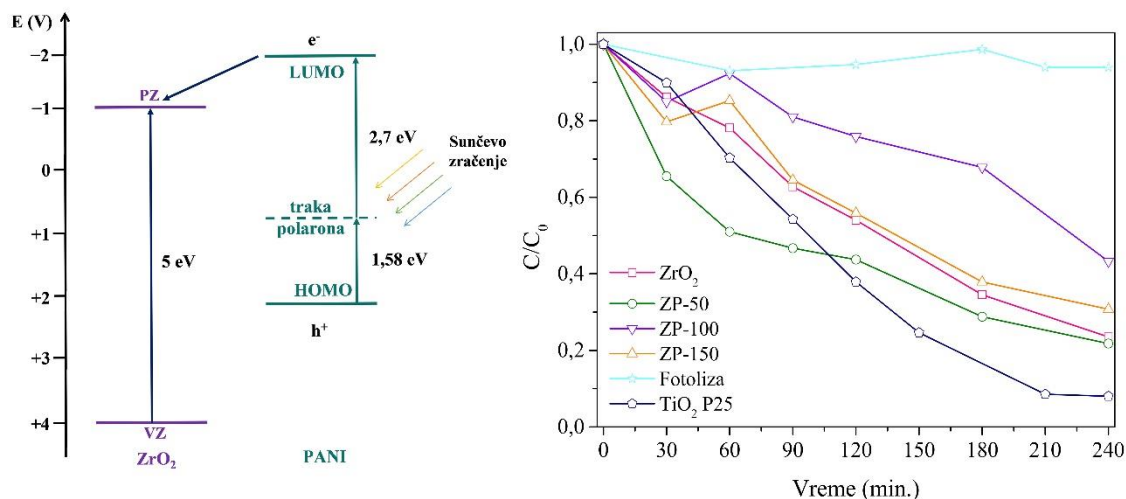
Na slici 4.30. prikazani su EPR spektri nanokompozita na kojima su naznačene spinske gustine i g-vrednosti karakterističnih pikova. Spektri uzoraka ZP-50 i ZP-100 okarakterisani su prisustvom pika

na $g \sim 2,002$ što je vrlo blizu g vrednosti slobodnog elektrona i ukazuje na prisustvo polarona (radikal katjona) kao nosilaca naelektrisanja u PANI delu nanokompozita. Ovo zapažanje može poslužiti kao dokaz prisustva PANI komponente u strukturi nanokompozita.¹⁷⁸ Intenzitet ovog pika je najveći u slučaju uzorka ZP-50 i opada sa smanjenjem udela PANI komponente u uzorku ZP-100, dok je u slučaju uzorka ZP-150 (sa najmanjim sadržajem PANI komponente) ovaj pik zanemarljivog intenziteta. Spinske gustine opadaju na isti način i imaju vrednosti uporedive sa literaturnim podacima.¹⁷⁸ U spektrima svih nanokompozita javlja se takođe i signal na oko $g \sim 1,97$ koji odlikuje manji intenzitet u poređenju sa intenzitetom signala na $g \sim 2,002$ koji potiče od PANI komponente. U spektru uzorka ZP-150 prisutan je samo ovaj signal. U skladu sa literaturnim podacima, ovaj pik potiče od Zr^{3+} , paramagnetnog $4d^1$ elektrona, odnosno od prisustva defektnih centara na površini ZrO_2 .¹⁷⁹ Ovi centri su najverovatnije kiseonične vakancije, odnosno koordinaciono nezasićeni kiseonični centri na površini ZrO_2 . Intenzitet ovog signala se gotovo ne menja sa promenom udela PANI komponente u nanokompozitima, pa se može zaključiti da prisustvo PANI lanaca, za razliku od nekih enediolnih molekula, ne može u značajnoj meri doprineti rekonstrukciji defekata na površini ZrO_2 .¹³⁸

4.4.3. Fotokatalitička aktivnost

U savremenoj literaturi velika pažnja je usmerena na razvoj metoda sinteze i karakterizaciju nanokompozita na bazi PANI i metala, odnosno oksida metala koje odlikuju jedinstvena fizičko-hemijska svojstva. Kombinacijom svojstava ZrO_2 i PANI može se postići povećanje sposobnosti apsorpcije vidljivog zračenja, a time i efikasnosti fotokatalitičke degradacije na površini nanokompozita. Relativni položaji energetskih nivoa ZrO_2 i PANI su veoma povoljni za ovaj vid primene.^{176,180} Na slici 4.31. (a) su prikazani položaji maksimuma valentne i minimuma provodne zone ZrO_2 , položaji HOMO i LUMO nivoa PANI kao i položaj trake polarona koja je karakteristična za provodnu PANI-ES formu. Osvetljavanjem nanokompozita ZrO_2 /PANI simuliranim sunčevim zračenjem dolazi do apsorpcije zračenja od strane ZrO_2 i PANI komponente kao i do pojave razdvajanja naelektrisanja na njihovoj međupovršini. Kako je najviša nepopunjena orbitala (LUMO) PANI na negativnijem potencijalu u odnosu na provodnu zonu ZrO_2 , može doći do transfera elektrona nastalih pobuđivanjem PANI komponente nanokompozita u provodnu zonu ZrO_2 i posledično do povećanja efikasnosti razdvajanja fotostvorenih naelektrisanja.

Fotokatalitička aktivnost čistog ZrO_2 kao i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 ispitana je praćenjem fotokatalitičke degradacije TCP-a pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Dobijene kinetičke krive prikazane su na slici 4.31. (b), na kojoj su takođe prikazani rezultati dobijeni praćenjem fotolize TCP-a kao i fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu TiO_2 P25. Kao što možemo uočiti svi sintetisani uzorci mogu poslužiti za fotokatalitičku degradaciju TCP-a sa efikasnostima koje su uporedive sa TiO_2 P25. Najbolju aktivnost tokom prvog sata osvetljavanja pokazuje uzorak ZP-50, međutim, nakon ovog vremenskog intervala brzina fotodegradacije opada i javlja se izvestan plato tokom sledećeg sata osvetljavanja. U slučaju uzoraka ZP-100 i ZP-150 u intervalu između 30 i 60 minuta osvetljavanja zapaža se blagi porast koncentracije TCP-a koji nastaje usled desorpcije TCP-a sa površine fotokatalizatora. Degradacija 50 % TCP-a se postiže nakon 60 minuta u prisustvu uzorka ZP-50, nakon 100 minuta u prisustvu TiO_2 P25, nakon 120 minuta u prisustvu čistog ZrO_2 i ZP-150. U slučaju nanokompozita ZP-100 tek nakon 210 minuta osvetljavanja se postiže degradacija oko 44 % TCP-a. Nakon 240 minuta osvetljavanja procenat degradiranog TCP-a iznosi oko 76 % u slučaju čistog ZrO_2 , i oko 78 %, 57 % i 69 % u slučaju nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150, respektivno. Treba naglasiti da je fotoliza TCP-a u istom vremenskom intervalu zanemarljiva.



Slika 4.31. Relativni položaj energetskih nivoa ZrO_2 i PANI (a), Kinetičke krive fotokatalitičke degradacije TCP-a u prisustvu uzorka ZrO_2 i nanokompozita ZP-50, ZP-100 i ZP-150 i TiO_2 P25 (b).

Dakle, nanokompozit ZP-50 koji odlikuje najveći udeo PANI komponente kao i najveći intenzitet apsorpcije vidljivog zračenja pokazao je i najveću efikasnost u fotodegradaciji TCP-a. Može se pretpostaviti da u slučaju ovog uzorka PANI, u pogledu sastava, strukture, morfologije itd., polimerizuje na površini ZrO_2 u pogodnom obliku ostavljajući pri tome dovoljno slobodnog prostora na površini nanočestica ZrO_2 za odvijanje fotokatalitičke reakcije. Uzorak ZP-100 koji karakteriše manji udeo PANI komponente kao i manji intenzitet apsorpcije vidljivog zračenja pokazao je najmanju fotokatalitičku aktivnost. Ovakav rezultat može biti pripisan manjem stepenu polimerizacije PANI kao i prisustvu kratkih/razgranatih lanaca na površini ZrO_2 nanočestica. Kratki PANI lanci najverovatnije onemogućavaju adsorpciju TCP-a na površini nanočestica ZrO_2 i time umanjuju pozitivan efekat povećanog intenziteta apsorpcije vidljivog zračenja koje nastaje kao rezultat prisustva PANI komponente u nanokompozitima. Ukoliko pretpostavimo da odvijanje fotokatalitičke reakcije zahteva dostupnost površine ZrO_2 to može objasniti smanjenu fotokatalitičku aktivnost nanokompozita ZP-100 i ZP-150 u poređenju sa čistim ZrO_2 . Drugi razlog može biti stabilizacioni efekat PANI na površinu ZrO_2 nanočestica, pogotovo na frakciju manjih čestica ≤ 10 nm, što rezultuje smanjenjem aktivne površine na kojoj se degradacija TCP-a može odvijati. Traba naglasiti da relacija između veličine aktivne površine i fotokatalitičke aktivnosti nije uvek jednoznačna, odnosno da za postizanje pozitivnog efekta na fotokatalitičku aktivnost nanočestica treba uspostaviti optimalan balans između veličine specifične površine, površinske strukture, broja centara defekata i kristaliničnosti materijala. Sličnost između kinetičkih krivih za uzorke čistog ZrO_2 i ZP-150 može poslužiti kao indirektan dokaz da je u slučaju nanokompozita ZP-150 dolazi do potiranja između pozitivnog, povećanje sposobnosti apsorpcije zračenja, i negativnog, otežana adsorpcije TCP-a na površini uzorka, efekta koje prisustvo PANI komponente u nanokompozitima može da da. Na kraju, može se zaključiti da nanokompoziti ZrO_2 /PANI mogu biti uspešno sintetisani i primenjeni u fotodegradaciji TCP-a. Pri tome treba voditi računa o postizanju adekvatnog udela PANI komponente koji rezultuje povećanjem efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja uz očuvanje dovoljne dostupnosti slobodne površine ZrO_2 neophodne za odvijanje fotokatalitičke degradacije.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije razvijene su četiri metode sinteze nanomaterijala na bazi ZrO_2 sa ciljem poboljšanja površinskih svojstava i efikasnosti apsorpcije vidljivog zračenja u odnosu na čist ZrO_2 koja bi omogućila primenu ovih materijala u fotokatalitičkoj degradaciji organskih jedinjenja pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja.

U okviru prvog dela istraživanja ispitivana je mogućnost fotokatalitičke primene nanočestica ZrO_2 velike specifične površine sintetisanih primenom hidrotermalne metode. U cilju povećanja specifične površine uzoraka tokom sinteze u strukturu ZrO_2 su ugrađeni joni silicijuma, Si^{4+} . Ispitivanjem strukturnih i morfoloških svojstava sintetisanih nanomaterijala je utvrđeno da čist ZrO_2 odlikuje prisustvo monoklincične faze i veličina čestica od oko 20 nm, kao i da ugrađivanje jona Si^{4+} u strukturu ZrO_2 dovodi do stabilizacije metastabilne tetragonalne faze i značajnog povećanja (oko 7 puta) specifične površine dopiranih uzoraka u odnosu na čist ZrO_2 . Na osnovu ULj-Vid spektroskopskih ispitivanja je pokazano da ugradnja Si^{4+} jona u strukturu ZrO_2 dovodi do smanjenja efektivnog energetskog procepa (od 5 eV za uzorak čistog ZrO_2 do 4,7 i 3,8 eV za uzorke ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2, respektivno). Fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka je ispitana praćenjem fotokatalitičke degradacije TCP-a pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Svi uzorci su pokazali visoku efikasnost u fotokatalitičkoj degradaciji TCP-a, pri čemu su uzorci dopirani jonima silicijuma, ZrO_2 -1 i ZrO_2 -2, pokazali veću aktivnost u odnosu na TiO_2 -P25 koji predstavlja jedan od najefikasnijih komercijalnih fotokatalizatora. Hidrotermalna sinteza, korišćena u ovim eksperimentima, omogućava sintezu ZrO_2 nanomaterijala velike specifične površine u kojima su prisutna defektna/međuzonska stanja koja su optički aktivna u vidljivom delu spektra i dobijanje nanočestičnih fotokatalizatora koje odlikuje visoka fotokatalitička efikasnost razgradnje TCP-a.

U okviru drugog dela istraživanja, u cilju ispitivanja uticaja procesa dopiranja jonima gvožđa Fe^{3+} na fotokatalitička svojstva ZrO_2 , primenom solvotermalne metode, polazeći od organometalnih prekursora, sintetisani su uzorci čistog ZrO_2 kao i serija uzoraka ZrO_2 dopiranih jonima gvožđa (ZrO_2 , 1- ZrO_2 , 5- ZrO_2 , 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2). Primenom metode difrakcije rendgenskih zraka je utvrđeno da čist ZrO_2 karakteriše gotovo podjednako prisustvo monoklincične i tetragonalne faze. Dopiranje jonima Fe^{3+} uzrokuje promene u strukturi ZrO_2 i porast udela tetragonalne faze, pri čemu uzorak sa najvećim udelom gvožđa 20- ZrO_2 odlikuje prisustvo ≈ 95 % tetragonalne faze ZrO_2 uz izdvajanje hematita kao zasebne faze. Primenom transmisione elektronske mikroskopije je uočeno da su u svim uzorcima prisutne uglavnom sferne čestice prečnika oko 10 do 15 nm, što ukazuje da proces dopiranja jonima gvožđa ne utiče u većoj meri na oblik i veličinu nanočestica ZrO_2 . Analizom površinskih svojstava uzoraka pokazano da specifična površina raste sa porastom udela gvožđa u dopiranim uzorcima. Primenom ULJ-Vid spektroskopije je dokazano prisustvo velikog broja međuzonskih nivoa defekata i pokazano da se ugrađivanjem jona gvožđa efektivna vrednost energetskog procepa smanjuje od 4,5 eV za čist ZrO_2 do 2,1 eV za uzorke 10- ZrO_2 i 20- ZrO_2 . Primenom EPR spektroskopije je pokazano da se joni Fe^{3+} ugrađuju u strukturu ZrO_2 i da su prisutni u obe kristalne faze kako unutar zapremine tako i na površini nanočestica. Praćenjem fotokatalitičke degradacije TCP u prisustvu sintetisanih materijala je utvrđeno da dopiranje ZrO_2 jonima Fe^{3+} predstavlja efikasan način povećanja fotokatalitičke aktivnosti ZrO_2 u degradaciji fenolnih jedinjenja pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Najbolji rezultat u pogledu mineralizacije TCP-a je ostvaren u slučaju uzorka 1- ZrO_2 , što ukazuje da je posebnu pažnju neophodno posvetiti koncentraciji jona dopanta u strukturi ZrO_2 .

U trećem delu istraživanja, primenom solvotermalne metode sinteze u smeši vode i 2-propanola sintetisani su nanoprahovi čistog ZrO_2 , čistog TiO_2 , kao i mešoviti binarnih oksida TZ25, TZ50 i TZ75. Ispitivanjem strukturnih i morfoloških svojstava sintetisanih uzoraka je pokazano da je za čist ZrO_2 karakteristična metastabilna tetragonalna faza i veoma široka raspodela veličine čestica nepravilnog oblika u opsegu od 2 nm do skoro 30 nm. Čist TiO_2 uglavnom kristališe u anatas kristalnoj fazi uz veoma usku raspodelu veličine čestica koja prosečno iznosi oko 7 nm, pri čemu kristalite karakteriše mešovita sferno-kubična morfologija. U sintetisanim nanokompozitnim uzorcima oba oksida zadržavaju originalnu kristaliničnost i morfologiju. Analizom površinskih svojstava sintetisanih uzoraka je utvrđeno da najveća specifična površina odgovara čistom TiO_2 , dok sa porastom udela ZrO_2 u binarnim oksidima specifična površina postepeno opada, sa izuzetkom uzorka TZ50 koji ima nešto manju specifičnu površinu u odnosu na čist ZrO_2 . Analizom površinske strukture nanokompozita utvrđeno je prisustvo brojnih defekata u površinskoj strukturi uzorka TZ25. Analizom UCPL spektara određeni su položaji međuzonskih nivoa koji potiču od defekata. Primenom ULJ-Vid spektroskopije je zapažen crveni pomeraj praga apsorpcije svetlosti u slučaju oba čista oksida, u odnosu na podatke iz literature, procenjena vrednost energetskog procepa iznosi oko 4,1 eV za čist ZrO_2 , oko 3,0 eV za čist TiO_2 i oko 3,1 eV u slučaju svih nanokompozita. Fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka je ispitana praćenjem fotokatalitičke degradacije fenola, 4-CP i TCP pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Prilikom praćenja fotodegradacije fenola najveća fotokatalitička aktivnost je zapažena u slučaju čistog TiO_2 , dok čist ZrO_2 nije pokazao aktivnost u fotodegradaciji fenola. U fotodegradaciji 4-CP svi uzorci su pokazali približno istu fotokatalitičku efikasnost nakon četiri sata osvetljavanja. U fotokatalitičkoj degradaciji TCP-a nakon 210 minuta osvetljavanja najbolji rezultat, oko 70 % degradiranog TCP-a je ostvaren u prisustvu čistog ZrO_2 i nanokompozita TZ25. Fotokatalitička aktivnost čistog ZrO_2 je najveća u slučaju TCP-a što je verovatno rezultat olakšanog formiranja CT kompleksa na površini ZrO_2 u prisustvu većeg broja atoma hlora. Dobijeni rezultati ukazuju da sinteza nanokompozita na bazi ZrO_2 i TiO_2 ima pozitivan uticaj na njihovu fotokatalitičku aktivnost, kao i da posebnu pažnju treba posvetiti postizanju optimalnog odnosa ZrO_2 i TiO_2 pri kojoj se postiže najveća efikasnost degradacije konkretnog organskog jedinjenja.

U okviru četvrtog dela istraživanja ispitivane su fotokatalitičke aktivnosti serije nanokompozita $ZrO_2/PANI$. Nanokompoziti su sintetisani postupkom hemijske oksidativne polimerizacije anilina amonijum peroksidisulfatom u vodi u prisustvu hidrotetalno sintetisanih nanočestica ZrO_2 , i u odnosu na početni molski odnos ZrO_2 /anilin koji je iznosio 50, 100 i 150 označeni sa ZP-50, ZP-100 i ZP-150, respektivno. Primenom metode difrakcije rendgenskih zraka je utvrđeno prisustvo monoklinske faze ZrO_2 (veličine kristalita oko 45 nm) u svim uzorcima, uz odsustvo karakterističnih pikova koji potiču od PANI. Primenom transmisione elektronske mikroskopije dokazano je prisustvo sloja PANI na površini sintetisanih nanokompozita. U Ramanskim spektrima svih uzoraka utvrđeno je prisustvo karakterističnih traka monoklinske faze ZrO_2 . U Ramanskim spektrima nanokompozita $ZrO_2/PANI$ su pored traka koji odgovaraju standardnom PANI prisutne i trake koje potiču od prisustva supstituisanih fenazinskih jedinica i oligomera. Intenzitet ovih traka najveći je u slučaju nanokompozita sa najmanjim sadržajem PANI komponente, ZP-150, što ukazuje da struktura PANI u slučaju ovog uzorka u značajnoj meri odstupa od strukture emeraldin soli. U EPR spektrima nanokompozita je uočeno prisustvo signala sa $g \sim 2,002$ što je blisko g vrednosti slobodnog elektrona i ukazuje na prisustvo polarona (radikal katjona) kao nosilaca naleztrisanja u PANI delu nanokompozita. Takođe, u slučaju svih uzoraka je prisutan signal na oko $g \sim 1,97$ koji može biti pripisan prisustvu Zr^{3+} defekata na površini ZrO_2 . Primenom ULJ-Vid spektroskopije je pokazano da $ZrO_2/PANI$ nanokompozite odlikuje smanjena refleksija/povećana sposobnost apsorpcije vidljivog zračenja u poređenju sa čistim ZrO_2 nanočesticama, pri čemu intenzitet apsorpcije vidljivog zračenja raste sa porastom udela PANI komponente u nanokompozitima. Fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka je ispitana praćenjem fotokatalitičke degradacije TCP-a pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Svi sintetisani nanokompoziti su pokazali visoku efikasnost u fotodegradaciji TCP-a pri čemu je najbolji rezultat zapažen u slučaju uzorka sa najvećim sadržajem PANI komponente, ZP-50,

koji je u prvih 100 minuta osvetljavanja pokazao bolju fotokatalitičku aktivnost čak i odnosu na komercijalni fotokatalizator TiO₂ P25.

Prikazani rezultati pokazuju da nanomaterijali na bazi ZrO₂, sintetisani i ispitani u okviru ove doktorske disertacije mogu biti uspešno primenjeni u fotokatalitičkoj degradaciji fenolnih jedinjenja (kao čestih zagađivača vode) pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Povećanje fotokatalitičke aktivnosti ZrO₂ uspešno je postignuto kontrolom strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava materijala kroz pažljiv odabir metode i parametara sinteze kao i naknadnog post-sintetskog tretmana. Pokazano je da je potrebno uspostaviti optimalni balans između veličine specifične površine, površinskog sastava i strukture, prisustva defekata i kristaliničnosti nanočestica. Takođe, fotokatalitička aktivnost nanočestica ZrO₂ je povećana i dopiranjem ZrO₂ jonima silicijuma i gvožđa kao i formiranjem nanokompozita na bazi ZrO₂ i TiO₂ i nanokompozita ZrO₂ sa elektroprovodnim polimerom polianilinom. Pri tome je posebno važno postizanje optimalne koncentracije jona dopanta, odnosno optimalnog sastava nanokompozita pri kojem se postiže maksimalna efikasnost fotodegradacije TCP-a.

6. LITERATURA

1. Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*, Catalysis Today 147 (2009) 1–59.
2. Singh P., Sharma K., Hasija V., Sharma V., Sharma S., Raizada P., Singh M., Saini A. K., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V. K., *Systematic review on applicability of magnetic iron oxide integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water*, Materials Today Chemistry 14 (2019) 100186.
3. Wang J. L., Xu L. J., *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 42 (2012) 251–325.
4. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today 53 (1999) 51–59.
5. Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S. A., Poulios I., Mantzavinos D., *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83 (2008) 769–776.
6. Oturan M., Aaron J. J., *Advanced oxidation processes in water/ wastewater treatment: Principles and applications. A review*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 44 (2014) 2577–2641.
7. Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S., *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*, Applied Catalysis B: Environmental 47 (2004) 219–256.
8. Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H., *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*, Ozone Science & Engineering 9 (1987) 335–352.
9. Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M., *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*, Water Research 36 (2002) 1034–1042.
10. Lewis N. S., Nocera D. G., *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*, Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America 103 (2006) 15729–15735.
11. Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, Water research 44 (2010) 2997–3027.
12. Bahnemann D., *Photocatalytic water treatment: Solar energy applications*, Solar Energy 77 (2004) 445–459.
13. Macura S., Radić-Perić J., *Atomistika*, Drugo prerađeno i dopunjeno izdanje, Službeni list SCG, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2004.
14. Antić Jovanović A., *Molekulska spektroskopija-Spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2006.

15. Kittel C., *Introduction to solid state physics*, Seventh edition, Wiley, New York, 1996.
16. Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis* Chemical Reviews 95 (1995) 69-96.
17. Dekker A. J., “*Solid state physics*”, Macmillan Education, London, 1981.
18. Pankove J. I., “*Optical processes in semiconductors*”, Dover Publications, Inc, New York, 1975.
19. Seo D.-K., Hofmann R., Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials, *Theoretical Chemistry Accounts* 102 (1999) 23-32.
20. Braslavsky S. E., Braun A. M., Cassano A. E., Emeline A. V., Litter M. I., Palmisano L., Parmon V. N., Serpone N., *Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*, *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 931-1014.
21. Herrmann J. M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129.
22. Friedmann D., Mendive C., Bahnemann D., *TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis*, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 398–406.
23. Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O’Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331–349.
24. Sclafani A., Herrmann J. M., *Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions*, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
25. Serpone N., *Heterogeneous photocatalysis and prospects of TiO₂-based photocatalytic deNO_xing the atmospheric environment*, *Catalysts* 8 (2018) 553.
26. Emeline A. V., Kuznetsov V. N., Ryabchuk V. K., Serpone N., *On the way to the creation of next generation photoactive materials*, *Environmental Science and Pollution Research* 19 (2012) 3666–3675.
27. Artemiev Y.M., Ryabchuk V.K., *Introduction to Heterogeneous Photocatalysis (A Textbook)*, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, 1999.
28. Nosaka Y., Nosaka A. Y., *Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis*, *Chemical Reviews* 117 (2017) 11302–11336.
29. Testino A., Bellobono I. R., Buscaglia V., Canevali C., D’Arienzo M., Polizzi S., Scotti R., Morazzoni M., *Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO₂ by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach*, *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007) 3564-3575.
30. Vinu R., Madras G., *Environmental remediation by photocatalysis*, *Journal of the Indian Institute of Science* 90 (2010) 189-230.
31. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
32. Armstrong D., Huie R. H., Koppenol W. H., Lyman S. V., Merényia G., Neta P., Ruscic B., Stanbury D. M., Steenken S., Wardman P., *Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report)*, *Pure Applied and Chemistry* 87 (2015) 1139–1150.

33. Bhatkhande D. S., Pangarkar V. G., Beenackers A. A. C. M., *Photocatalytic degradation for environmental applications – A review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77 (2001) 102-116.
34. Kumari L., Li W. Z., Xu J. M., Leblanc R. M., Wang D. Z., Li Y., Guo H., Zhang J., *Controlled hydrothermal synthesis of Zirconium oxide nanostructures and their optical properties*, Crystal Growth and Design 9 (2009) 3874–3880.
35. Deshpande P. A., Polisetti S., Madras G., *Rapid synthesis of ultrahigh adsorption capacity zirconia by a solution combustion technique* Langmuir 27 (2011) 3578–3587.
36. Liu T., Zhang X., Yuan L., Yu J., *A review of high-temperature electrochemical sensors based on stabilized zirconia*, Solid State Ionics 283 (2015) 91-102.
37. Shim J. H., Chao C. C., Huang H., Prinz F. B., *Atomic Layer Deposition of Ytria-Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells*, Chemistry of Materials 19 (2007) 3850-3854.
38. Yamaguchi T., *Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support*, Catalysis Today 20 (1994) 199-218.
39. Vasanthavel S., Kumar P. N., Kannan S., *Quantitative analysis on the influence of SiO₂ content on the phase behavior of ZrO₂*, Journal of the American Ceramic Society 97 (2014) 635–642.
40. Behbahani A., Rowshanzamir S., Esmailifar A., *Hydrothermal synthesis zirconia nanoparticles from commercial zirconia*, Procedia Engineering 42 (2012) 992-1003.
41. Munoz M. C., Gallego S., Beltran J. I., Cerda J., *Adhesion at metal–ZrO₂ interfaces*, Surface Science Reports 61 (2006) 303–344.
42. Bechepeche A. P., Treu O., Longo E., Paiva-Santos C. O., Varela J.A., *Experimental and theoretical aspects of the stabilization of zirconia*, Journal of Materials Science 34 (1999) 2751–2756.
43. Chraska T., King A. H., Berndt C. C., *On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia*, Materials Science and Engineering A 286 (2000) 169–178.
44. Monte F., Larsen W., Mackenzie J. D., *Stabilization of tetragonal ZrO₂ in ZrO₂–SiO₂ binary oxides*, Journal of the American Ceramic Society 83 (2000) 628–634.
45. Garvie R. C., *Stabilization of the tetragonal structure in Zirconia microcrystals*, The Journal of Physical Chemistry 82 (1978) 221-224.
46. Chang S., Doong R., *The effect of chemical states of dopants on the microstructures and band gaps of metal-doped ZrO₂ thin films at different temperatures*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 18098-18103
47. Basahel S. N., Ali T. T., Mokhtar M., Narasimharao K., *Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange*, Nanoscale Research Letters 10 (2015) 73.
48. Kumar S., Ojha A. K., *Oxygen vacancy induced photoluminescence properties and enhanced photocatalytic activity of ferromagnetic ZrO₂ nanostructures on methylene blue dye under ultra-violet radiation*, Journal of Alloys and Compounds 644 (2015) 654-662.
49. Sayama K., Arakawa H., *Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZrO₂ catalyst*, The Journal of Physical Chemistry 97 (1993) 531-533.
50. Al-Sayyed G., D’Oliveira J. C., Pichat P., *Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 58 (1991) 99-114.

51. Navio J. A., Colon G., Macias M., Sinchez-Soto P. J., Augugliaro V., Palmisano L., *ZrO₂-SiO₂ mixed oxides: surface aspects, photophysical properties and photoreactivity for 4-nitrophenol oxidation in aqueous phase*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 109 (1996) 239-248.
52. Fox M. A., Ogawa H., Pichat P., *Regioselectivity in the semiconductor-mediated photooxidation of 1,4-pentanediol*, The Journal of Organic Chemistry 54 (1989) 3847-3852.
53. Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S., *Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO₂ nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity*, Chemical Engineering Journal 228 (2013) 256-262.
54. Zheng H., Liu K., Cao H., Zhang X., *L-Lysine-assisted synthesis of ZrO₂ nanocrystals and their application in photocatalysis*, The Journal Physical Chemistry C 113 (2009) 18259-18263.
55. Shu Z., Jiao X., Chen D., *Synthesis and photocatalytic properties of flower-like zirconia nanostructures*, CrystEngComm 14 (2012) 1122-1127.
56. Karunakaran C., Dhanalakshmi R., Gomathisankar P., *Phenol-photodegradation on ZrO₂. Enhancement by semiconductors*, Spectrochimica Acta Part A 92 (2012) 201-206.
57. Kohno Y., Tanaka T., Funabiki T., Yoshida S., *Identification and reactivity of a surface intermediate in the photoreduction of CO₂ with H₂ over ZrO₂*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 94 (1998) 1875-1880.
58. Emeline A. V., Kuzmin G. N., Purevdorj D., Ryabchuk V. K., Serpone N., *Spectral dependencies of the quantum yield of photochemical processes on the surface of wide band gap solids. 3. Gas/solid systems*, The Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 2989-2999.
59. Ma Y., Wang X., Jia Y., Chen X., Hongxian H., Li C., *Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations*, Chemical Reviews 114 (2014) 9987-10043.
60. Kumar S., Bhunia S., Ojha A. K., *Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol-gel derived ZrO₂ nanostructures*, Physica E 66 (2015) 74-80.
61. Machmudah S., Widiyastuti W., Prastuti O. P., Nurtono T., Winardi S., Wahyudiono, Kanda H., Goto M., *Synthesis of ZrO₂ nanoparticles by hydrothermal treatment*, AIP Conference Proceedings 1586 (2014) 166-172.
62. Ma Z. Y., Yang C., Wei W., Li W. H., Sun Y. H., *Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 227 (2005) 119-124.
63. Fang D., Luo Z., Liu S., Zeng T., Liu L., Xu J., Bai Z., Xu W., *Photoluminescence properties and photocatalytic activities of zirconia nanotube arrays fabricated by anodization*, Optical Materials 35 (2013) 1461-1466.
64. Shu Z., Jiao X., Chen D., *Hydrothermal synthesis and selective photocatalytic properties of tetragonal star-like ZrO₂ nanostructures*, CrystEngComm 15 (2013) 4288-4294.
65. López T., Alvarez M., Tzompantzi F., Picquart M., *Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,6-trichlorophenol with ZrO₂ and Mn/ZrO₂ sol-gel materials*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 37 (2006) 207-211.
66. Gurushantha K., Anantharajua K. S., Nagabhushana H., Sharmac S. C., Vidya Y. S., Shivakumara C., Nagaswarupaa H. P., Prashantha S. C., Anilkumar M. R., *Facile green fabrication of iron-doped cubic ZrO₂ nanoparticles by Phyllanthus acidus: Structural, photocatalytic and photoluminescent properties*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 397 (2015) 36-47.

67. Wyrwalski F., Lamonier J. F., Siffert S., Zhilinskaya E. A., Gengembre L., Aboukaïs A., *Bulk and surface structures of iron doped zirconium oxide systems: Influence of preparation method*, Journal of Material Science 40 (2005) 933-942.
68. Kumar S., Bhunia S., Singh J., Ojha A. K., *Absence of room temperature ferromagnetism in Fe stabilized ZrO₂ nanostructures and effect of Fe doping on its structural, optical and luminescence properties*, Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 348-356.
69. Navío J. A., Hidalgo M. C., Colón G., Botta S. G., Litter M. I., *Preparation and physicochemical properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ prepared by a sol-gel technique*, Langmuir 17 (2001) 202-210.
70. Jiang J. Z., Poulsen F.W., Mørup S., *Structure and thermal stability of nanostructured iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling*, Journal of Materials Research 14 (1999) 1343-1352.
71. Chen Q., Yang W., Zhu J., Fu L., Li D., Zhou L., *In situ fluorine doped ZrO_{2-x} nanotubes for efficient visible light photocatalytic activity*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30 (2019) 701-710.
72. Wang Y., Zhang Y., Lu H., Chen Y., Liu Z., Su S., Xue Y., Yao J., Zeng H., *Novel N-doped ZrO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen production and degradation of organic dyes*, RCS Advances 8 (2018) 6752-6758.
73. Sudrajat H., Babel S., Sakai H., Takizawa S., *Rapid enhanced photocatalytic degradation of dyes using novel N-doped ZrO₂*, Journal of Environmental Management 165 (2016) 224-234.
74. Xiao M., Li Y., Luab Y., Ye Z., *Synthesis of ZrO₂:Fe nanostructures with visiblelight driven H₂ evolution activity*, Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 2701-2706.
75. Gionco C., Hernández S., Castellino M., Gadhi T. A., Muñoz-Tabares J. A., Cerrato E., Tagliaferro A., Russo N., Paganini M. C., *Synthesis and characterization of Ce and Er doped ZrO₂ nanoparticles as solar light driven photocatalysts*, Journal of Alloys and Compounds 775 (2019) 896/904.
76. Botta S. G., Navío J. A., Hidalgo M. C., Restrepo G. M., Litter M. I., *Photocatalytic properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ semiconductors prepared by a sol-gel technique*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 129 (1999) 89-99.
77. Kuwahara Y., Kaburagi W., Nemoto K., Fujitani T., *Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO₂ solid acid catalyst: Study of the structure-activity relationships*, Applied Catalysis A: General 476 (2014) 186-196.
78. Soled S., McVicker B., *Acidity of silica-substituted zirconia*, Catalysis Today 14 (1992) 189-194.
79. Zhao Q., Shih W.-H., Chang H.-L., Andersen P., *The effect of curing on the thermal stability of Si-doped ZrO₂ powders*, Applied Catalysis A: General 262 (2004) 215-221.
80. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W., *Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials*, Chemical Reviews 114 (2014) 9919-9986.
81. Kumar S. G., Devi L. G., *Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics*, The Journal of Physical Chemistry A 115 (2011) 13211-13241.
82. Carp O., Huisman C. L., Reller A., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33-177.

83. Hurum D. C., Agrios A. G., Gray K. A., *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*, The Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 4545-4549.
84. Pirzada B. M., Mir N. A., Qutub N., *Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures*, Materials Science and Engineering B 193 (2015) 137–145.
85. Kambur A., Pozan S., Boz I., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles*, Applied Catalysis B: Environmental 115–116 (2012) 149–158.
86. Neppolian B., Wang Q., Yamashita H., Choi H., *Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process*, Applied Catalysis A: General 333 (2007) 264–271.
87. Khan S., Kim J., Sotto A., Van der Bruggen B., *Humic acid fouling in a submerged photocatalytic membrane reactor with binary TiO₂-ZrO₂ particles*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2 (2015) 779-785.
88. Zorn M. E., Tompkins D. T., Zeltner W. A., Anderson M. A., *Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films*, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 1–8.
89. Schattka J. H., Shchukin D. G., Jia J., Antonietti M., Caruso R. A., *Photocatalytic activities of porous Titania and Titania/ Zirconia structures formed by using a polymer gel templating technique*, Chemistry of Materials 14 (2002) 5103-5108.
90. Das L., Dutta M., Basu J. K., *Photocatalytic degradation of phenol from industrial effluent using titania-zirconia nanocomposite catalyst*, International Journal of Environmental Sciences 4 (2013) 415-431.
91. Jeon I. Y., Baek J. B., *Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles*, Materials 3 (2010) 3654-3674.
92. Rajesh, Ahuja T., Kumar D., *Recent progress in the development of nano structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications*, Sensors and Actuators B 136 (2009) 275-286.
93. Ćirić-Marjanović G., *Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications*, Synthetic Metals 177 (2013) 1–47.
94. Ćirić-Marjanović G., *Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals*, Synthetic Metals 170 (2013) 31–56.
95. Khan A., Khan A. A. P., Asiri, A. M. Gupta V., Rathore M., *Preparation, properties and applications of organic-inorganic hybrid nanocomposite poly(aniline-co-o-toluidine) tungstomolybdate*, Journal of Molecular Liquids 216 (2016) 646-653.
96. Bai S., Ma Y., Luo R., Chen A., Li D., *Room temperature triethylamine sensing properties of polyaniline-WO₃ nanocomposites with p-n heterojunction*, RSC Advances 00 (2015) 1-3.
97. Bogdanović U., Pasti I. A., Ćirić-Marjanović G., Mitrić M., Ahrenkiel S. P., Vodnik V. V., *Interfacial synthesis of gold-polyaniline nanocomposite and its electrocatalytic application*, ACS Applied Materials and Interfaces 7 (2015) 28393-28403.
98. Debnatha S., Ballava N., Nyonia H., Maityb A., Pillaya K., *Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite*, Applied Catalysis B: Environmental 163 (2015) 330–342.

99. Eskizeybeka V., Sarib F., Gülceb H., Gülceb A., Avci A., *Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations*, Applied Catalysis B: Environmental 119–120 (2012) 197–206.
100. Li X., Wang D., Cheng G., Luo Q., An J., Wang Y., *Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination*, Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 267–273.
101. Zhang L., Liu P., Su Z., *Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation*, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2213–2219.
102. Radoičić M., *Nanokompoziti na bazi polianilina i titan (IV)oksida: sinteza, karakterizacija i primena u fotokatalizi*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2013.
103. Wang S. X., Tan Z. C., Li Y. S., Sun L. X., Li Y., *A kinetic analysis of thermal decomposition of polyaniline/ZrO₂ composite*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92 (2008) 483–487.
104. Sultana S., Rafiuddin, Khan M. Z., Umar K., Muneer M., *Electrical, thermal, photocatalytic and antibacterial studies of metallic oxide nanocomposite doped polyaniline*, Journal of Materials Science and Technology 29 (2013) 795–800.
105. Wang S., Tan Z., Li Y., Sun L., Zhang T., *Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites*, Thermochimica Acta 441 (2006) 191–194.
106. Ameen S., Ali V., Zulfequar M., Mazharul Haq M., Husain M., *DC conductivity and spectroscopic characterization of binary dopant (ZrO₂/AgI)-doped polyaniline*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 45(19) (2007) 2682–2687.
107. Ray S. S., Biswas M., *Water-dispersible conducting nanocomposites of polyaniline and poly(N-vinylcarbazole) with nanodimensional zirconium dioxide*, Synthetic Metals 108 (2000) 231–236.
108. AI-Ekabi H., Serpone N., *Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix*, The Journal of Physical Chemistry, 92 (1988) 5726–5731.
109. Kumar K. V., Porkodi K., Rocha F., *Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study*, Catalysis Communications 9 (2008) 82–84.
110. Turchi C. S., Ollis D. F., *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*, Journal of Catalysis 122 (1990) 178–192.
111. Konstantinou I. K., Albanis T. A., *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, A review*, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14.
112. Gayaa U. I., Abdullaha A. H., *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1–12.
113. Saquib M., Muneer M., *Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, Acid Orange 8, in aqueous suspensions*, Desalination 155 (2003) 255–263.
114. Muhammad S., Hussain S. T., Waseem M., Naeem A., Hussain J., Tariq Jan M., *Surface charge properties of zirconium dioxide*, Iranian Journal of Science and Technology 36 (2012) 481–486.

115. Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., *Destruction of water contaminants*, Environmental Science and Technology 25 (1991) 1523-1529.
116. Teh C. M., Mohamed A. R., *Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 1648–1660.
117. Choquette-Labbe M., Shewa W. A., Lalman J. A., Shanmugam S. R., *Photocatalytic degradation of phenol and phenol derivatives using a nano-TiO₂ catalyst: Integrating quantitative and qualitative factors using response surface methodology*, Water 6 (2014) 1785-1806.
118. Barakat M. A., Tseng J. M., Huang C. P., *Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds*, Applied Catalysis B: Environmental 59 (2005) 99–104
119. Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzinski W., *Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213 (2004) 225–230.
120. Guo Z., Ma R., Li G., *Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater*, Chemical Engineering Journal 119 (2006) 55–59.
121. Ahmed S., Rasul M. G., Martens W. N., Brown R., Hashib M. A., *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments*, Desalination 261 (2010) 3–18.
122. Serpone N., *Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 104 (1997) 1-12.
123. Carević M. V., Abazović N. D., Novaković T. B., Pavlović V. B., Čomor M. I., *Zirconium dioxide nanopowders with incorporated Si⁴⁺ ions as efficient photocatalyst for degradation of trichlorophenol using simulated solar light*, Applied Catalysis B: Environmental 195 (2016) 112–120.
124. Carević M. V., Savić T. D., Abazović N. D., Mojović M. D., Novaković T. B., Čomor M. I., *Effect of Fe³⁺ ion doping on photocatalytic ability of nanozirconia ceramic to degrade 2,4,6-trichlorophenol*, Ceramics International 46 (2020) 6820-6827.
125. Carević M. V., Abazović N. D., Savić T. D., Novaković T. B., Pjević D. J., Čomor M. I., *Binary oxide ceramics for enhanced phenols degradation under simulated Solar light*, Journal of the American Ceramic Society 101 (2018) 1420-1431.
126. Carević M. V., Abazović N. D., Mitrić M. N., Ćirić-Marjanović G., Mojović M. D., Ahrenkiel S. P., Čomor M. I., *Properties of Zirconia/Polyaniline hybrid nanocomposites and their application as photocatalysts for degradation of model pollutants*, Materials Chemistry and Physics 205 (2018) 130–137.
127. Holzwarth, U., Gibson, N., *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*, Nature Nanotechnology 6 (2011) 534-534.
128. Rai R., Molli M., *Synthesis of novel g-C₃N₄/KBiFe₂O₅ composite with enhanced photocatalytic efficiency*, Bulletin of Materials Science 43 (2020) 257-265.
129. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Llewellyn P., Maurin G., *Adsorption by powders and porous solids Principles Methodology and Applications*, Academic Press, New York, 2012.
130. Lippens B. C., Linsen G., De Boer J. H., *Studies on pore systems in catalysts 1. The adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculation*, Journal of Catalysis 3 (1964) 32-37.

131. Chevalier J., Gremillard L., *The tetragonal-monoclinic transformation in Zirconia: lessons learned and future trends*, Journal of the American Ceramic Society 92 (2009) 1901–1920.
132. Tiseanu C., Cojocaru B., Parvulescu V. I., Sanchez-Dominguez M., Primuse P. A., Boutonnet M., *Order and disorder effects in nano-ZrO₂ investigated by micro-Raman and spectrally and temporarily resolved photoluminescence*, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 12970–1298.
133. Wu N-L., Wu T-F., *Thermodynamic stability of tetragonal zirconia nanocrystallites*, Journal of Materials Research 16 (2001) 666-669.
134. Dang Z., Anderson B. G., Amenomiya Y., Morrow B. A., *Silica-supported zirconia. 1. Characterization by infrared spectroscopy, temperature-programmed desorption, and X-ray diffraction*, The Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 14437-14443.
135. Gionco C., Paganini M. C., Chiesa M., Maurelli S., Livraghi S., Giamello E., *Cerium doped Zirconium dioxide as a potential new photocatalytic material. The role of the preparation method on the properties of the material*, Applied Catalysis A: General 504 (2015) 338-343.
136. Kasnavia T., Vu D., Sabatini D. A., *Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection*, Groundwater 37 (1999) 376-381.
137. Mubarik S., Saeed A., Athar M. M., Iqbal M., *Characterization and mechanism of the adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol by biochar prepared from sugarcane baggase*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 33 (2016) 115–121.
138. Rajh T., Chen L. X., Liu K., Thurnauer M. C., Tiede D. M., *Surface restructuring of nanoparticles: an efficient route for ligand-metal oxide crosstalk*, The Journal Physical Chemistry B 106 (2002) 10543-10552.
139. Hurum D. C., Gray K. A., Rajh T., Thurnauer M. C., *Photoinitiated reactions of 2,4,6 TCP on Degussa P25 formulation TiO₂: Wavelength-sensitive decomposition*, The Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 16483-16487.
140. Liu S., Zhang N., Tang Z. R., Xu Y. J., *Synthesis of one-dimensional CdS@TiO₂ core-shell nanocomposites photocatalyst for selective redox: The dual role of TiO₂ shell*, ACS Applied Materials and Interfaces 4 (2012) 6378–6385.
141. Bedilo A. F., Plotnikov M. A., Mezentseva N. V., Volodin A. M., Zhidomirov G. M., Rybkina I. M., Klabundeb K. J., *Superoxide radical anions on the surface of zirconia and sulfated zirconia: formation mechanisms, properties and structure*, Physical Chemistry Chemical Physics 7 (2005) 3059–3069.
142. Chang S., Doong R., *Chemical-composition-dependent metastability of tetragonal ZrO₂ in sol-gel-derived films under different calcination conditions*, Chemistry of Materials 17 (2005) 4837-4844.
143. Khan H., Swati I. K., *Fe³⁺-doped anatase TiO₂ with d-d transition, oxygen vacancies and Ti³⁺ centres: synthesis, characterization, UV/vis photocatalytic and mechanistic studies*, Industrial and Engineering Chemistry Research 55 (2016) 6619-6633.
144. Shahid S. A., Nafady A., Ullah I., Taufiq-Yap Y. H., Shakir I., Anwar F., Rashid U., *Characterization of newly synthesized ZrFe₂O₅ nanomaterial and investigations of its tremendous photocatalytic properties under visible light irradiation*, Journal of Nanomaterials (2013), <https://doi.org/10.1155/2013/517643>.

145. Perevalov T. V., Shaposhnikov A. V., Nasyrov K. A., Gritsenko D. V., Gritsenko V. A., Tapilin V. M., *Electronic structure of ZrO₂ and HfO₂*, in: G. Evgeni (Ed.), *Defects in High-K Gate Dielectric Stacks*, Springer, Dordrecht, 2006.
146. Carević M., Abazović N. D., Savić T., Novaković T. B., Mojović M. D., Čomor M. I., *Structural, optical and photodegradation properties of pure and Fe-doped titania nanoparticles probed using simulated Solar light*, *Ceramics International* 42 (2016) 1521–1529.
147. Akshay V. R., Arun B., Guruprasad Mandal, Vasundhara M., *Visible range optical absorption, Urbach energy estimation and paramagnetic response in Cr-doped TiO₂ nanocrystals derived by a sol-gel method*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019) 12991-13004.
148. Patel S. K. S., Kurian S., Gajbhiye N. S., *Room-temperature ferromagnetism of Fe-doped TiO₂ nanoparticles driven by oxygen vacancy*, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 655–660.
149. Zhou D., Kittilstved K. R., *Control over Fe³⁺ speciation in colloidal ZnO nanocrystals*, *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015) 4352-4358.
150. Bandara J., Mielczarski J. A., Lopez A., Kiwi J., *Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light: Comparison with titanium oxide*, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 321–333.
151. Xu Y., Schoonen M. A. A., *The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals*, *American Mineralogist* 85 (2000) 543–556.
152. Shuang Y., Hou Y., Zhang B., Yang H. G., *Impurity-free synthesis of cube-like single-crystal anatase TiO₂ for high performance dye-sensitized solar cell*, *Industrial Engineering and Chemistry Research* 52 (2013) 4098–4102.
153. Xu Q., Yu J., Zhanga J., Zhanga J., Liu G., *Cubic anatase TiO₂ nanocrystals with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity*, *Chemical Communications* 51 (2015) 7950-7953.
154. Rignanese G.-M., *Dielectric properties of crystalline and amorphous transition metal oxides and silicates as potential high- κ candidates: The contribution of density-functional theory*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) 357–379.
155. Sing K. S. W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, *Pure and Applied Chemistry* 54 (1982) 2201-2218.
156. Wang Q. M., Gong J., Sun C., Lee H. W., Kim K. H., *ZrO₂ and Y₂O₃-stabilized ZrO₂ coatings deposited using an arc ion plating technique*, *Journal of Ceramic Processing Research* 12 (2011) 259-264.
157. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
158. Rtimi S., Pulgarin C., Sanjines R., Nadtochenko V., Lavanchy J. C., Kiwi J., *Preparation and mechanism of Cu-decorated TiO₂-ZrO₂ films showing accelerated bacterial inactivation*, *Applied Materials and Interfaces* 7 (2015) 12832–12839.
159. Rtimi S, Pulgarina C., Sanjines R., Kiwi J., *Accelerated self-cleaning by Cu promoted semiconductor binary-oxides under low intensity Sunlight irradiation*, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 648–655.
160. Liu H., Su Y., Hu H., Cao W., Chen Z., *An ionic liquid route to prepare mesoporous ZrO₂-TiO₂ nanocomposites and study on their photocatalytic activities*, *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 683-688.

161. Abazović N. D., Čomor M. I., Dramićanina M. D., Jovanović D. J., Ahrenkiel S. P., Nedeljković J. M., *Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles*, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 25366-25370.
162. Wang Y., Yang B., Fu Z., Dong W., Yang Y., Liu W., *UV-blue photoluminescence from ZrO₂ nanopowders prepared via glycine nitrate process*, Applied Physics A 81 (2005) 691–694.
163. Liang J., Deng Z., Jiang X., Li F., Li Y., *Photoluminescence of tetragonal ZrO₂ nanoparticles synthesized by microwave irradiation*, Inorganic Chemistry 41 (2002) 3602-3604.
164. Xu X., Wang X., *Fine Tuning of the sizes and phases of ZrO₂ nanocrystals*, Nano Research 2 (2009) 891-902.
165. Carvalho J. M., Rodrigues L. C. V., Felinto M. C. F. C., Nunes L. A. O., Holsa J., Brito H. F., *Structure–property relationship of luminescent zirconia nanomaterials obtained by sol–gel method*, Journal of Materials Science 50 (2015) 873–881.
166. Agrios A. G., Gray K. A., Weitz E., *Narrow-band irradiation of a homologous series of chlorophenols on TiO₂: Charge-transfer complex formation and reactivity*, Langmuir 20 (2004) 5911-5917.
167. Kim S., Choi W., *Preparation, properties and applications of organic–inorganic hybrid nanocomposite poly(aniline-co-o-toluidine) tungstomolybdate*, Journal of Molecular Liquids 216 (2005) 646–653.
168. Radoičić M. B., Janković I. A., Despotović V. N., Šojić D. V., Savić T. D., Šaponjić Z. V., Abramović B. F., Čomor M. I., *The role of surface defect sites of titania nanoparticles in the photocatalysis: Aging and modification*, Applied Catalysis B: Environmental 138–139 (2013) 122–127.
169. Macyk W., Szacilowski K., Stochel G., Buchalskaa M., Kunczewicz J., Labuz P., *Titanium(IV) complexes as direct TiO₂ photosensitizers*, Coordination Chemistry Reviews 254 (2010) 2687–2701.
170. Čomor M. I., Janković I. A., Savić T. D., Abazović N. D., Carević M., “*Surface Modification of Anatase Nanoparticles with Catecholate- and Salicylate-type Ligands: A Novel Tool for Tuning Optical Properties*”, Chapter 7, In: Maryann C. Wythers (ed.), *Advances in Materials Science Research*, Nova Publishers, 22 (2016) 157-207.
171. Radoičić M., Šaponjić Z., Ćirić-Marjanović G., Konstantinović Z., Mitrić M., Nedeljković J., *Ferromagnetic polyaniline/TiO₂ nanocomposites*, Polymer Composites 33 (2012) 1482-1493.
172. Carlone C., *Raman spectrum of zirconia-hafnia mixed crystals*, Physical Review B 45 (1992) 2079-2084.
173. Kim B.-K., Hamaguchi H., *Mode assignments of the Raman spectrum of monoclinic zirconia by isotopic exchange technique*, Physica Status Solidi B 203 (1997) 557-563.
174. Ćirić-Marjanović G., Trchova M., Stejskal J., *The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy*, Journal of Raman Spectroscopy 39 (2008) 1375–1387.
175. Wang Y., Xu J., Zong W., Zhu Y., *Enhancement of photoelectric catalytic activity of TiO₂ film via Polyaniline hybridization*, Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 1433–1438.
176. Xia Y., Wiesinger J. M., MacDiarmid A. G., *Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: Conformations in different solvents studied by an Ultraviolet Visible near-Infrared spectroscopic method*, Chemistry of Materials 7 (1995) 443-445.

177. Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R., (Eds.) *Conductive electroactive polymers*, third edition, CRC Press, 2009.
178. Saini P., Arora M., Gupta G., Gupta B. P., Singha V. N., Choudhary V., *High permittivity polyaniline–barium titanate nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding response*, *Nanoscale* 5 (2013) 4330-4336.
179. Gionco C., Paganini M. C., Giamello E., Burgess R., Di Valentin C. , Pacchioni G., *Paramagnetic defects in polycrystalline Zirconia: An EPR and DFT Study*, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 2243–2253.
180. Li J., Zhu L., Wu Y., Harima Y., Zhang A., Tang H., *Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization*, *Polymer* 47 (2006) 736-7367.

Biografija

Milica Carević, rođena 05.04.1986. godine u Kikindi (Republika Srbija), gde je završila osnovno i srednje obrazovanje. Školske 2005/06. godine je upisala osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2.11.2011. godine sa srednjom ocenom 9.10 u toku studija i ocenom 10 na diplomskom ispitu sa temom *Primena Vyazovkinovog kriterijuma na kinetiku kristalizacije amorfnih traka na bazi gvožđa*, čime stiče visoku stručnu spremu i stručni naziv diplomirani fizikohemičar. Oktobra 2012. godine je upisala prvu godinu doktorskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Od novembra 2012. volontira u Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku "Gama" u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, gde je i zaposlena od januara 2014. godine kao istraživač pripravnik. Učestvovala je na projektu finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, pod nazivom: „Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita”, OI172056, čiji je rukovodilac bio dr Zoran Šaponjić, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča", Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju. Njena istraživanja pripadaju oblasti fizičke hemije materijala i obuhvataju najvećim delom sintezu i karakterizaciju nanomaterijala na bazi cirkonijum(IV)-oksida kao i ispitivanje mogućnosti njihove primene u fotokatalitičkoj degradaciji organskih jedinjenja pod uticajem simuliranog sunčevog zračenja. Naučno-istraživački rad Milice Carević se od 2012. godine odvija pod rukovodstvom dr Nadice Abazović naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke "Vinča", Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a)

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

Rad objavljen u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja (M21)

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

Rad objavljen u istaknutim časopisima međunarodnog značaja (M22)

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

Saopštenje sa međunarodnog naučnog skupu štampano u celini (M33)

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

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милица Царевић

Број индекса 2012/0306

Изјављујем

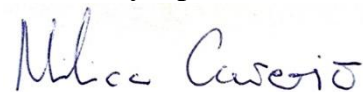
да је докторска дисертација под насловом

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

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, 28.09.2022

Потпис аутора



Прилог 2.**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског
рада**Име и презиме аутора Милица ЦаревићБрој индекса 2012/0306Студијски програм Докторске академске студије физичке хемијеНаслов рада „Наноматеријали на бази цирконијум(IV)-оксида: синтеза, карактеризација и примена у фотокатализи под дејством симулираног сунчевог зрачења“

–

Ментор др Љиљана Дамјановић-Василић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београдудр Надица Абазовић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 28.09.2022.



Прилог 3.**Изјава о коришћењу**

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

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

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

② Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)


6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 28.09.2022.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.