

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Sanita Ahmetović

**Ispitivanje uticaja dopanata Ni^{2+} , Sm^{3+} i Zr^{4+}
na strukturna, morfološka i optička svojstva
nanovlakana titan(IV)-oksida dobijenih
elektrospining metodom sa primenom u
fotokatalizi**

Doktorska disertacija

Beograd, 2025

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Sanita Ahmetović

Examination of the effects of Ni^{2+} , Sm^{3+} and Zr^{4+} dopants on the structural, morphological and optical properties of titanium(IV) oxide nanofibers obtained by electrospinning method for photocatalytic application

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025

Mentori u izradi doktorske disertacije:

dr Nikola Cyjetićanin, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju

dr Zorka Vasiljević, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu-Institut za multidisciplinarna istraživanja

Članovi komisije:

dr Ljiljana Damjanović-Vasilić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju

dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju

dr Maria Vesna Nikolić, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu-Institut za multidisciplinarna istraživanja

Datum odbrane:

Zahvalnica

Ovim putem se zahvaljujem mojim mentorima, redovnom profesoru dr Nikoli Cyjetićaninu na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu i dr Zorki Vasiljević, višem naučnom saradniku na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, na korisnim savetima u karakterizaciji uzoraka i posvećnosti u toku izrade moje doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Maria Vesni Nikolić, naučnom savetniku i šefu Odseka za nauku o materijalima, Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, na posvećenosti u naučnom istraživanju, značajnoj podršci i pregledanju doktorske disertacije. Pored toga, posebno bih se zahvalila mojim profesorima na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, profesorki dr Ljiljani Damjanović-Vasilić i profesorki dr Ivani Stojković Simatović, na korisnim savetima i pregledanju moje doktorske disertacije.

Hvala dragim kolegama koji su prepoznali moju ljubav prema nauci, omogućili da se usavršavam, učeštvujem na značajnim konferencijama, obukama i seminarima tokom svih godina i ovim putem se posebno zahvaljujem dr Dragici Stanković, direktorki Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu i mr Radmili Jovković, kolegici sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem se dr Vladimiru Rajiću i dr Mirjani Novaković, kolegama sa Instituta za nuklearne nauke "Vinča", Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu, kao i kolegi iz Silicon Austria Labs, dr Goranu Miškoviću i Tehnološkom Univerzitet u Beču, TU Wien, Technische Universität Wien na morfološkoj, strukturnoj i elementarnoj analizi uzoraka nanovlakana (skenirajućom elektronskom mikroskopijom, transmisijom elektronskom mikroskopijom, energetsko disperzivnom spektroskopijom i drugim).

Zahvaljujem se kolegi dr Nenadu B. Tadiću, docentu na Fizičkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu na analizi uzoraka nanovlakana rendgenskom difrakcionom analizom.

Zahvaljujem se dr Jugoslavu B. Krstiću, kolegi sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu, na analizi teksturalnih svojstava nanovlakana, određivanja specifične površine uzoraka i drugim metodama.

Zahvaljujem se dr Danici Bajuk Bogdanović, kolegici sa Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, kao i kolegi dr Dmytro Solonenko iz Silicon Austria Labs GmbH, High Tech Campus Villach, na analizi uzoraka metodom Ramanske spektroskopije.

Zahvaljujem se i dr Dragani Bartolić i dr Kseniji Radotić Hadži Manić, kolegicama sa Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, na karakterizaciji uzoraka nanovlakana fotoluminescentnom spektroskopijom.

Na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, rađena je sinteza svih uzoraka nanovlakana, kao i značajan deo karakterizacije primenom različitih spektroskopskih metoda (FTIC, FL, UV-Vis i UV-Vis DRS) i ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti nanovlakana. Ovim putem se zahvaljujem Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije. Zahvaljujem se i svim kolegama na omogućenoj preostaloj karakterizaciji uzoraka nanovlakana.

Hvala i kolegama koji su me na početku uveli u svet nauke o materijalima, omogućili da budem deo prvih naučnih istraživanja i projekata na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu.

Izdvojila bih jedan poseban deo iz pesme Uspavanka, mog omiljenog pesnika, Miroslava Mike Antića, koji mi je bio u mislima tokom proteklih godina:

"...I svaki put kad budeš
komadić sebe dao
i svoje snove svetu
po vetrovima slao,
ličiće jutro na tebe
više nego na druge. " M.M. Antić

Ovu disertaciju posvećujem mojim roditeljima i bratu Dejanu.
S poštovanjem,
Sanita A.

Ispitivanje uticaja dopanata Ni^{2+} , Sm^{3+} i Zr^{4+} na strukturna, morfološka i optička svojstva nanovlakana titan(IV)-oksida dobijenih elektrospining metodom sa primenom u fotokatalizi

Sažetak

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje morfoloških, strukturnih, optičkih i fotokatalitičkih svojstva TiO_2 nanovlakana dopiranih trovalentnim jonima samarijuma (Sm^{3+}), četvorovalentnim jonima cirkonijuma (Zr^{4+}), kao i dvovalentnim jonima nikla (Ni^{2+}).

U prvom delu istraživanja, uspešno su sintetisana nanovlakna na bazi titan(IV)-oksida, bez i u prisustvu dopanata Sm (0,5-5,0 mol. %), Zr (0,5-5,0 mol. %) i Ni (0,5-10,0 mol. %), optimizacijom različitih parametara tokom procesa sinteze. Za dobijanje nanovlakana korišćena je metoda elektropredenja, nakon čega je usledila kalcinacija na 500 °C, tokom 1 h.

U drugom delu istraživanja ispitana su strukturna, morfološka, optička i fotokatalitička svojstva sintetisanih čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana primenom različitih fizičko-hemijskih metoda karakterizacije. Spektri transparencije dobijeni FTIC analizom su pokazali da prisustvo odgovarajućih funkcionalnih grupa na dobijenim materijalima potiče od korišćenih prekursora, rastvarača i polimera (PVP) u procesu sinteze čistih i dopiranih uzoraka TiO_2 , pre kalcinacije. Prema rezultatima TGA-DTA analize, nije uočen dalji gubitak mase iznad temperature od 490 °C i prema tome sva dobijena TiO_2 vlakna su kalcinisana na temperaturi 500 °C tokom 1 h, kako bi se dobio čist oksid ili dopiran TiO_2 . Elementarnom analizom je utvrđeno prisustvo titana i kiseonika u sastavu čistih TiO_2 nanovlakana, dok su EDS spektri dopiranih TiO_2 nanovlakana potvrdili prisustvo samarijuma, cirkonijuma i nikla. Analizom morfologije nanovlakana, primećeno je značajno smanjenje prosečnog prečnika vlakana nakon kalcinacije na 500 °C i nastala kalcinisana nanovlakna titan(IV)-oksida opisuju se kao prava, izlomljena i nasumično orijentisana u poređenju sa prednim nekalciniranim nanovlaknima. Takođe, rezultati FESEM mikroskopije su pokazali da dodatak jona Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+} dovodi do povećanja prosečnog prečnika TiO_2 nanovlakana u odnosu na čista ili nedopirana TiO_2 nanovlakna. Dodatno, difraktogrami svih sintetisanih uzoraka TiO_2 nanovlakana su pokazali da je najdominantnija kristalna faza anatas. Sa povećanjem sadržaja samarijuma i cirkonijuma, rutilna faza se značajno smanjila u TiO_2 -Sm i TiO_2 -Zr uzorcima, dok je povećanje količine nikla (iznad 1,0% Ni) dovelo do naknadnog povećanja sadržaja rutila (10,0% Ni). Pored difraktograma, rezultati Ramanske analize su ukazali na prevenciju transformacije anatasne u rutilnu fazu sa dodatkom jona Sm^{3+} i Zr^{4+} , dok je u prisustvu veće količine jona Ni^{2+} (10,0% Ni) povećan sadržaj rutila u TiO_2 . Dodatno su ispitana optička i fotoluminescentna svojstva čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana. Prema dobijenim rezultatima, ustanovljeno je smanjenje energetske procepa kod većeg broja uzoraka, kao i intenzivna emsija u vidljivoj oblasti FL spektra. Na kraju su ispitana fotokatalitička svojstva: čistih TiO_2 , Sm-dopiranih TiO_2 , Zr-dopiranih TiO_2 i Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana za razgradnju vodenog rastvora organske boje metilensko plave (MB). Najveću fotokatalitičku efikasnost MB razgradnje su pokazali uzorci nanovlakana TiO_2 dopiranih sa 0,5% jona Sm^{3+} (97%) i TiO_2 nanovlakna dopirana sa 1,0% jona Zr^{4+} (98%), dok su uzorci sa različitim sadržajem nikla (0,5-10,0 mol. % Ni^{2+}) pokazali nižu fotokatalitičku aktivnost (do 60%) u odnosu na čista ili nedopirana TiO_2 nanovlakna, pod UV-Vis svetlošću i nakon 180 min osvetljavanja halogenom lampom (300 W, intenziteta $\sim 1000 \text{ W m}^{-2}$). Značajni rezultati koji su proizašli iz ovog istraživanja mogu biti temelj za dalja ispitivanja, pri čemu dobijeni TiO_2 materijali mogu imati potencijalnu primenu u fotokatalizi, otvarajući mogućnost za širu primenu u tretmanu otpadnih voda i razgradnju drugih zagađivača.

Ključne reči: Nanovlakna TiO_2 , elektrospining, fotokataliza

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija-hemijska termodinamika, materijali

Examination the effects of Ni^{2+} , Sm^{3+} и Zr^{4+} dopants on the structural, morphological and optical properties of titanium(IV) oxide nanofibers obtained by electrospinning method for photocatalytic application

Abstract

The subject of this doctoral dissertation research is examination of the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of TiO_2 nanofibers doped with trivalent ions of samarium (Sm^{3+}), four-valent zirconium ions (Zr^{4+}) and two-valent nickel ions (Ni^{2+}).

In the first part of research, nanofibers based on titanium(IV) oxide without and in the presence of Sm (0.5-5.0 mol. %), Zr (0.5-5.0 mol. %) and Ni (0.5-10.0 mol. %) dopants were successfully synthesized optimizing different parameters during the synthesis process. The electrospinning method was used to obtain nanofibers, followed by calcination at 500 °C for 1 h.

In the second part of research, the structural, morphological, optical and photocatalytic properties of pure and doped TiO_2 nanofibers were examined, using different physicochemical characterization methods. The transmitted spectra obtained by FTIR analysis showed that the presence of appropriate functional groups of obtained materials originated from the used precursors, solvent and polymer (PVP) during the synthesis process of pure and doped TiO_2 samples, before calcination. According to TGA-DTA analysis, there was no further mass loss above the temperature of 490 °C and therefore all obtained TiO_2 fibers were calcined at a temperature of 500 °C for 1 hour in order to obtain a pure oxide or doped TiO_2 . Elemental analysis established the presence of titanium and oxygen in the composition of pure TiO_2 nanofibers, while the EDS spectra of doped TiO_2 nanofibers confirmed the presence of samarium, zirconium and nickel. By analyzing the morphology of the nanofibers, it was noticed that the fiber diameter decreased significantly after calcination at 500 °C and the obtained calcined titanium(IV) oxide nanofibers were described as straight, broken and randomly oriented compared to non-calcined as-spun nanofibers. Also, the results of FESEM microscopy have shown that addition of Sm^{3+} , Zr^{4+} and Ni^{2+} ions led to an increase in the average diameter of TiO_2 nanofibers compared to pure or undoped TiO_2 nanofibers. Additionally, diffractograms of all synthesized TiO_2 nanofibers have shown that the most dominant crystal phase is anatase. With an increase in the content of samarium or zirconium, the rutile phase was significantly reduced in the TiO_2 -Sm and TiO_2 -Zr spectra, while an increase of nickel amount (above 1.0% Ni) led to subsequent increase the rutile content (10.0% Ni). Besides diffractograms, the results from Raman analysis indicated the prevention of anatase to rutile phase transformation by addition of Sm^{3+} and Zr^{4+} ions, while addition of a higher amount of Ni^{2+} ions (10.0% Ni) increased the content of rutile phase into TiO_2 . In addition, the optical and photoluminescent properties of pure and doped TiO_2 nanofibers were examined. According to the obtained results, a reduction in the energy gap was established in a large number of samples, as well as intense emission in the visible part of the FL spectrum. Finally, the photocatalytic properties of the different samples were examined: pure TiO_2 , Sm-doped TiO_2 , Zr-doped and Ni-doped TiO_2 nanofibers for methylene blue (MB) degradation. The highest photocatalytic activities for MB degradation were shown by nanofibers TiO_2 doped with 0.5% of Sm^{3+} ions (97%) and TiO_2 doped with 1.0% of Zr^{4+} ions (98%), while the samples with different nickel contents (0.5-10.0 mol. % of Ni) shown lower photocatalytic activity (up to 60%) compared to pure TiO_2 nanofibers, under UV-Visible light and after 180 min of irradiation with halogen lamp (300 W, intensity of $\sim 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$). Significant results from this investigation could be the basis for further research, whereby the obtained TiO_2 materials could have a potential application in photocatalysis, opening the possibility for further application, in wastewater treatment and a degradation of other pollutants.

Keywords: Nanofibers TiO_2 , electrospinning, photocatalysis

Scientific field: Physical chemistry

Narrow scientific field: Physical chemistry-chemical thermodynamics, materials

KORIŠĆENE SKRAĆENICE I OZNAKE

AFM	Mikroskopija atomskih sila	Atomic force microscopy
ALD	Atomsko taloženje slojeva	Atomic layer deposition
AOPs	Napredni oksidacioni procesi	Advanced oxidation processes
BET	Brunauer-Emmett-Teller	Brunauer-Emmett-Teller
CB	Provodna zona	Conduction band
CVD	Hemijsko taloženje pare	Chemical vapor deposition
DRS	Difuzna refleksiona spektroskopija	Diffuse reflectance spectroscopy
DSC	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	Differential scanning calorimetry
DSSCs	Solarna ćelija osetljiva na boju	Dye-sensitized solar cell
DTA	Diferencijalna termička analiza	Differential thermal analysis
EDS	Energetska disperziona spektroskopija	Energy dispersive spectroscopy
EELS	Elektronska spektroskopija sa gubitkom energije	Electron energy loss spectroscopy
FTIC	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	Fourier transform infrared spectroscopy
GQDs	Kvantne tačke grafena	Graphene quantum dots
IQDs	Neorganske kvantne tačke	Inorganic quantum dots
MB	Metilensko plavo	Methylene blue
PCL	Polikaprolakton	Polycaprolactone
PCZ	Tačka nultog naelektrisanja	Point of zero charge
Pdots	Polimerne tačke	Polymer dots
PGA	Poli(glikolna kiselina)	Poly(glycolic acid)
FL	Fotoluminescentna spektroskopija	Photoluminescence spectroscopy
PLA	Poli(mlečna kiselina)	Poly(lactic acid)
PLGA	Poli (mlečna-ko-glikolna kiselina)	Poly(lactic-co-glycolic) acid
PMMA	Poli(metil metakrilat)	Poly(methyl methacrylate)
PS	Polistiren	Polystyrene
PU	Poliuretan	Polyurethane
PVA	Polivinil alkohol	Polyvinyl alcohol
PVC	Poli(vinil hlorid)	Poly(vinyl chloride)
PVDF	Poli(viniliden fluorid)	Poly(vinylidene fluoride)
PVP	Polivinilpirolidon	Polyvinylpyrrolidone
RE	Retke zemlje	Rare Earths
ROS	Reaktivne kiseonične vrste	Reactive oxygen species
RS	Ramanska spektroskopija	Raman spectroscopy
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija	Scanning electron microscopy
STEM	Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija	Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija	Transmission electron microscopy
TGA	Termogravimetrijska analiza	Thermogravimetric analysis
TTIP	Titan izopropoksid	Titanium isopropoxide
UV-Vis	Ultraljubičasta-Vidljiva (svetlost)	Ultraviolet-Visible (light)
VB	Valentna zona	Valence band
Qdots	Kvantne tačke	Quantum dots
XPS	Fotoelektronska spektroskopija X-zracima	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Rendgenska difrakciona analiza	X-ray diffraction analysis

$^1\text{O}_2$	Singletni kiseonik	Singlet oxygen
$\text{O}_2^{\bullet-}$	Superoksidni anjonski radikal	The superoxide anion radical
OH^-	Hidroksilni jon	Hydroxide ion
$\text{OH}^\bullet$	Hidroksil radikal	Hydroxyl radical
OD	Nultodimenzionalni	Zero-dimensional
1D	Jednodimenzionalni	One-dimensional
2D	Dvodimenzionalni	Two-dimensional
3D	Trodimenzionalni	Three-dimensional
C_0	Koncentracija u trenutku $t=0$ min	Concentration at moment $t=0$ min
E_g	Energetski procep	The band gap energy
e^-	Elektron	Electron
h^+	Šupljina	Hole
$h\nu$	Energija fotona	Photon energy
S_{BET}	Specifična površina (BET metoda)	The specific surface area (BET Method)
V_{mic}	Zapremina mikropora	Micropore volume
V_{mes}	Zapremina mezopora	Mesopore volume
V_{tot}	Ukupna zapremina pora	Total pore volume
η	Efikasnost razgradnje	Degradation efficiency
λ	Talasna dužina	Wavelength
t	Vreme	Time
k	Konstanta brzine	The rate constant

Sadržaj

1. Uvodni deo	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Organski zagađivači i izvori otpadnih voda.....	3
2.1.1. Metode prečišćavanja otpadnih voda	4
2.2. Značaj poluprovodnika u fotokatalizi	6
2.2.1. Značaj titan(IV)-oksida (TiO_2) u fotokatalizi.....	6
2.2.2. Mehanizam procesa fotokatalize u prisustvu TiO_2	10
2.3. Faktori koji utiču na proces fotokatalitičke razgradnje polutanata	11
2.4. Karakteristična svojstva i primena TiO_2	13
2.4.1. Istorijski ostvrt, zastupljenost i različite strukture TiO_2	13
2.4.2. Kristalne strukture TiO_2	14
2.5. Primena i klasifikacija nanomaterijala.....	18
2.6. Sinteza nanomaterijala	20
2.7. Značaj nanovlakana i njihova primena	21
2.8. Metoda elektrospredenja za dobijanje nanovlakana	22
2.8.1. Faktori koji utiču na sintezu nanovlakana	23
3. Predmet i cilj istraživanja	26
4. Eksperimentalni deo	27
4.1. Korišćeni materijali u sintezi nanovlakana	27
4.2. Sinteza nanovlakana.....	27
4.3. Primijenjene metode u karakterizaciji sintetisanih nanovlakana	28
4.4. Opis fotokatalitičkih eksperimenata	30
5. Rezultati i diskusija.....	31
5.1. Karakterizacija TiO_2 nanovlakana dopiranih jonima Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+}	31
5.1.1. Termijska analiza predenih nanovlakana	31
5.1.2. Analiza nanovlakana metodom infracrvene spektroskopije.....	35
5.1.3. Ispitivanje kalciniranih nanovlakana metodom rendgenske difrakcije na prahu	37
5.1.4. Analiza kalciniranih nanovlakana metodom Ramanske spektroskopije	41
5.1.5. Analiza predenih nanovlakana skenirajućom elektronskom mikroskopijom.....	44
5.1.6. Morfološka, strukturna, teksturalna i elementarna analiza kalciniranih nanovlakana ...	48
5.1.7. Ispitivanje optičkih svojstava kalciniranih nanovlakana.....	59
5.1.8. Ispitivanje fotoluminescentnih svojstava kalciniranih nanovlakana	63
5.1.9. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstva kalciniranih nanovlakana	67
6. Zaključak	78
7. Literatura.....	80
Biografija autora	97
Naučni radovi i saopštenja proistekli iz doktorske disertacije	97
Obrasci	99

1. Uvodni deo

Usled značajnog porasta populacije na planeti Zemlji, kao i razvoja i napretka industrije širom sveta, raste i potreba za podizanjem svesti o zaštiti životne sredine i očuvanju kvaliteta vodenog ekosistema. Zahvaljujući vodi funkcionišu svi oblici života na Zemlji, a jedan od glavnih izazova je dostupnost čiste vode.¹ Naime, organski zagađivači kao što su boje i fenolna jedinjenja doveli su do zagađenja životne sredine, posebno do zagađenja vode, a koriste se u mnogim industrijama, poput tekstilne, kozmetičke, farmaceutske, u industriji boja, kože, papira i drugim.² Takođe, organski zagađivači su poznati i po svojoj postojanosti u životnoj sredini, a pored vodene sredine, mogu imati i uticaj na zdravlje ljudi.³ Procenjuje se da oko 15% boja koje se koriste u industriji, nakon proizvodnje i obrade se na kraju ispušta u životnu sredinu, pri čemu neke od njih mogu biti potencijalno toksične, kancerogene, mutagene ili teratogene.^{3,4} Jedna od veoma rasprostranjenih organskih boja jeste metilensko plavo (MB, eng. *Methylene blue*), koja se koristi u tekstilnoj industriji, za bojenje vune, svile i pamuka, u proizvodnji papira, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, poljoprivredi, kozmetici i boji za kosu.^{4,5} Zabeleženo je da se upotrebom ove katjonske boje proizvode potencijalno kancerogeni aromatični amini kao što su benzidin i metilen.⁶ Pored toga, otkriveno je da prisustvo MB boje spečava sintezu hlorofila i posledično smanjuje razvoj mikroalgi i brzinu fotosinteze.⁶ Prema tome, tretman otpadnih voda je od suštinskog značaja kad je reč o zaštiti životne sredine i različite tehnike su primenjene kako bi se eliminisale boje iz otpadnih voda, poput adsorpcije, koagulacije, sedimentacije, fotokatalitičkog razlaganja, hemijske oksidacije i drugih.⁷

Veliku pažnju privlači fotokatalitičko razlaganje kao postupak sa velikim potencijalom za sprečavanje zagađenja bojama, dok anatas kristalna modifikacija TiO₂ predstavlja poželjan poluprovodnički materijal za fotokatalitički proces zbog svoje niske cene, visoke fotoosetljivosti, stabilnosti i netoksičnosti.⁷ Pored toga, dopiranjem je moguće ostvariti veći kapacitet apsorpcije svetlosti TiO₂, modifikovati njegov energetski procep (eng. *band gap energy*) odnosno smanjiti sa 3,2 eV na čak 1,3 eV ili opciono, u zavisnosti od tipa metala, odnosno nemetala i na taj način proširiti njegovu upotrebu ka vidljivoj svetlosti (koja čini oko 45% Sunčeve energije).⁷⁻⁹ U jednom od istraživanja A.S.M. Nur-a i saradnika je pomenuto da se dodatkom različitih dopanata (metala, nemetala, metala/nemetala, nemetala/nemetala i metala/nemetala) može ostvariti modifikacija morfoloških, optičkih i električnih svojstva TiO₂ čestica i na taj način poboljšati njegova fotokatalitička aktivnost pri izlaganju vidljivoj svetlosti.⁷ U tom pogledu, jedan deo istraživanja u okviru ove disertacije je posvećen ispitivanju nanovlakana TiO₂, pretežno sačinjenih od anatas faze i dopiranih različitim količinama jona (Sm³⁺, Ni²⁺ i Zr⁴⁺) pojedinačno u ulozi fotokatalizatora za razgradnju MB.

Kada je reč o nanovlaknima, poslednjih godina raste interesovanje za upotrebu specijalno dizajniranih elektropredenih nanovlakana i njihovu primenu u prečišćavanju otpadnih voda.¹⁰ U tom pogledu, metoda elektropredenja (eng. *electrospinning*) predstavlja jeftinu i veoma efikasnu metodu za pripremu vlakana, pomoću koje se može ostvariti prečnik na nanometarskoj i mikrometarskoj skali.¹¹ Ovako dobijena vlakna imaju veliku specifičnu površinu i poroznost, a pri tome i široku primenu (kao što je upotreba TiO₂ nanovlakana u fotokatalizi, proizvodnji vodonika, itd.).¹¹ Jedan od primera uspešno sintetisanih nanovlakana metodom elektropredenja predstavljaju nanovlakna TiO₂ dopirana Ag u radu W.-J. Chen-a i njegovih saradnika, a koja su pokazala značajno poboljšanje fotokatalitičke razgradnje boje MB u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna, pod dejstvom ultraljubičaste i vidljive svetlosti.¹² Pored toga, u radu M. Aqeel-a i njegovih saradnika se navodi da dopiranje TiO₂ sa metalima poput Zr, Cr, Ag, Pd, Au, Pt doprinosi poboljšanju njegove fotoaktivnosti u prisustvu vidljive svetlosti.⁹ Ustanovljeno je i da Zr ima značajnu ulogu u poboljšanju stabilnosti anatasne faze, zatim u povećanju površine i smanjenju centara rekombinacije elektrona i šupljina, kao i povećanju apsorpcionog praga prema vidljivom delu spektra.⁹ U radu J.Song-a i saradnika, tehnikom elektropredenja proizvedene su i meke Zr-dopirane TiO₂ (TZ) nanofibrozne membrane sastavljene od dobro međusobno povezanih nanovlakana sa velikom specifičnom površinom (određene BET metodom), malom veličinom zrna i veličinom pora, koje su pokazale bolje fotokatalitičke

performanse u razgradnji MB u odnosu na komercijalni katalizator (P25).¹³ Osim toga, postoji veliko interesovanje za primenu jona prelaznih metala, poput Ni i Co u razvoju TiO₂ materijala za fotokatalitičku razgradnju organskih polutanata.¹⁴ U tom pogledu, katjoni prelaznih metala predstavljaju i dopante i katalizatore u fotokatalitičkim reakcijama, pri čemu prelazni metali mogu služiti kao isplativija opcija (alternativa) u odnosu na skupe plemenite metale.¹⁴ Kada je reč o TiO₂ nanovlaknima dopiranim Ni, iz literature je poznato da je brzina rekombinacije fotoindukovanih elektrona i šupljina u prisustvu ovog materijala mala, a životni vek elektrona duži u odnosu na nedopirana nanovlakna.¹⁵ Pored toga, u radu C. Armita i saradnika je ustanovljeno da energetski procep (direktni i indirektni) opada sa povećanjem koncentracije Ni kao dopanta, a primećeno je i značajno smanjenje intenziteta u fotoluminescentnim spektrima (FL), što ukazuje i na manju brzinu rekombinacije u prisustvu ovog dopanta.¹⁵ Ako se osvrnemo na elemente retkih zemalja, rezultati koji su dobijeni u radu V.A. Dinkar-a i njegovih saradnika ukazuju na povećanu efikasnost fotorazgradnje svih nanokristalnih materijala dopiranih Sm, pri čemu uzorak TiO₂ dopiran sa 1 mol. % Sm pokazuje najveću aktivnost, tokom 2 h ozračivanja vidljivom svetlošću.¹⁶ Odlike ovog fotokatalizatora jesu mala veličina zrna, velika specifična površina, crveni pomeraj i povećana apsorpcija u vidljivoj svetlosti.¹⁶ Pored toga, u radu Q. Xiao i njegovih saradnika, ustanovljeno je da dopiranje jonima Sm³⁺ značajno doprinosi poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ u razgradnji MB pri dejstvu vidljive svetlosti, posebno uzorak 0,5%Sm³⁺-dopiran TiO₂ nanokristal (kalcinisan na 600 °C) i može se smatrati da je 0,5 mol. % Sm³⁺ najpogodniji sadržaj sa kojim se može efikasno inhibirati rekombinacija fotoindukovanih elektrona i šupljina i tako ostvariti najveća fotokatalitička aktivnost.¹⁷ Pored ovih primera, u teorijskom delu, u **poglavlju 2**, biće predstavljeni primeri različitih istraživanja o modifikaciji TiO₂ materijala, uticaju različitih dopanata poput prelaznih metala i elemenata retkih zemalja. Takođe, biće obuhvaćeni i najznačajniji procesi u prečišćavanju otpadnih voda, uključujući fotokatalitičko razlaganje zagađujućih supstanci, mehanizam procesa fotokatalize upotrebom poluprovodničkog materijala, TiO₂, kao i istorijski osvrt, zastupljenost i karakteristična svojstva TiO₂ i njegovih najznačajnijih kristalnih struktura. Poslednji deo ovog poglavlja, obuhvata podelu i sintezu nanomaterijala, karakteristična svojstva nanovlakana i postupak dobijanja nanovlakana metodom elektropredenja. Predmet i cilj istraživanja predstavljeni su u **poglavlju 3**, dok je eksperimentalni deo dat u **poglavlju 4**. Rezultati ispitivanja uticaja jona Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺ na svojstva TiO₂ nanovlakana predstavljeni su u **poglavlju 5**, primenom različitih metoda karakterizacije. Zaključak ovog istraživanja je opisan u **poglavlju 6**, a korišćena literatura u **poglavlju 7**.

2. Teorijski deo

2.1. Organski zagađivači i izvori otpadnih voda

Zagađenje vode postaje veoma važan ekološki problem, pri čemu ispuštanje tekstilnih otpadnih voda bez adekvatnog tretmana može imati štetne efekte na vodene ekosisteme.¹⁸ U toku različitih procesa u tekstilnoj industriji, troši se velika količina vode i koristi se veliki broj visoko toksičnih hemikalija, pri čemu se tekstilne boje ne vezuju čvrsto za tkaninu, već se ispuštaju kao efluenti zajedno sa otpadnim vodama u vodeno okruženje (reke, jezera, potoci, bare) bez prethodnog tretmana, što može stvoriti ozbiljan ekotoksikološki uticaj na žive organizme.^{6,18-20} Ustanovljeno je da ovako nastale tekstilne otpadne vode sadrže veliki broj toksičnih boja, kao i teške metale poput žive, olova, hroma, kadmijuma, arsena.⁶ Prema tome, mnogi vodeni organizmi su na meti efluenta iz tekstilne industrije, što utiče na njihov razvoj, ponašanje i dovodi do oksidativnog stresa. Pored toga, ljudi takođe mogu biti izloženi uticajima tekstilnih boja, i to putem lanca ishrane i kontaminirane vode za piće.^{6,20} Korišćenje vode koja je kontaminirana bojama može dovesti do štetnih efekata na ljudsko zdravlje, odnosno može izazvati oštećenje bubrega, jetre, mozga, poremećaja centralnog nervnog sistema.³

Organske boje predstavljaju složena jedinjenja, koja se mogu naći u različitim materijalima, tkaninama i trenutno je ustanovljena upotreba više od 100.000 različitih vrsta boja, sa godišnjom proizvodnjom koja prelazi $7 \cdot 10^5$ tona.^{3,6,21} Boje predstavljaju nezasićena organska jedinjenja koja se uglavnom dele prema poreklu, strukturi i primeni, a široko se upotrebljavaju sintetičke boje, kao što su azo boje, kisele, bazne, mordant, disperzne, sumoporne, direktne, reaktivne.^{6,21} Jedan od primera često korišćenih tekstilnih boja jeste metilensko plava (MB), koja je pripada grupi baznih boja, a pored nje se u tekstilnoj industriji upotrebljavaju i druge boje kao što su rodamin B (eng. *Rhodamine B*), kongo crvena (eng. *Congo red*), metil oranž (eng. *Methyl orange*), i reaktivna crna-5 (eng. *Reactive Black-5*), koje su klasifikovane na anjonske, neutralne i katjonske.^{4,6}

MB boja predstavlja sintetičko, heterociklično aromatično i katjonsko jedinjenje, hemijske formule $C_{16}H_{18}N_3SCl$, koje je ekološki postojano, toksično, kancerogeno i može izazvati različite zdravstvene probleme prilikom dugotrajnog izlaganja (mučninu, povraćanje, anemiju, rak, iritaciju oka, itd.).^{4,6} U jednom od istraživanja, u kojem je ispitivana toksičnost MB na mikroalgama *Spirulina platensis* i *Chlorella vulgaris*, koje su bile izložene različitim dozama ove boje, došlo je do smanjenja specifične brzine rasta mikroalgi, kao i sadržaja proteina i pigmenta (hlorofila) sa povećanjem koncentracije ove boje.⁶ Kao ekonomski i ekološki korisna vrsta, mikroalge igraju važnu ulogu za vodene ekosisteme, dok prisustvom boja u vodi može se blokirati prodor sunčeve svetlosti, sprečiti fotohemijske aktivnosti, kao i rast vodenih životinja.⁶ S obzirom da su alge podložnije zagađivačima u odnosu na druge vodene vrste, one su i odličan pokazatelj prisutnog zagađenja (u toksikološkim istraživanjima). Pored toga što dolazi do sprečavanja rasta mikroalgi usled kontaminacije bojama, remeti se i prenos hranljivih materija u vodenim ekosistemima.⁶ Pored boja, u otpadnim vodama prisutni su i drugi važni organski kontaminanti, kao što su huminske supstance, fenolna jedinjenja, nafta, farmaceutski proizvodi, pesticidi, surfaktanti.²²

Značajna količina otpadnih voda koja se uglavnom ispušta u kopnene i vodene sisteme, nastaje od različitih industrijskih sektora.²² A štetne efekte na zdravlje ljudi, kao i drugih ekosistema mogu stvoriti i veoma male količine vodenih efluenta.²⁴ Prema tome, industrijsko ispuštanje otpadnih voda zahteva odgovarajuća postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, što je od važnosti za upravljanje otpadnim vodama.²⁴ Kada je reč o vodi za piće, površinske i podzemne vode su primarni izvori koji služe za snabdevanje domaćinstava pijaćom vodom.²³ S obzirom da su podzemne i površinske vode u kontaktu, tako će i kontaminacija jednih uticati na druge.²³ Pored različitih pristupa za efikasno prečišćavanje otpadnih voda, metode koje su jeftinije i oduzimaju manje vremena poželjne su u rešavanju ovog problema i glavno su sredstvo za pristup bezbednoj vodi.²⁴ Važno je istaći da efluenti sadrže i veliku količinu biljnih hranljivih materija.²² A upotreba prečišćene otpadne vode u poljoprivredne svrhe doprinosi zdravlju ljudi, životnoj sredini i privredi, a predstavlja i značajnu alternativu posebno za regione koje se suočavaju sa nedostatkom vode i rastućom urbanom

populacijom.²⁵ Osim toga, najveća prednost pri korišćenju otpadnih voda u poljoprivredne svrhe odnosi se na smanjenje pritiska na izvore slatke vode.²⁵

Da bi se postigao efikasniji i rasprostranjeniji tretman otpadnih voda, koji doprinosi i poboljšanju kvaliteta površinskih voda, preduzete su brojne inicijative širom sveta. Ovi naponi su doprineli boljem razumevanju uticaja na životnu sredinu, izazvanih ispuštanjem otpadnih voda, a pored toga, povećano je i znanje o štetnim dugoročnim efektima usled ispuštanja nekih specifičnih sastojaka koji se nalaze u otpadnim vodama.²⁶

2.1.1. Metode prečišćavanja otpadnih voda

Korišćene tradicionalne metode za remedijaciju otpadnih voda sastoje se od uklanjanja metala filtracijom, flokulacijom, adsorpcijom na aktivnom uglju i jonoizmenjivačkim smolama. U periodu od oko 1900-tih do ranih 1970-tih godina, fokus je bio ka uklanjanju suspendovanog i plutajućeg materijala iz otpadnih voda, tretmanu biorazgradivih organskih materija i eliminaciji patogenih mikroorganizama, a nakon tog perioda, nastavljeno je sa aktivnostima usmerenim ka poboljšanju kvaliteta vode, ali su ciljevi bili više usmereni ka definisanju i uklanjanju toksičnih jedinjenja i jedinjenja u tragovima, koja mogu imati dugoročne štetne zdravstvene efekte i štetne uticaje na životnu sredinu.²⁶

U **Tabeli 1** je predstavljeno nekoliko konvencionalnih metoda korišćenih u tretmanu otpadnih voda kao što su biološki metod, hemijsko taloženje i membranska filtracija, zajedno sa njihovim prednostima i nedostacima.²⁷ Odabir odgovarajuće tehnike za tretman otpadnih voda pre svega zavisi od niza faktora, kao što su na primer: vrsta otpada, koncentracija otpada, potreban nivo čišćenja, heterogenost efluenta, ali i ekonomski faktori.²⁶

Tretman prečišćavanja otpadnih voda može biti podeljen u nekoliko procesa (primarni, sekundarni i terciarni), koji mogu da se biraju i kombinuju.²⁸ Primarni tretman uključuje fizičko-hemijski postupak prečišćavanja, pomoću kojeg se čvrste materije i masti fizički odvajaju od otpadnih voda, dok se sekundarni tretman uglavnom postiže biološkim procesima.^{1,28} Kod terciarnog tretmana se odstranjuje većina zagađivača, a cilj je da se poveća čistoća vode, pri čemu se otpadna voda se pretvara u vodu bezbednog kvaliteta, pogodnu za dalju upotrebu.²⁸

S obzirom da se putem terciarnog procesa može dobiti voda koja zadovoljava visoke sigurnosne standarde (koja se dalje može koristiti za ljudsku upotrebu, u industriji, medicini, itd.), organske otpadne vode se često tretiraju procesom hemijske oksidacije, a generalno, kao glavna prednost ove metode je oksidacija organskih zagađivača u ugljen-dioksid (CO_2).²⁸ Ovim putem se mogu efikasno ukloniti boje, amonijak, fenoli, ugljovodonici i drugi organski zagađivači.²⁸ Kod hemijske oksidacije koristi se ozon (O_3), hlor, vodonik-peroksid (H_2O_2), Fentonov reagens (rastvor H_2O_2 sa gvožđem kao katalizatorom), hlor dioksid (ClO_2) i druge supstance koje imaju sposobnost da oksiduju zagađivače i razgrade organske molekule.²⁸ Kod terciarnog tretmana, tretirana voda se dezinfikuje, a proces hlorigenisanja i dejstva UV zračenja se najčešće koriste u dezinfekciji.¹ Pored pojedinačnih oksidacionih procesa, mogu se kombinovati i primeniti istovremeno nekoliko oksidacionih procesa, koji nose naziv napredna oksidacija.²⁸

Napredni oksidacioni procesi (AOPs, eng. *Advanced oxidation processes*) su veoma efikasne metode kojima se ubrzava proces oksidacije i predstavljaju moćno rešenje za uklanjanje organskih zagađivača iz industrijskih otpadnih voda.²⁹ Različiti napredni procesi oksidacije se koriste za uklanjanje organskih zagađivača, kao što su fotokataliza, sonoliza, ozonizacija, elektrohemija, foto-Fenton; pregled razvoja i primena ovih procesa dat je u radu *O.F.S. Khasawneh* i *P. Palaniandy*.³ Sa fotokatalizom je moguće ostvariti značajnu uštedu energije (**Tabela 1**).²⁷ Pored toga, razgradnja organskih boja u prisustvu poluprovodničkih fotokatalitičkih materijala predstavlja obećavajuću strategiju za prečišćavanje otpadnih voda.³⁰

Procesi koji se zasnivaju na AOPs tehnologiji razgrađuju zagađujuće supstance putem oksidativnog razlaganja koje iniciraju moćne oksidujuće vrste kao što su hidroksilni radikali ($\text{OH}^\bullet$).^{31,32} Hidroksilni radikal je oksidant koji zbog svoje visoke reaktivnosti i visokog standardnog

potencijala može efikasno da oksiduje bilo koji organski zagađivač adsorbovan na površini katalizatora formirajući vodu, ugljen-dioksid i jednostavne mineralne kiseline.^{3,31}

Tabela 1. Prednosti i nedostaci korišćenih metoda u tretmanu organskih zagađivača.^{1,27}

Naziv metode	Prednosti	Nedostaci
Biološki tretman	Jednostavna, isplativa, ekološki prihvatljiva metoda, sa kojom se ostvaruje odlično smanjenje mirisa i boje, visoka propusnost; upotreba mikroorganizama sa visokom sposobnošću biorazgradnje.	Nedovoljno sposobna da ukloni visok nivo koncentracije organskog otpada; spor proces, koji je teško kontrolisati; niska biorazgradivost nekih vrsta organskih materija poput boja; ne umanjuje vrednosti hemijske potrebe za kiseonikom; moguće nakupljanje mulja i stvaranje pene.
Hemijsko taloženje	Tehnoški jednostavan proces; niska potrošnja energije; isplativ i efikasan proces; komercijalno dostupan širok spektar hemikalija; efikasno uklanjanje ukupnog organskog ugljenika i apsorbujućeg organskog halogena, posebno u industriji celuloze i papira; veoma efikasan za uklanjanje metala i fluorida.	Velika potrošnja hemikalija (tj. kreč, oksidanti, H ₂ S, ...); nije efikasan u uklanjanju metalnih jona pri niskoj koncentraciji; potrebno je praćenje pH vrednosti; neophodan je dodatak hemikalija za višekratnu upotrebu (koagulansi, pomoćne hemikalije, flokulanti); visoka proizvodnja mulja, problemi sa rukovanjem i odlaganjem (upravljanje, tretman, toroškovi).
Membranska filtracija	Efikasna i brza metoda, ekološki prihvatljiva, netoksična i nekorozivna metoda, bezbedna za biljke i životinje; potreban je mali prostor; nisu potrebne hemikalije; niska proizvodnja čvrstog otpada; uklanja sve vrste boja, soli i mineralnih derivata.	Relativno visoki troškovi održavanja i rada; uglavnom previsoki troškovi investicije za male i srednje industrije; visoki energetska zahtevi; fluks permeata i produktivnost su smanjeni zbog zagađivanja membrane.
Fotokataliza	Jednostavna procedura, ekološki prihvatljiva; izuzetna osetljivost; niska cena procesa, velika ušteda energije; jednostavno podešavanje punjenja katalizatora.	Efikasnost razgradnje se smanjuje zbog viška zagađivača; materijali se teško obnavljaju i regenerišu; potencijalni gubici fotokatalizatora pri dugotrajnom radu.

Naime, svi procesi koji su obuhvaćeni AOPs tehnologijom, prema Y. Mokhbi-u i saradnicima, podeljeni su na homogene i heterogene, a sastoje se od sledećih procesa: hemijske oksidacije ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), fotokatalitičkih procesa ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV) ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i TiO_2/UV), zatim sonohemijskih i elektrohemijjskih oksidacionih procesa.³¹ Među AOPs procesima, fotokataliza je često korišćen proces u razgradnji organskih zagađivača, dok oksidi prelaznih metala (npr. TiO_2 , ZnO) predstavljaju najčešće korišćene poluprovodničke materijale u ulozi fotokatalizatora.^{32,33} Pored toga, jednostavnost, ekonomičnost i ekološki pristup su samo neke od značajnih karakteristika fotokatalitičkog procesa, sa kojim se može razložiti veliki broj organskih zagađujućih supstanci (ili polutanata).³² Proces fotokatalitičkog razlaganja zagađujućih supstanci se zasniva reakciji organskih zagađivača i moćnih oksidacionih i redukcionih vrsta (elektrona, e^- i šupljina, h^+), koji su nastali pod dejstvom ultraljubičaste ili vidljive svetlosti na površini fotokatalizatora.³² Pored toga, veliku primenu kao fotokatalizatori imaju materijali nanometarskih dimenzija (nanomaterijali), koji su se zahvaljujući svojim značajnim osobinama (visoka aktivnost, fleksibilnost, velika specifična površina) pokazali pogodni u tretmanu otpadnih voda.^{1,33}

2.2. Značaj poluprovodnika u fotokatalizi

Poluprovodnički materijali su primenjeni u mnogim fotokatalitičkim reakcijama kao što su razlaganje vode, sinteza amonijaka i redukcija ugljen-dioksida.³⁴ Najefikasniji poluprovodnički materijali koji se koriste u fotokatalitičkim reakcijama jesu oksidi d^0 ili d^{10} elemenata kao što su Ti, V, Zr, Ga, Ge, itd. Provodna zona ovih metalnih oksida obično se sastoji od d orbitala (za d^0 elemente) ili sp orbitala (za d^{10} elemente), dok valentna zona potiče od $2p$ orbitala atoma kiseonika. Kod metalnih nitrida ili sulfida, valentnu zonu obezbeđuju $2p$ orbitale iz azota ili $3p$ orbitale iz atoma sumpora. U nekim specifičnim primerima, valentna zona takođe može biti obezbeđena sa $3d$ orbitalama bakra (Cu), $4d$ orbitalama srebra (Ag), $6s$ orbitalama olova (Pb), ili bizmuta (Bi), ili $5s$ orbitalama kalaja (Sn).³⁴

Neki od najčešće korišćenih poluprovodničkih materijala u tretmanu otpadnih voda zagađenih bojama, predstavljaju TiO_2 , V_2O_5 , CdS , ZnS , WO_3 , Fe_2O_3 i ZnO , a mnogi od navedenih poluprovodnika pokazuju nedostatke u poređenju sa fotokatalizatorom TiO_2 .⁷ Na primer, ZnO je nestabilan u vodenom medijumu, WO_3 je manje fotoaktivan, dok CdS , ZnS i Fe_2O_3 podležu fotoanodnoj koroziji.⁷ Kada se poluprovodnički materijal izloži izvoru svetlosti, počinje da se odigrava fotokatalitička reakcija prema **jednačini (1)**, što dalje dovodi do razlaganja organskih zagađujućih supstanci ili polutanata:



gde $h\nu$ predstavlja energiju fotona, e^- je elektron i h^+ je šupljina.^{3,35}

Nakon niza reakcija, kao krajni produkti razgradnje mogu da nastanu voda i ugljen-dioksid, prema **jednačini (2)**.^{3,35}



Poluprovodnički metalni oksid TiO_2 , postao je predmet mnogih istraživanja i široko se koristi kao fotokatalizator, pokazujući visoku efikasnost u različitim fotokatalitičkim reakcijama, kao i visoku hemijsku i fotohemijjsku stabilnost, pri čemu je anatas posebno poželjna kristalna struktura TiO_2 kada je reč o fotokatalitičkoj primeni,^{7,32} o kojoj će biti više reči u daljem tekstu.

2.2.1. Značaj titan(IV)-oksida (TiO_2) u fotokatalizi

Važna otkrića na polju fotokatalitičke primene TiO_2 se pojavljuju od 1960-tih godina, kada su mnoge istraživačke grupe proučavale foto-indukovane fenomene koji se javljaju kod poluprovodničkih čvrstih materijala kao što su TiO_2 i ZnO pod dejstvom UV zračenja. Tada je ustanovljeno da se neki molekuli poput kiseonika (O_2) i vode (H_2O) adsorbuju ili desorbuju sa čvrstih površina poluprovodnika pod dejstvom UV zračenja i to u zavisnosti od odgovarajućih površinskih

karakteristika.³⁷ Jedan od možda prvih članaka koji govori o fotokatalitičkoj aktivnosti TiO₂, objavili su S. Kato i F. Masuo (1964. godine u časopisu *Kogyo Kagaku Zasshi*), za reakciju oksidacije tetralina u tečnoj fazi pod UV zračenjem.³⁷ Kasnije su mnogi drugi istraživači kao što su Steinbach, Teichner, Tanaka, Yoneiama, sprovodili istraživanja o različitim reakcijama u gasnoj fazi, koristeći poluprovodnik TiO₂ kao katalizator pod dejstvom ultraljubičastog zračenja (UV).³⁷

Jedan od značajnijih fotokatalitičkih eksperimenata datira iz 1972. godine, koji su izveli A. Fujishima i K. Honda, a bio je vezan za elektrolizu vode, odnosno razlaganje vode na vodonik (H₂) i kiseonik (O₂) pri dejstvu UV zračenja, korišćenjem platine (Pt) kao metalne elektrode-katode i TiO₂ fotoanode.^{24,32,36-39} Prema istraživanju J. Schneider-a i saradnika, kod Pt/TiO₂ katalizatora, elektroni foto-formirani u TiO₂ kreću se ka mestu metala Pt, indukujući reakcije redukcije, pri čemu foto-formirane šupljine ostaju u TiO₂ čestici i migriraju ka njenoj površini, dovodeći do reakcije oksidacije.³⁷ Nekoliko godina kasnije, 1977. godine, G.N. Schrauzer i T.D. Guth su objavili rad koji se odnosi na fotokatalitičku razgradnju vode u prisustvu praškastih TiO₂ fotokatalizatora.³⁷ Od pomenutih pionirskih radova Honde i Fudžišime, kao i Šrauzera i Guta, fotokataliza koja uključuje različite poluprovodničke materijale bila je u fokusu mnogih istraživanja.³⁷

U radu A. Mancuso i G. Iervolino je navedeno nekoliko faktora koji utiču na fotokatalitičku aktivnost TiO₂, a to su: morfologija, specifična površina, zapremina pora, veličina čestica i energetski procep.³⁶ Međutim, dva glavna nedostatka koja se sreću kod TiO₂ i ograničavaju njegovu fotokatalitičku efikasnost jesu **širok energetski procep** i **velika brzina rekombinacije** nosilaca naelektrisanja (elektrona-šupljina).^{7,36}

Veliki energetski procep TiO₂ dovodi do veoma niske energetske efikasnosti pri upotrebi Sunčeve svetlosti, a procenjene vrednosti energetskog procepa za anatas (~3,2 eV) i rutil (~3,0 eV) ukazuju da je ovaj poluprovodnik aktivan u ultraljubičastoj oblasti.⁴⁰⁻⁴³ Kako ultraljubičasta svetlost zauzima mali deo Sunčevog spektra, svega 5% u odnosu na deo vidljive svetlosti (45%), od interesa je proširiti aktivnost TiO₂ ka vidljivom delu spektra.⁴¹⁻⁴³ U cilju prevazilaženja pomenutih nedostaka, primenjene su mnoge strategije kao što su: dopiranje različitim jonima prelaznih metala, plemenitih metala ili anjona, ko-dopiranje, spajanje poluprovodnika, modifikacija površine, uključujući optimizaciju procesa sinteze katalizatora, kako bi se dobili katalizatori sa definisanom kristalnom strukturom, manjih veličina čestica i velikim afinitetom prema različitim organskim zagađivačima.^{3,41-43}

Dve vrste modifikacija se često koriste za poboljšanje fotokatalitičkih performansi TiO₂, a to su: dopiranje TiO₂ sa metalima ili nemetalima i formiranje heterospojeva sa drugim poluprovodnicima.⁴² U radu M. Nasirian i M. Mehrvar je navedeno da povećanje specifične površine dopiranjem metalnim jonima kao što su Au, Ag, Pt, Co, Ni, Fe, Zn, predstavlja efikasan metod za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂.⁴⁴ Pored toga, u prisustvu metala kao dopanta, dolazi do sužavanja energetskog procepa, kao i sprečavanja rekombinacije elektron-šupljina (e^-h^+) što doprinosi povećanju aktivnosti TiO₂ materijala.⁴⁵

X. Kang je sa svojim saradnicima objasnio da se poboljšanje aktivnosti TiO₂ sa dopiranjem jonima različitih elemenata može ostvariti na više načina. Jedan od načina je sužavanje ili smanjenje energetskog procepa i omogućavanje apsorpcije vidljivog dela solarnog spektra pri dopiranju nemetalima (kao što su N, S, C, B, itd.), zatim poboljšanje provodljivosti TiO₂ i mobilnosti odnosno pokretljivosti nosioca naelektrisanja sa dodatkom Zn, Fe i I, kao i promena položaja provodne trake TiO₂ sa određenim dodatkom jona metala kao što su Zr⁴⁺, Nb⁵⁺ i V⁶⁺.⁴⁶ U tom pogledu, joni prelaznih metala predstavljaju najatraktivniju opciju, a interesovanje za ove elemente se ogleda u tome da oni imaju delimično popunjene *d*-orbitale, a prilikom ugrađivanja u rešetku TiO₂ dovode do formiranja novih energetskih nivoa u blizini provodne zone.⁴⁷ Pored toga, navodi se da priroda jona dopanta takođe ima uticaja na aktivnost, s obzirom da joni mogu zauzeti intersticijska, supstitucionala ili oba mesta u slučaju ugradnje, a shodno tome, različiti položaji mogu imati različit uticaj na svojstva TiO₂ materijala.⁴⁷ A. Mbiri je sa saradnicima pokazala da supstitucionalni položaji Ti rešetke sa atomima Zr u kristalima TiO₂ anatas dovodi do povećane stabilnosti anatas faze, boljeg razdvajanja naelektrisanja, kao i poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti.⁴⁸ Osim toga, korišćena metoda sinteze, dopanti i metoda dopiranja utiču na strukturna svojstva TiO₂ materijala.⁴⁷ A primenjene tehnike

sinteze moraju biti dobro kontrolisane kako bi se ostvarila visoka efikasnost TiO_2 fotokatalizatora.⁴⁹

U radu *B. Guan*-a i saradnika, nanočestice Ni-TiO_2 , dobijene metodom zelene hidrotermalne sinteze su pokazale visoku fotokatalitičku aktivnost za razgradnju MB u poređenju sa čistim TiO_2 , pri dejstvu vidljive svetlosti.⁴⁹ U ovom istraživanju je ustanovljeno da dopiranje niklom može značajno poboljšati fotokatalitičku aktivnost, pri čemu nanočestice Ni-TiO_2 pokazuju i mogućnost recikliranja, gde posle 5 ciklusa, katalizator ima i dalje stabilnu fotokatalitičku aktivnost za razgradnju MB boje (sa početnom koncentracijom $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).⁴⁹

S druge strane, u radu *B. Gao*-a i saradnika je korišćena sol-gel metoda u više koraka i uočena je povećana efikasnost fotokatalitičke razgradnje (organskog jedinjenja bisfenol A (BPA)) u prisustvu Zr-dopiranog TiO_2 katalizatora, u odnosu na uzorak čistog anatasa TiO_2 .⁵⁰ Takođe, Zr- TiO_2 katalizatori dobijeni na 700°C su pokazali veću aktivnost u odnosu na uzorke koji su kalcinirani na nižim temperaturama, 500°C ili 600°C .⁵⁰ Pored navedenih pristupa, u radu se *N. us Saqib*-a i saradnika se navodi da modifikacija sa dodatkom metala lantanoida (Ln(III)) može značajno doprineti modifikaciji fizičkih, hemijskih i električnih svojstava fotokatalizatora, a prisustvo ovih jona ima efikasnu ulogu u prilagođavanju površine TiO_2 za različite fotokatalitičke primene.⁵¹

Na primer, u istraživanju *Y. Ma* i njegovih saradnika je pokazano da su uzorci Sm/N-TiO_2 pokazali mnogo veću fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa N-TiO_2 i čistim TiO_2 , pri ozračivanju vidljivom svetlošću.⁵² Najveće povećanje fotokatalitičke aktivnosti u ovom radu je ostvareno sa dopiranjem 1,5 mol. % Sm (na 400°C temperaturi kalcinacije), pri čemu se visoka aktivnost pripisuje odgovarajućoj veličini kristalita, velikoj površini, dobrom adsorpcionom kapacitetu, efikasnoj inhibiciji ili sprečavanju rekombinacije elektrona i šupljina od strane Sm, kao i usled sinergijskog dejstva koje se javlja između Sm i N.⁵² S obzirom da je jonski radijus jona metala retkih zemalja (RE) veći od jona Ti^{4+} , dolazi do njihovog taloženja na površini TiO_2 što dovodi do povećanja efektivne površine fotokatalizatora.⁵¹ Pored toga, u radu *A.S.M. Nur*-a i saradnika je pomenuto da se uz pomoć metala retkih zemalja mogu prilagoditi fizička, hemijska i električna svojstva TiO_2 fotokatalizatora, preko nepotpuno zauzetih 4f i praznih 5d orbitala.⁷

Nekoliko primera modifikacije TiO_2 materijala dopiranjem različitim prelaznim metalima i elementima retkih zemalja, kao što je Sm, predstavljeno je u **Tabeli 2**, koja dodatno sadrži i informacije o količini dopanata sa kojom je postignuta najveća fotokatalitička efikasnost TiO_2 , kao i vreme ozračivanja odgovarajućim izvorom zračenja i korišćeni polutanti. Pored ovih dopanata, u radu *A.S.M. Nur* i saradnika, predstavljeni su mnogobrojni primeri dopiranja TiO_2 fotokatalizatora.⁷

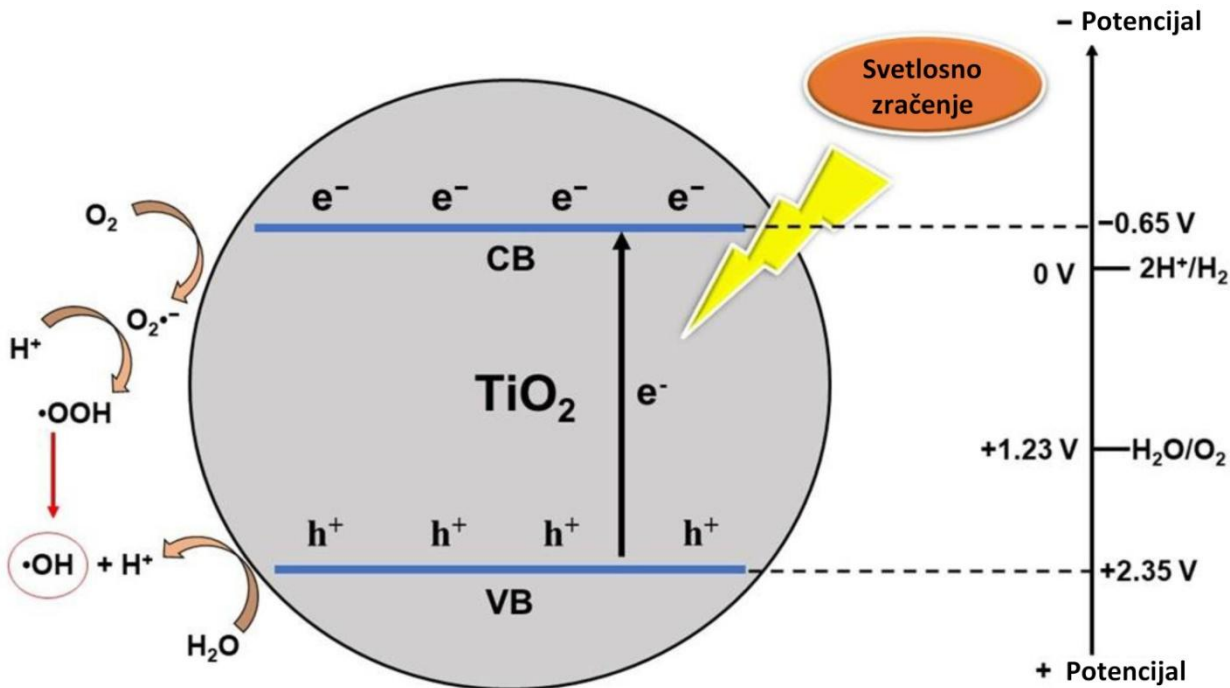
U istraživanju *H. Dong*-a i njegovih saradnika, ističe se da razvoj različitih načina modifikacija ima za cilj poboljšanje performansi TiO_2 materijala, uključujući njegovu fotokatalitičku efikasnost i apsorpciju vidljive svetlosti, potpunu razgradnju organskih zagađujućih supstanci, zatim poboljšanje stabilnosti, reproduktivnosti, sposobnosti recikliranja i mogućnost ponovne upotrebe.⁴¹

Tabela 2. Primeri dopiranja TiO₂ sa različitim metalima i ostvarena fotokatalitička aktivnost.

Primer dopiranog TiO ₂ uzorka	Fotokatalitička efikasnost i vreme razgradnje	Izvor zračenja	Korišćeni polutant	Literatura
Sm ³⁺ -dopiran TiO ₂ nanokristal, 0,5 mol% Sm (600°C)	67,68%, 120 min	Vidljivo zračenje, 150 W halogena volframova lampa	MB rastvor, 100 ppm	17
Sm-dopirane TiO ₂ nanočestice 1 mol% Sm	93%, 120 min	Vidljivo zračenje, 125 W živina lampa	Alizarin crveno-S (ARS) rastvor, 100 ppm	16
Meke Zr-dopirane TiO ₂ (TZ) nanofibrozne membrane, (TZ-10) 10 mol% Zr	95,4%, 30 min	UV zračenje, 24 W UV lampa	MB rastvor, 10 mg L ⁻¹	13
Mn doped TiO ₂	93,6%, 60 min	UV zračenje, 8 W lampa sa živinom parom	MB rastvor, 5·10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	24
Zr dopiran TiO ₂	77,3%, 60 min	UV zračenje, 8 W lampa sa živinom parom	MB rastvor, 5·10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	24
Co dopiran TiO ₂	86,4 %, 60 min	UV zračenje, 8 W lampa sa živinom parom	MB rastvor, 5·10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	24
Ni-TiO ₂ nanočestice	92,7%, 60 min	Simulirano solarno zračenje, ksenonska (Xe) lampa, 300W	MB rastvor, 10 mg L ⁻¹	49
Zr-TiO ₂ (TiZr0.2-700) 20% Zr, 700 °C	Može se postići potpuna razgradnja ~80 min	UV zračenje, black light blue lampa, 20 W	Bisfenol A (BPA) rastvor, 15 mg L ⁻¹	50

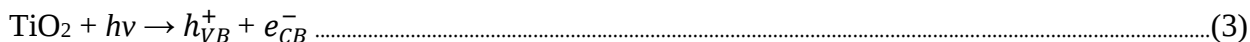
2.2.2. Mehanizam procesa fotokatalize u prisustvu TiO₂

TiO₂, pri dejstvu UV zračenja predstavlja veoma efikasan fotokatalizator za mineralizaciju velikog broja organskih zagađujućih supstanci kao što su herbicidi, pesticidi, boje, fenolna jedinjenja, tetraciklin, sulfametazin, ali i druge.⁵³ Ovaj metalni oksid (TiO₂) je poluprovodnički materijal kod kojeg su valentna (VB) i provodna (CB) zona odvojene energetskim procepom (E_g) čija je vrednost za anatas oko 3,2 eV i za rutil oko 3,0 eV.^{40,54,55} Kada se TiO₂ podvrgne zračenju sa energijom jednakom ili većom od njegovog energetskog procepa, dolazi do pobuđivanja elektrona (e^-) iz VB u CB zonu, ostavljajući šupljinu (h^+) u VB, pri čemu nastaju parovi elektron/šupljina (e^-_{CB}/h^+_{VB}).^{40,53-58} Šematski prikaz mehanizma jednog takvog fotokatalitičkog procesa TiO₂ je dat na **Slici 1**, i opisan je oksido-redukcionim reakcijama (**jednačinama 3-15**) u daljem tekstu.⁵⁵

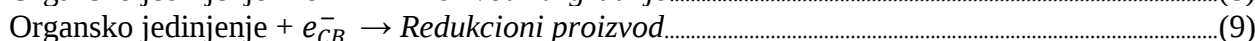
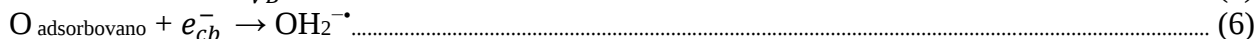
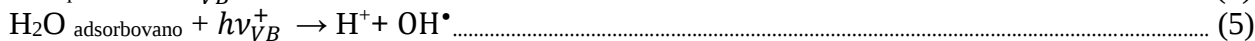
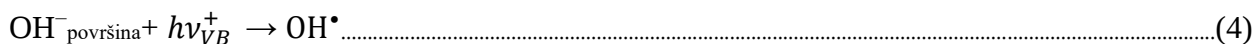


Slika 1. Šematski dijagram mehanizma fotokatalitičkog procesa u prisustvu TiO₂.⁵⁵

Stvaranje pozitivnih šupljina u valentnoj (h^+_{VB}) i elektrona u provodnoj zoni (e^-_{CB}) poluprovodnika TiO₂ u prisustvu svetlosti je predstavljeno **jednačinom (3)**:

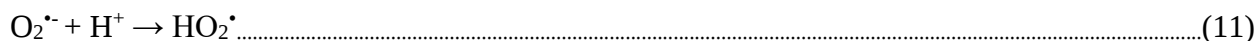
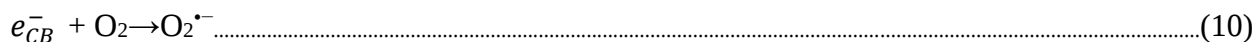


pri čemu $h\nu$ označava energiju fotona potrebnu za pobuđivanje elektrona iz VB u CB zonu poluprovodnika.⁵⁷ Nastale šupljine (h^+_{VB}) iz **jednačine (3)** mogu dalje ili da formiraju hidroksilne radikale ($\text{OH}^\bullet$) prema **jednačini (5)** ili da direktno reaguju sa organskim molekulima, prema **jednačini (7)** i zatim ih oksiduju prema **jednačini (8)**.⁵⁷



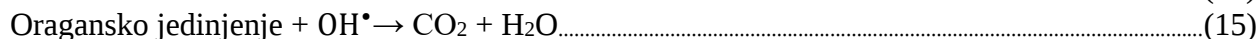
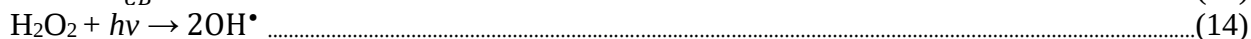
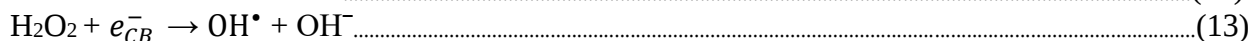
Sa druge strane, elektroni takođe mogu da reaguju sa ogranskim jedinjenjem (prema **jednačinama 1 do 7**), što će dovesti do nastanka redukcionih proizvoda (prema **jednačini 9**). Naime, elektroni iz provodne zone (e^-_{CB}) reaguju sa adsorbovanim molekulom kiseonika (O_2), što dovodi do redukcije i formiranja anjona radikala superoksida ($\text{O}_2^{\bullet-}$) prema **jednačini 10**.⁵⁷ Kada ovaj radikal superoksida ($\text{O}_2^{\bullet-}$) dalje reaguje sa protonima, dolazi do nastanka peroksidnog radikala ($\text{HO}_2^\bullet$) redukcionim ili

oksidativnim putevima (*jednačine 10-11*).⁵⁷



Prema tome, pobuđeni ili eksitovan elektron i šupljina na površini poluprovodnika mogu da učestvuju u redoks reakcijama sa vodom, hidroksidnim jonom (OH^-), organskim jedinjenjima ili kiseonikom, što dovodi do mineralizacije zagađujućih supstanci, a prilikom oksidacije vode ili hidroksidnog jona (OH^-) sa šupljinama nastaje moćan oksidant, koji se naziva hidroksilni radikal.⁵⁶ Naime, reakcija oksidacije vode (prema *jednačini 5*), u kojoj dolazi do formiranja hidroksilnih radikala predstavlja jedan od najvažnijih koraka u fotokatalitičkim procesima u prisustvu poluprovodnika.⁵⁹ S obzirom da su hidroksilni radikali u stanju da brzo napadnu zagađujuće supstance na površini poluprovodnika, smatraju se i najvažnijim formiranim vrstama radikala u procesu fotokatalize TiO_2 .⁵⁶

Hidroksilni radikal ima značajnu ulogu u mnogim fotokatalitičkim reakcijama, a detaljan mehanizam nastajanja hidroksilnog radikala još uvek nije eksperimentalno razjašnjen, jer ga je teško detektovati zbog njegovog kratkog veka trajanja i visoke reaktivnosti.⁶⁰ Pored toga, ova vrsta može efikasno da oksiduje bilo koju organski zagađujuću supstancu adsorbovanu na površini katalizatora i na taj način dovede do stvaranja vode, ugljen dioksida, mineralnih kiselina.^{3,59} Formiranje $OH^{\bullet}$ radikala je moguće ostvariti i putem sledećih reakcija:



odnosno kada vodonik peroksid reaguje sa elektronima (prema *jednačini 13*) ili sa fotonom (*jednačina 14*), pri čemu dolazi do razlaganja organskog jedinjenja na ugljen-dioksid i vodu, prema *jednačini 15*.^{61,62} Pored $OH^{\bullet}$ radikala, dolazi do formiranja i nekoliko drugih reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS, eng. *Reactive oxygen species*) u toku fotokatalitičkog procesa, kao što su superoksidni anjonski radikal ($O_2^{\bullet -}$), vodonik peroksid (H_2O_2), peroksidni radikal ($HO_2^{\bullet}$), singletni kiseonik (1O_2).^{3,54,58-61} S obzirom da su ROS vrste glavni intermedijeri u fotokatalitičkim reakcijama, shodno tome važna je njihova identifikacija, kvantifikacija i kinetička procena za razumevanje mehanizama fotorazgradnje, poboljšanja efikasnosti razgradnje i upotrebe različitih tehnologija koje bi imale praktičnu primenu.⁶¹

2.3. Faktori koji utiču na proces fotokatalitičke razgradnje polutanata

Efikasnost fotokatalitičkog sistema i brzina oksidacije zavise od mnogih faktora kao što su: pH rastvora, površina fotokatalizatora, talasna dužina, vreme zračenja, koncentracija i priroda zagađujuće supstance, temperatura i vreme reakcije, intenzitet svetlosti, količina katalizatora/fotokatalizatora, priroda i struktura fotokatalizatora, dopiranje jona dopanata (metala, nemetala) i mnogi drugi.^{53,63,64}

pH vrednost rastvora ima veliki uticaj na fotorazgradnju boje, jer određuje površinsko naelektrisanje fotokatalizatora, a kao rezultat toga dolazi do promene adsorpcije boje na njegovoj površini, a potom i do promene brzine reakcije.⁵³ U kiselim ili alkalnim uslovima površina katalizatora može biti protonovana ili deprotonovana prema sledećim reakcijama (*jednačine 16 i 17*), pri čemu će površina titana ostati pozitivno naelektrisana u kiseloj sredini, a negativno naelektrisana u alkalnoj sredini:⁵³



U istraživanju Nasikhudin-a i njegovih saradnika, ispitana je fotokatalitička aktivnost nanočestica TiO_2 u različitim uslovima: bez i prilikom izlaganja UV zračenja, kao i pri različitim pH vrednostima, odnosno u kiselim uslovima (sa pH vrednosti 4,1), u neutralnim uslovima sa pH = 7 i baznim sa pH

= 9,7. Ustanovljeno je da je fotokatalitička aktivnost nanočestica TiO_2 pri izlaganju UV zračenju (za vreme od 3 h) povećana (97% boje je razgrađeno) u odnosu na razgradnju MB molekula bez UV zračenja (15%). Pored toga, uočeno je i povećanje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 u alkalnoj sredini, a smanjenje aktivnosti u kiselim uslovima. Objašnjenje leži u tome da je u alkalnoj sredini povećana koncentracija hidroksilnih radikala što doprinosi i većoj fotokatalitičkoj aktivnosti.⁶² Pored toga, u radu *Bubacz* i saradnika je došlo do povećanja brzine fotokatalitičke razgradnje MB sa povećanjem pH vrednosti.⁶⁵

Osim toga, bilo koja promena pH vrednosti utiče i na izoelektričnu tačku ili na površinsko nalektrisanje fotokatalizatora. Na tački nultog nalektrisanja (PZC, eng. *point of zero charge*), odnosno kada je PZC TiO_2 nula ili neutralno, interakcija između čestica fotokatalizatora i zagađujuće supstance je minimalna, jer nema elektrostatičke sile. Sa druge strane, kada je $\text{pH} < \text{PZC} (\text{TiO}_2)$, površina katalizatora će biti pozitivno nalektrisana (što odgovara **jednačini 16**) i javlja se privlačna elektrostatička sila prema negativno nalektrisanim jedinjenjima (što doprinosi većoj adsorpciji na površini TiO_2), dok će pri $\text{pH} > \text{PZC} (\text{TiO}_2)$, površina TiO_2 biti negativno nalektrisana (**jednačina 17**) i odbijaće anjonska organska jedinjenja u vodi.³⁵

Previsoka koncentracija organskog jedinjenja može dovesti do zasićenja površine TiO_2 i smanjenje fotonske efikasnosti, što dalje dovodi do deaktivacije fotokatalizatora.³⁵ Pored toga, može se pretpostaviti da povećanje početne koncentracije organskog jedinjenja dovodi do adsorbovanja većeg broja molekula na površini fotokatalizatora i usled nedostatka raspoložive površine fotokatalizatora za formiranje hidroksilnih radikala, dolazi do smanjenja i njegove fotokatalitičke aktivnosti.⁶³ U tom pogledu, *C.M. Ling* sa saradnicima je ukazao na zavisnost brzine reakcije od početne koncentracije boje (MB), koja može biti povezana sa nastankom nekoliko slojeva adsorbovane boje na površini fotokatalizatora (pri višim koncentracijama ove boje).⁶⁶ Prema tome, na efikasnost razgradnje fotokatalizatora utiče i povećana početna **koncentracija organskog jedinjenja**, gde velika količina adsorbovane boje inhibira reakciju molekula boje sa nastalim šupljinama ili hidroksilnim radikalima.⁶⁶

Značajan uticaj na fotokatalitičku razgradnju zagađujućih supstanci ima i **količina katalizatora**. U radu *K.T. Amakiri-ja* i saradnika je navedeno da se brzina fotorazgradnje na početku povećavala sa povećanjem količine katalizatora (do $0,7 \text{ gL}^{-1}$), dok je naknadno povećanje njegove količine dovelo do smanjenja razgradnje.⁶³ Uopšteno, sa povećanjem količine katalizatora povećava se i broj aktivnih mesta na površini fotokatalizatora, što doprinosi stvaranju većeg broja hidroksilnih radikala, koji mogu da učestvuju u razgradnji organskih jedinjenja prisutnih u rastvoru, a iznad određene količine katalizatora, dolazi do smanjenja razgradnje i rastvor postaje mutan, što sprečava dopiranje UV zračenja do katalizatora i nastavak fotokatalitičke reakcije.^{3,63} Takođe, višak katalizatora ometa i stvaranje hidroksilnih radikala, a u radu *O.F.S. Khasawneh* i *P. Palaniandy* se navodi da povećanje količine katalizatora može dovesti i do aglomeracije čestica fotokatalizatora, pri čemu se ograničava deo površine katalizatora za apsorpciju fotona, a zatim se smanjuje i brzina razgradnje.³

S obzirom da je potreban neprekidan izvor svetlosti da bi se reakcija odvijala, a uzimajući u obzir da se većina fotokatalizatora aktivira pod dejstvom UV svetlosti, ovaj način i nije održiv sa ekonomskog aspekta i mogu se očekivati visoki trokovi održavanja, dok se upotreba solarne energije smatra isplativijom opcijom, koja je lako dostupna i bezopasna.^{64,67} Kako bi se iskoristio potencijal metalnih oksida u vidljivom delu spektra primenjuju se različite strategije, kao na primer dopiranje metalima i metalnim oksidima sa ciljem smanjenja energetskog procepa. Dakle, poznato je da značajan uticaj na fotokatalitičku aktivnost može imati **talasna dužina svetlosti**, vreme i **intenzitet** zračenja, pa shodno tome i vrsta i količina **dopanta**.^{63,64} Uticaj različitih dopanata na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 je objašnjen u prethodnom **potpoglavlju 2.2.**, a u **Tabeli 2** su dati različiti primeri dopiranja TiO_2 materijala i njihova primena pod dejstvom različitih izvora zračenja.

Sa povećanjem **intenziteta svetlosti** dolazi do povećanja rekombinacije elektron-šupljina, a zatim i do povećanja temperature katalizatora, što predstavlja jedan od razloga za smanjenje apsorpcionog kapaciteta.⁶⁹ Prema tome, važno je da se odrede odgovarajući intenziteti korišćenog zračenja kako bi se smanjio gubitak svetlosne energije, koji je nastao kao rezultat rekombinacije elektron-šupljina.^{63,69} Postoji mogućnost da se pojedini gubici svetlosne energije smanje, na primer odabirom odgovarajuće

lampe i talasne dužine, povećanjem debljine filmova katalizatora, korišćenjem odgovarajućih intenziteta svetlosti, što je detaljnije predstavljeno u radu *L. Yang* i *Z. Liu*.⁶⁹

Temperatura je takođe značajan faktor u fotokatalitičkim procesima i većina fotokatalitičkih reakcija se odvija na sobnoj temperaturi.⁶⁷ U toku fotokatalitičkog procesa, prilikom razgradnje zagađujuće supstance i rekombinacije parova (e^-h^+), dolazi do oslobađanja energije, pri čemu se povećava temperatura reakcije, a zatim i brzina fotokatalitičke razgradnje.⁶⁷ Međutim, dalje povećanje temperature nakon postizanja odgovarajuće optimalne vrednosti ne doprinosi fotokatalitičkoj reakciji, jer rekombinacija parova naelektrisanja povećava proces desorpcije adsorbovanih vrsta reaktanata, što rezultuje smanjenjem fotokatalitičke aktivnosti.⁷⁰ Nakon određene tačke, brzina fotorazgradnje počinje da usporava, što ograničava dalju efikasnost razgradnje polutanata.⁷⁰ Kada se uzmu u obzir primeri iz ranijih istraživanja, adekvatno podešavanje različitih uslova može doprineti poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 materijala.

2.4. Karakteristična svojstva i primena TiO_2

Titan (IV)-oksid je beli kristalni prah, hemijske formule TiO_2 i molekulske mase $\sim 79,9 \text{ g mol}^{-1}$, koji je zastupljen u prirodi u značajnim količinama i pripada grupi oksida prelaznih metala, a pored toga je netoksičan, niske cene, poseduje visok indeks prelamanja, visoku fotoaktivnost, sposobnost apsorpcije u UV oblasti, dobra optička svojstva, otpornost na fotokoroziju, hemijsku, termičku i biološku stabilnost.^{36,71-76}

TiO_2 predstavlja jedan od najistraženijih oksida prelaznih metala u poslednje četiri decenije i ima višestruku primenu, a najviše se, zbog svog sjaja i veoma visokog indeksa prelamanja, primenjuje kao beli pigment (koji čini 70% ukupne proizvodnje pigmenta širom sveta).^{71,74,75} Interesovanje za TiO_2 je veliko, o čemu svedoči i godišnji broj objavljenih radova koji je kontinuirano u porastu, posebno od početka ovog veka.⁷⁵ Pored toga, TiO_2 se koristi u bojama, pasti za zube, kozmetici, premazima, plastici, papirima, mastilima, farmaceutskim proizvodima, lekovima, prehrambenim proizvodima.^{71,76} Pored pomenute konvencionalne primene TiO_2 (pigmenti, boje, u kozmetici, itd.), ovaj materijal je našao i primenu kod fotoelektrohemijskih ćelija, u katalizi, fotokatalizi, kod solarnih ćelija osetljivih na boju (DSSCs), fotonaponskih ćelija, litijum-jonskih baterija, senzora, biomedicinskih tretmana, itd.^{71,75}

2.4.1. Istorijski ostvrt, zastupljenost i različite strukture TiO_2

Gledajući kroz istoriju, smatara se da poreklo titanijuma (titana) datira čak od 1791. godine, kada je britanski sveštenik i geolog *William Gregor* u prirodi našao i analizirao crni magnetni pesak iz Menahana u Kornvolu (Engleska), koji je ličio na barut tzv. mineral mehanit.^{77,78} Tačnije, *Gregor* je proizveo beli metalni oksid od minerala mehanita, kao vrstu ilmenita (eng. *illmenite*) i nazvao ga novi element menahit (eng. *menachite*).⁷⁷ Nekoliko godina nakon njegovog otkrića, cenjeni nemački hemičar *Martin H. Klaproth* je odvojio oksid TiO_2 od minerala rutila i ustanovio da je u ovom mineralu zapravo prisutan novi hemijski element u obliku oksida, koji je dobio naziv titan, a *Klaproth* je novom elementu titanu dao naziv po divovima grčke mitologije.^{77,78} Kasnije, 1825. godine, švedski hemičar *J.J. Berzelijus* izvršio je grubo odvajanja metala titana (Ti), dok je 1910. godine američki hemičar *M.A. Hunter*, proizveo čist titan.⁷⁷ Međutim, Ti se ne nalazi kao čist metal u prirodi zbog njegovog snažnog afiniteta za kiseonik, ugljenik i azot, što otežava njegovo dobijanje u čistom stanju.⁷⁷ Naime, Ti se može pripisati fenomen *pasivacije* i to obično taloženjem sloja oksida koji prijanja na površinu metala.⁷⁷

Upotreba TiO_2 kao belog pigmenta (anatas), prvi put je zabeležena u 1923. godine u Francuskoj, pri čemu je ubrzo zamenio lipton i toksične pigmente na bazi olova (početkom 1930-tih godina).⁷⁷ Pigmenti TiO_2 mogu se dobiti iz različitih ruda, uz primenu dva procesa poput *sulfatnog procesa* (predstavlja oko 40% ukupne proizvodnje TiO_2) gde se koristi koncentrovana sumporna kiseline, i drugog *hloridnog procesa* (koji čini oko 60% ukupne proizvodnje TiO_2) sa upotrebom gasovitog

hlora.^{77,78} Skoro 90% ruda koje obiluju titanom se koriste za proizvodnju belog TiO_2 pigmenta različitim procesima.^{78,79} A kada je reč o mineralnim izvorima, TiO_2 se najčešće proizvodi od minerala **ilmenita** (FeTiO_3) i **rutila**, dok se manje količine dobijaju od perovskita (CaTiO_3) i titanita ili sfena (CaTiSiO_5).⁷⁹

Mineral ilmenit, formule FeTiO_3 otkriven je 1827. godine od strane *Adolfa Teodora Kupfera* u planinama Ilmen u Rusiji i dobio je naziv po planinama Ilmen na južnom Uralu, a neke od glavnih osobina koja odlikuju čist mineral ilmenit prikazane su u **Tabeli 3**.^{77,79} U najvećoj meri, ekstrakcija Ti vrši se upravo iz minerala ilmenita, koji trenutno obuhvata 92% svetske proizvodnje Ti, a važi za najrasprostranjeniju rudu širom sveta čiji je uobičajni hemijski sastav 40-65 wt.% TiO_2 i 35-60 wt.% Fe_2O_3 .⁷⁹ Pored navedenih oksida, u mineralu ilmenitu mogu se javiti ponekad i male količine vanadijuma, magnezijuma i/ili mangana.⁷⁹ Glavna nalazišta ovog minerala nalaze se u Australiji, Kini, Norveškoj, Kanadi, Madagaskaru, Indiji, Južnoj Africi i Vijetnamu.^{77,79} S druge strane, sadržaj TiO_2 u rutilu je oko 93-96 %.^{77,79}

Tabela 3. Glavne osobine čistog minerala ilmenita (FeTiO_3).⁷⁹

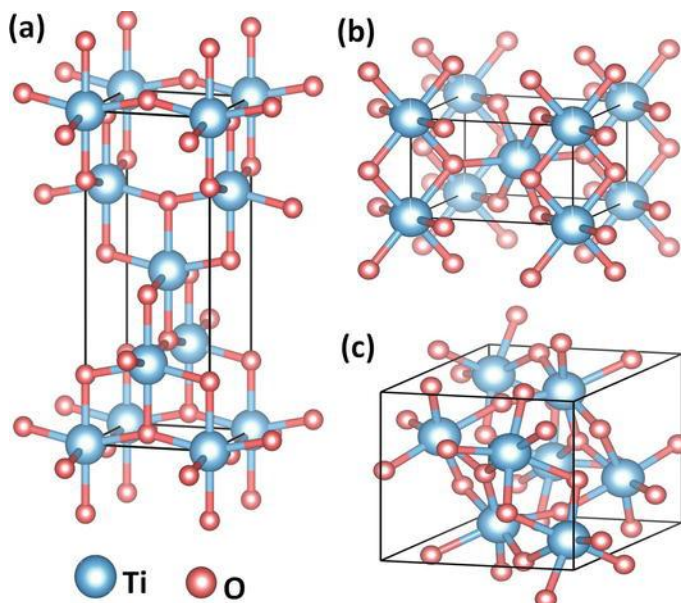
Osobine	Vrednosti
Hemijska klasifikacija	Oksid
Boja	Crna
Sjaj	Metalni, sub-metalni
Čvrstoća (Mohs)	5-6
Specifična težina	4,7-4,8 g cm ⁻³
Kristalna struktura	Heksagonalna
Jedinična ćelija	$a = b = 508,854 \text{ \AA}$, $c = 14,0924 \text{ \AA}$

Veličina čestica kristalnog praha TiO_2 određuje svojstva ovog materijala, pa shodno tome i primene. Čestice TiO_2 koje su mikrometerske veličine (250-400 nm) uglavnom nalaze primenu u proizvodnji hrane kao pigment za posvetljenje ili beljenje prehrambenih proizvoda, sprečavanje zgušnjavanja, poboljšanje teksture, zatim u proizvodima poput plastike, mastilima, bojama, kozmetici, pasti za zube. Pigmentirani TiO_2 čini 98% ukupne proizvodnje i upotrebe ovog metalnog oksida, pri čemu su optimalne veličine TiO_2 čestica za pigmentnu primenu od oko 250 nm. Sa druge strane, materijali TiO_2 nanometerske veličine čestica (ispod 250 nm) čine 2% manje od ukupne potrošnje, a nanočestice TiO_2 su se pokazale efikasnije kao fotokatalizatori ili ultravioletni svetlosni filteri, a koriste se i kao aditivi u pomenutim proizvodima (plastika, boje, kreme za sunčanje, kozmetika, hrana).⁷⁶

2.4.2. Kristalne strukture TiO_2

Tri najčešće kristalne strukture u kojima se TiO_2 javlja u prirodi su anatas, rutil i brukit.^{55,76,80,81} Na **Slici 2** je dat izgled jediničnih ćelija (a) anatasa, (b) rutila i (c) brukita, pri čemu plavi atomi predstavljaju titan, a crveni kiseonik.⁸² Pored toga, postoje i brojne metastabilne forme titan dioksida poput $\text{TiO}_2(\text{B})$, zatim holandit (*hollandite*) $\text{TiO}_2(\text{H})$ i ramsdelit (*ramsdellite*) $\text{TiO}_2(\text{R})$, kao i forme pod visokim pritiskom: badelit (*baddeleyite*) TiO_2 , kubični TiO_2 (*cubic*) uključujući fluorit i pirit (eng. *fluorite and pyrite forms*), zatim faze $\text{TiO}_2\text{-OI}$ i $\text{TiO}_2\text{-OII}$, kotonit PbCl_2 (*cotunnite*).^{83,84} Anatas na **Slici 2.a** i rutil na **Slici 2.b** imaju tetragonalnu kristalnu strukturu, pri čemu jedinična ćelija anatasa sadrži četiri jedinice TiO_2 (12 atoma), a rutilna ćelija sadrži dve jedinice TiO_2 (6 atoma), dok brukitna (ortorombična kristalna struktura na **Slici 2.c**) ćelija sadrži osam jedinica TiO_2 (24 atoma).^{80,85} Sve tri

kristalne strukture čine lanci oktaedra (TiO_6) i svaki atom Ti okružen je sa šest atoma kiseonika, a oktaedri su različito izvrnuti kod sva tri polimorfa.^{55,80,81,85} Prema tome, lanci TiO_6 oktaedra čine gradivne blokove, a jedan Ti^{4+} jon je okružen sa oktaedrom od šest jona kiseonika O^{2-} .⁸⁶ Pored toga, **Slika 2.a** ukazuje da se anatasna struktura sastoji od cik-cak lanaca oktaedara TiO_6 koji su međusobno povezani ivicama, a kako postoji više zajedničkih ivica, veći su i unutrašnji prostori između oktaedara i kao rezultat toga, gustina pakovanja anatasa je niža nego kod rutila (**Slika 2.b**).⁸⁶



Slika 2. Kristalne strukture TiO_2 polimorfa: (a) anatasa (tetragonalna), (b) rutila (tetragonalna) i (c) brukitna (ortorombična).⁸²

Kod strukture anatasa, oktaedarske jedinice dele četiri ivice, u rutilu dve, a u brukitu tri ivice i nastale strukture su lanci izobličenih TiO_6 oktaedara sa dve duge (aksijalne) i četiri kratke (ekvatorijalne) Ti-O veze.⁸⁶⁻⁸⁸ Pored toga, distorzija (ili uvrnutost) TiO_2 oktaedara (gde je duža aksijalna Ti-O veza relevantna za horizontalnu ravan) kod anatasa je nešto veća nego kod rutila.⁸⁷ U radu W. Zhao i saradnika je pomenuto da razmak kod Ti-O malo varira između faza, dok se rastojanje između O-O prilično menja.⁸⁷

Teorijska predviđanja za relativnu faznu stabilnost četiri polimorfa su data prema sledećem redosledu: rutil > brukit > anatas > $\text{TiO}_2(\text{B})$, što je u skladu sa eksperimentalno dobijenim podacima, gde rutil predstavlja najstabilniju fazu, dok su preostale tri metastabilne faze.⁸⁷

Brukit (**Slika 2.c**) sa prostornom grupom Pbca , poseduje nižu simetriju u odnosu na simetriju anatasa (**Slici 2.a**), sa prostornom grupom $\text{I4}_1/\text{amd}$ i rutila (**Slika 2.b**) sa prostornom grupom $\text{P4}_2/\text{mmn}$.⁷⁵ Kod rutila, O_h simetrija idealnog oktaedra je redukovana na D_{2h} simetriju, jer su različite dužine Ti-O veze u ravni (ekvatorijalna) i van ravni (aksijalne) i dva tipa Ti-O-Ti uglova veze u ravni koji odstupaju od 90° .⁸⁹ Kod anatasa, dodatna pomeranja jona kiseonika sa ekvatorijalnih pozicija stvaraju lokalnu D_{2h} simetriju koju vide Ti joni, dok kod brukita, zbog pojave jačih distorzija, sve dužine veze i uglovi veze se malo razlikuju jedni od drugih, što dovodi do formalnog gubitka lokalne simetrije i C_1 simetričnih TiO_6 jedinica.⁸⁹

Značajna fizičko-hemijska svojstva, parametri kristalne rešetke, veličina kristalita, zapremina jedinične ćelije i druge karakteristike kristalnih struktura TiO_2 anatasa, rutila i brukita, prikazane su u **Tabeli 4**. Vrednosti indeksa prelamanja i gustina kod ovih kristalnih faza opadaju po sledećem redosledu: rutil > brukit > anatas, dok su najveće zabeležene čvrstoće uočene kod rutila, a zatim kod anatasne i brukitne strukture.

Kada je reč o stabilnosti među ova tri polimorfa TiO_2 , rutil se smatra najstabilnijim na sobnoj temperaturi, dok su anatas i brukit termodinamički metastabilni na svim temperaturama, a transformacija anatasa ili brukita u rutilnu fazu se odvija na višim temperaturama (za anatas preko 550°C i brukita preko 750°C).^{80,85,94} U radu M. Song i saradnika je pomenuto da se proces prelaska ili transformacije anatasa u rutilnu fazu, poznatiji kao ART proces, odnosi na proces nukleacije i rasta,

pri čemu su opšte poznati mehanizam ove transformacije predložili *Pen* i *Zang*.⁹⁵⁻⁹⁷ Naime, fazna transformacija je veoma značajan proces, koji je široko istražen i ima glavnu ulogu u sintezi materijala, sa kojim se mogu promeniti svojstva i performanse katalizatora.^{80,95} Pored toga, fazna transformacija koja se odigrava među pomenutim kristalnim fazama (anatasa, rutila, brukita) zavisi od temperature, veličine čestice, itd.⁸⁵ A kako stabilnost različitih kristalnih faza TiO_2 zavisi od veličine čestica, ustanovljeno je da je anatas faza termodinamički najstabilnija kada su veličine nanočestica manje od 11 nm.⁸⁰ Za rutilnu fazu se navodi da je najveća termodinamička stabilnost postignuta kada su nanočestice veće od 35 nm, dok je veličina nanočestica između 11 i 35 nm pogodna za stabilnost brukita.^{55,80}

Tabela 4. Osobine kristalnih struktura TiO_2 anatasa, rutila i brukita.

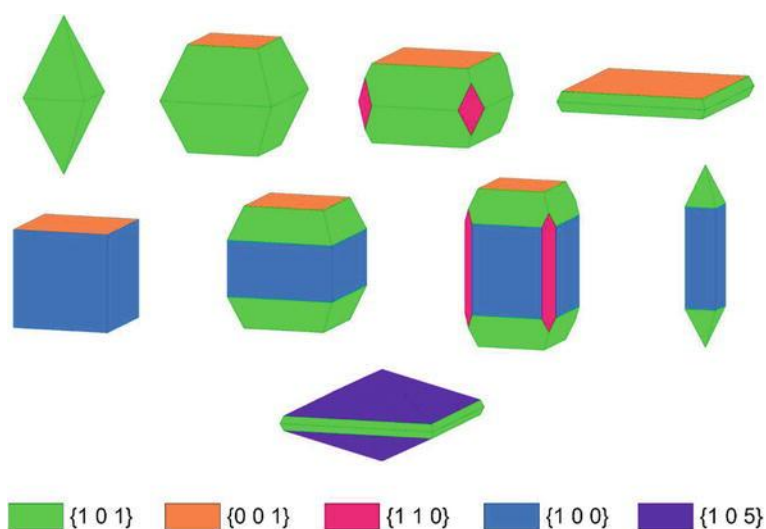
Osobine	Anatas	Rutil	Brukit	Literatura
Kristalna struktura	Tetragonalna	Tetragonalna	Ortorombična	89-91
Parametri rešetke (nm)	a=b=0,3785 c=0,9514	a=b=0,4594 c=0,2959	a=c= 0,5436 b = 0,9166	80
Prostorna grupa	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mm	Pbca	55,85,90
Broj atoma po jediničnoj ćeliji (Z)	4	2	8	80
Veličina kristala (nm)	< 11	> 35	11-35	80
Zapremina jedinične ćelije (Å ³)	136,25	62,07	257,38	82
Gustina (g·cm ⁻³)	3,89	4,25	4,12	85,90
Energetski procep (eV)	~3,2	~3,0 eV	~3,3 eV	40,89
Apsorpcija svetlosti	<390	<415	-	91
Indeks prelamanja	2,488	2,609	2,583	85
Čvrstoća (po Mohu)	5,5-6,0	6,0-6,5	5,5-6,0	80, 91
Dielektrična konstanta	55	110-117	78	92

Sa druge strane, interakcija koja se odvija između molekula, ili jona sa površinom TiO_2 kristala je od suštinskog značaja za najveći broj funkcionalnih primena.⁷⁵ Kada je reč o fotokatalitičkoj aktivnosti, površinska struktura TiO_2 predstavlja ključni faktor, a moguće je kontrolisati prilikom izlaganja specifičnih kristalnih ravni (eng. *facets*).⁹⁸ U tom pogledu, razvijanje kristala TiO_2 sa

specifičnim ravnima je veoma poželjno za mnoge njegove primene, a najintenzivnije proučavani su kristali anatasa, pri čemu je veliki broj studija usmeren na kontrolu morfologije i inženjering kristalnih ravni ove faze.^{75,99} Među sve tri pomenute prirodne faze, anatas TiO_2 polimorf je najviše proučavan u oblasti katalize, fotokatalize i DSSCs (solarnih ćelija osetljivih na boju).^{75,99}

Na **Slici 3** je data morfološka evolucija anatas faze i njegovi mogući oblici koji su nastali kao rezultat ekspozicije različitih kristalnih ravni.⁹⁸ Sintetisan je veliki broj različitih kristalnih ravni anatasa, rutila i brukita, kao što su:

1. anatas sa ravnima niskog indeksa $\{101\}$, $\{001\}$, $\{010\}$ i $\{110\}$ i ravnima visokog indeksa $\{103\}$, $\{105\}$, $\{107\}$, $\{201\}$, $\{401\}$, $\{301\}$, $\{106\}$,
2. rutil sa $\{110\}$, $\{011\}$, $\{001\}$ i $\{111\}$ ravnima i
3. brukit, kao najzahtevnija faza za sintezu, sa $\{210\}$, $\{201\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{100\}$ i $\{001\}$ kristalnim ravnima.^{75,99}



Slika 3. Mogući oblici kristala anatasa koji su rezultat ekspozicije različitih kristalnih ravni.⁹⁸

Prema Vulfovoj konstrukciji (eng. *Wulff construction*) i proračunu površinskih energija u vakuumu, ravnotežni oblik kristala anatasa se opisuje kao blago skraćena bipiramida okružena sa više od 94% ravni $\{101\}$ i manje od 6% $\{001\}$ kristalnih ravni.^{75,99} Detaljnije informacije o ravnotežnim kristalnim strukturama anatasa, rutila i brukita TiO_2 (prema Vulfovoj konstrukciji) mogu se naći u radu G. Liu-a i njegovih saradnika.⁷⁵ Pored toga, u radu G. Liu-a, i saradnika je pomenuto da su oktaedarski kristali anatasa (od skoro 100% $\{101\}$ ravni) pokazali relativno visoku fotokatalitičku aktivnost za oksidativno razlaganje organskih jedinjenja, a razlog za to je jedinstvena struktura ove $\{101\}$ površine.⁷⁵

Sa druge strane, ravni $\{001\}$ su izuzetno reaktivne i postoje brojni primeri koji se odnose na pripremu monokristala anatasa TiO_2 sa izloženim $\{001\}$ ravnima za primenu u poboljšanju DSSCs solarnih ćelija.¹⁰⁰ Prema istraživanju Liu M. i saradnika iz 2009. godine, uspešno su sintetisani monokristali anatasa TiO_2 sa izloženim $\{001\}$ i $\{110\}$ ravnima (upotrebom modifikovane hidrotermalne tehnike u prisustvu vodonik peroksida i rastvora fluorovodonične kiseline), koji su pokazali pojačanu fotokatalitičku aktivnost za razgradnju boje MB pod UV zračenjem.¹⁰¹

Dalje, rutilna struktura sa energetskeg procesom oko 3,0 eV, važi za termodinamički najstabilniju i široko se primenjuje zahvaljujući brojnim osobinama kao što su visok indeks prelamanja, dielektrična konstanta, hemijska i optička stabilnost, itd.⁷⁵ Ravni rutila TiO_2 , poput onih sa niskim ($\{110\}$, $\{011\}$, $\{001\}$ i $\{111\}$) i visokim indeksom $\{331\}$ primenjuju se u fotorazgradnji, kod DSSCs solarnih ćelija, litijum-jonskih baterija, fotoelektrokatalitičke oksidacije vode, stvaranja vodonika, itd.⁹⁹

Među sve tri prirodne faze TiO_2 , brukitna je najmanje proučavana, a uglavnom je razlog za to velika poteškoća u sintezi jednofaznog brukita.^{75,102} Međutim, i pored toga što se brukit uglavnom smatra fotokatalitički neaktivnom strukturom, poslednjih godina su teorijski rezultati, kao i uspešne

sinteze njegove čiste faze doprineli značajnoj primeni ovog kristalnog oblika TiO_2 u elektronskim, senzorskim, elektrohemijskim, katalitičkim, fotokatalitičkim i fotonaponskim poljima.^{75,99}

Svi navedeni faktori poput oblika, veličine i specifičnih ravni imaju i značajan uticaj na svojstva TiO_2 nanomaterijala, što je pomenuto i u literaturi.⁹¹ Pored toga, razvijene su i različite metode sinteze TiO_2 nanomaterijala,⁹¹ o kojima će biti više reči u **potpoglavlju 2.6.**, dok će u **potpoglavlju 2.5.** biti predstavljeni različiti nanomaterijali, njihova značajna svojstva, podela i primena.

Naime, jedan od velikih naučnih izazova odnosi se na mogućnost kontrolisanja materijala na atomskom nivou i jedna od oblasti koja se time bavi je nanotehnologija, koja obuhvata naučne oblasti kao što su sinteza, inženjering (projektovanje) i primena nanomaterijala.^{103,104} Najčešće ispitivani nanomaterijali imaju različite strukture: nanočestice, nanovlakna, nanocevi i nanožice, a među njima nanovlakna privlače veliko interesovanje¹⁰⁵ i biće detaljno opisana u **potpoglavlju 2.7.**

2.5. Primena i klasifikacija nanomaterijala

Nanomaterijali predstavljaju materijale koji poseduju barem jednu od dimenzija između 1 i 100 nm, a poznati su i po velikom odnosu površine i zapremine, što značajno poboljšava osobine ovih materijala, kao što su mogućnost adsorpcije, reaktivnost i druge osobine, u odnosu na materijale većih dimenzija ili balk (eng. *bulk*) materijale (veličinom preko 100 nm u svim dimenzijama).¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Zahvaljujući svojoj specifičnoj strukturi, nanomaterijali pokazuju posebne magnetne, optičke, električne i fizičke karakteristike, kao i značajna fotokatalitička svojstva, koja ima otvaraju mogućnost široke primene.^{104,106,109} Nanomaterijali postaju važni za razvoj celokupnog čovečanstva, a poslednje dve decenije povećano je interesovanje za njihovu sintezu i primenu u različitim oblastima.^{104,106} Veliki broj proizvoda sadrže nanomaterijale različitog porekla, kao što su: kozmetički proizvodi i proizvodi za ličnu negu, boje i premazi, sportski proizvodi, tekstil, hrana, ambalaža za hranu, agrohemikalije, medicinski i zdravstveni proizvodi i mnogi drugi.¹⁰⁷

Najčešća podela nanomaterijala je na osnovu njihove dimenzije i to u četiri grupe:¹⁰⁴

1. nultodimenzionalni, 0-D (eng. *zero-dimensional*),
2. jednodimenzionalni, 1-D (eng. *one-dimensional*),
3. dvodimenzionalni, 2-D (eng. *two-dimensional*) i
4. trodimenzionalni, 3-D (eng. *three-dimensional*).

Nanomaterijali nulte dimenzije predstavljaju materijale kod kojih su sve dimenzije na nanoskali tj. nijedna dimenzija nije veća od 100 nm.^{108,110} U 0-D grupu nanomaterijala najčešće spadaju nanočestice, koje mogu biti amfoterne ili kristalne, različitog oblika i formi, zatim monokristalne ili polikristalne, kao i metalne, keramičke ili polimerne.^{103,104} Pored nanočestica, ovoj klasi materijala pripadaju kvantne tačke (*Qdots*), jezgro-ljuska nanomaterijali (eng. *core-shell nanomaterials*), šuplje sfere, kocke, fulereni, kvantne tačke grafena (*GQDs*), neorganske kvantne tačke (*IQDs*), polimerne tačke (*Pdots*), nanoklasteri, nanosfere, itd.^{104,108,110}

Drugu grupu nanomaterijala čine jednodimenzionalni nanomaterijali, koji poseduju jednu dimenziju izvan nanoskale (>100 nm), dok su preostale dve dimenzije na nanoskali.^{104,108,110} Grupi 1D nanomaterijala pripadaju nanomaterijali u obliku igle, uključujući nanocevi, nanoštapovi ili nanošipke, nanožice, nanovlakna, tanki filmovi, nanorogovi, nanopojasevi.^{104,108,111} Zahvaljujući svojim fizičkim i hemijskim svojstvima, 1-D nanomaterijali su predmet brojnih istraživanja i na **Slici 4** je data njihova podela. Ovi nanomaterijali poseduju izvanredne karakteristike, veliku površinu, veliki odnos prečnika i dužine, superiorna mehanička svojstva, kao i mogućnost upravljanja električnim, mehaničkim, magnetnim i hemijskim svojstvima.^{111,106} Pored toga, 1-D nanomaterijali mogu biti okarakterisani kao samostalni materijali ili ugrađeni u drugi medijum, a mogu biti i hemijski čisti ili nečisti, amfoterni ili kristalni, monokristalni ili polikristalni, kao i metalni, keramički ili polimerni.^{103,104,110}



Slika 4. Podela jednodimenzionalnih (1-D) nanomaterijala.

Trećoj grupi nanomaterijala, 2-D ili dvodimenzionalnih nanomaterijala pripadaju nanofilmovi, nanoploče, nanodiskovi, nanoslojevi i nanoprevlake.^{103,112} Oblici 2-D nanomaterijala su nalik pločama, kod kojih su dve dimenzije izvan nanometarskog opsega, dok je jedna dimenzija na nanoskali (1-100 nm).^{104,108,110} Postoji mogućnost primene ovih materijala u raznim oblastima (elektronici, katalizi, senzorima, biomedicini, itd.) i mogu biti metalni, keramički ili polimerni materijali, zatim amorfne ili kristalne strukture, kao i različitog hemijskog sastava.^{103,104,108,112}

Poslednja, 3-D grupu materijala, poznatija kao *bulk nanomaterijali* (eng. *bulk nanomaterials*) nije ograničena ni na jednoj dimenziji na nanoskali, već poseduje tri proizvoljne dimenzije (>100 nm), gde je glavni odnosno bulk material sastavljen od pojedinačnih blokova na nanometarskoj skali, a kao primeri navode se: dendimeri, složene strukture, umreženi nanoštapići, mezoporozne strukture, grafit, saće i drugi.^{104,106,110} Ova klasa materijala poseduje nanokristalnu strukturu, a pored toga mogu biti amorfni ili kristalni, hemijski čisti ili nečisti, kompozitni materijali, kao i metalni, keramički ili polimerni.^{103,104}

U radu *B. Mekuye i B. Abera* se navodi da se kompozitni nanomaterijali sastoje od nanočestica kombinovanih sa drugim nanočesticama, ili sa materijalima većih dimenzija i nanomaterijala kombinovanim sa bulk vrstom materijala.¹⁰⁴ Pored toga, nanokompoziti predstavljaju klasu materijala u kojoj je jedna ili više faza ima dimenziju na nanoskali (0-D, 1-D i 2-D) koja je ugrađena u metalnu, keramičku ili polimernu matricu, pri čemu su nanokompoziti polimer-matriks (matrica) najproučavaniji.¹⁰³

Pored podele nanomaterijala po veličini, postoji i drugi načini njihove klasifikacije, prema poreklu, strukturnoj konfiguraciji, veličini pora i potencijalnoj toksičnosti.^{104,108}

Na osnovu porekla, postoji podela nanomaterijala na prirodne i veštačke. U grupu **prirodnih nanomaterijala**, spadaju pomenuti primeri poput paukove mreže i listovi biljaka, ali postoje i drugi različiti oblici u prirodi, kao što su virusi, molekuli proteina, tečni prirodni koloidi (mleko i krv), zatim minerali gline, vulkanski pepeo, aerosol poput magle, mineralizovani prirodni materijali kao što su školjke, koral, krila insekata i drugi.¹⁰⁴ Sa druge strane, u **veštačke nanomaterijale** spadaju ugljenične nanocevi i poluprovodničke nanočestice, kao što su kvantne tačke, konstruisane uz primenu preciznih mehaničkih i proizvodnih procesa.¹⁰⁴

Nanomaterijali na osnovu toksičnosti se mogu podeliti u tri grupe u kojoj spadaju nanočestice nalik vlaknima, otporne granularne nanočestice i CMAR nanočestice (eng. *Carcinogenic, Mutagenic, Asthma genic, Reproductive toxin nanoparticles*), dok se na osnovu strukturne konfiguracije ili sastava nanomaterijali mogu podeliti u sledeće četiri grupe: neorganske (nanočestice na bazi metala ili metalnih oksida, poluprovodnički nanomaterijali) i organske (dendimeri, micele, lipozomi), zatim nanomaterijali na bazi ugljenika (ugljenične nanocevi, grafen, fulereni, karbonska nanovlakna) i kompozitni nanomaterijali, koji su već opisani u tekstu iznad.¹⁰⁴ Pored toga, postoji i klasifikacija nanomaterijala na mikroporozne, mezoporozne i makroporozne materijale, prema veličini pora.¹⁰⁴ Kod mikroporoznih materijala javlja se spora kinetika difuzije ili prenos mase i mogu da prihvate male molekule kao što na primer gasovi, s obzirom na mali prečnik njihovih pora. Mikroporozni

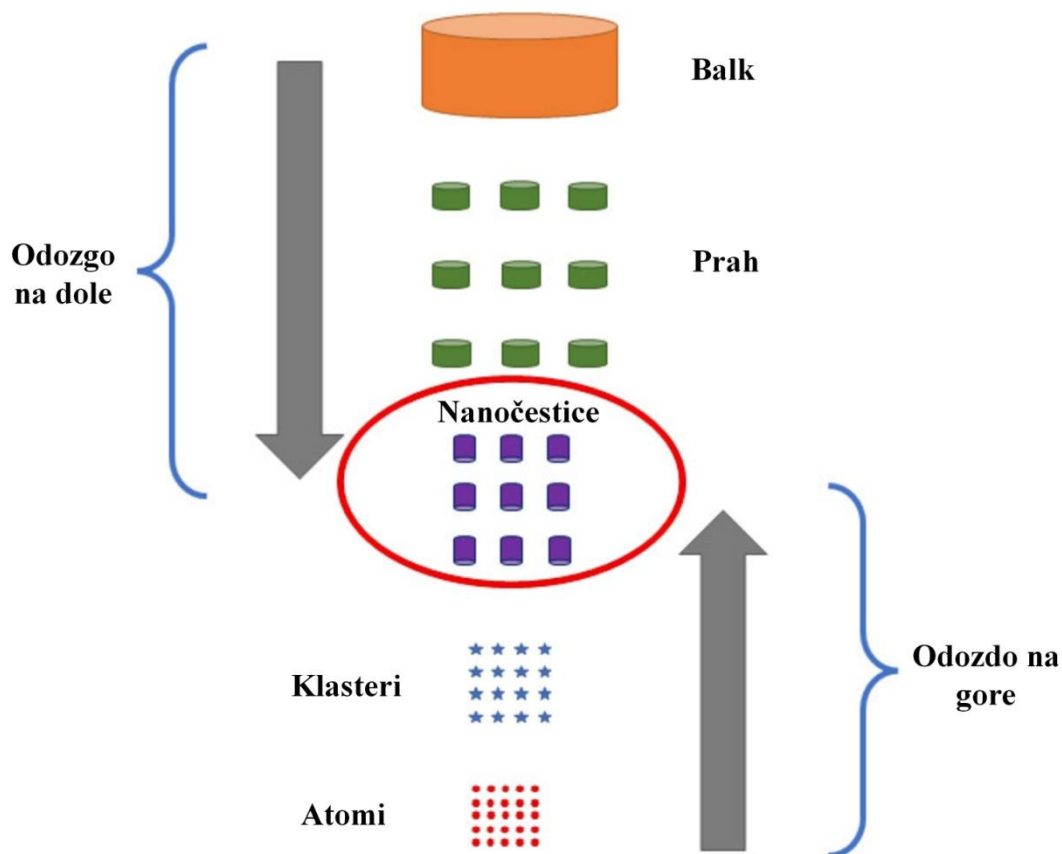
materijali poseduju uske pore, prečnika manjeg od 2 nm, dok mezoporozni materijali imaju pore većeg prečnika i mogu da prihvate molekule od 2 do 50 nm.¹⁰⁴ Sa druge strane, makroporozni materijali imaju sposobnost da prihvate značajno veće molekule, jer je prečnik njihovih pora veći od 50 nm, a primer su porozna stakla, ugljenične mikro cevi i drugi materijali.¹⁰⁴

2.6. Sinteza nanomaterijala

Dobijanje nanomaterijala je moguće ostvariti primenom različitih metoda, poput bioloških, hemijskih i fizičkih, koje su obuhvaćene u dve glavne kategorije:^{104,106}

1. metode „odozgo na dole” (eng. *top-down methods*) i
2. metode „odozdo na gore” (eng. *bottom-up methods*).

Prema pristupu „odozgo na dole” (*top-down*) dolazi do smanjenja ili razlaganja *balk* materijala (eng. *bulk material*), makroskopske veličine u nanočestice, što se može videti i na **Slici 5**.^{104,108,113} Ova transformacija uključuje fizičko razbijanje materijala u nanočestice, a može se ostvariti pomoću različitih fizičkih metoda, kao što su: ultrazvuk, mehaničko mlevenje, ili mlevenje kuglica, laserska ablacija, litografija, metoda lučnog pražnjenja, isparavanje/kondenzacija, metoda raspršivanja, elektrospining.^{104,113,114} Pored toga, metode „odozgo na dole” važe za destruktivne metode, koje su često skupe, dok su metode „odozdo na gore” konstruktivne i odnose se na izgradnju materijala počev od atoma, klastera do nanočestica (**Slika 5**).^{104,106}



Slika 5. „Odozgo na dole” (*top-down*) i odozdo na gore” (*bottom-up*) pristupi za dobijanje nanostrukturnih materijala.¹⁰⁶

Kod pristupa „odozdo na gore” (*bottom-up*), sinteza se može izvesti ili u gasnoj fazi ili formiranjem tečne faze, a obuhvata hemijske i biološke metode, kao što su: sol-gel, solvothermalna i hidrotermalna metoda, koprecipitacija, laserska piroliza, metode sa mekim i tvrdim templatom, hemijsko taloženje pare (*CVD*), taloženje atomskog sloja (*ALD*), metoda reverzne micelle, biološka sinteza (zelena sinteza nanočestica), i druge.^{104,106,113,114}

Primenom različitih tehnika dobijeni su materijali različitih veličina, oblika, morfoloških i strukturnih svojstava. Mnoge od pomenutih metoda su korišćene za pripremu 1-D nanomaterijala, poput elektrospininga, laserske ablacije, lučnog pražnjenja, hemijskog i fizičkog taloženja parom, metode primene templata, pri čemu elektrospining važi za jednostavnu i isplativu metodu koja pripada grupi fizičkih metoda („odozgo na dole”).^{111,113,114}

Sa druge strane, hemijska metoda kao što je sol-gel metoda (koja priprada pristupu „odozdo na gore”) jedna je od najčešće korišćenih metoda za dobijanje različitih nanostuktura, posebno nanočestica metalnih oksida.^{115,116} Zahvaljujući sol-gel metodi, može se ostvariti precizna kontrola sastava i stuktura materijala, zatim visok nivo čistoće, masovna proizvodnja nanočestica velike površine, kao i istovremena proizvodnja dve ili više vrsta nanočestica.^{115,116} Ova metoda je poželjna i atraktivna za sintezu fotokatalizatora na bazi TiO_2 i postoji nekoliko koraka u toku sol-gel procesa sinteze TiO_2 , kao što su: priprema prekursora titana, hidroliza, kondenzacija, geliranje, starenje, sušenje i kalcinacija, što dovodi do nastanka kristalnog TiO_2 .¹¹⁷

Uopšteno, sol-gel proces je prelazak sistema iz tečnog *sol* (koji je pretežno u koloidnom obliku) u čvrstu *gel* fazu, a konvencionalni postupak sol-gel metode podrazumeva upotrebu prekursora, i to je najčešće metalni alkoksid koji se zatim rastvori u vodi ili alkoholu i meša sve do formiranje gela, a nastali gel (koji je procesom hidrolize vlažan po svojoj prirodi) je potrebno osušiti i potom kalcinisati.^{115,118} Naime, postoji dva tipa sol-gel procesa kada je reč o proizvodnji TiO_2 poluprovodnika, u zavisnosti od tipa prekursora metala titana:¹¹⁸

1. *sol-gel proces na bazi alkohola (početni prekursor je metalni alkoksid)*
2. *sol-gel proces na bazi vode (početni prekursor je neorganska metalna so).*

U radu C.B.D. Marien i saradnika je navedeno da su titanovi prekursori uglavnom veoma reaktivne vrste sa vodom i za poboljšanje stabilnosti njegovih prekursora koristi se na primer sirćetna kiselina, pri čemu acetatni joni deluju kao helatni agensi sa prekursorom titana i povećavaju njegov koordinacioni broj, samim tim i stabilnost.¹¹⁹ Prednost sol-gel procesa je što se pri njegovoj realizaciji koristi jednostavna oprema, niske temperature pripreme, a proizvodi poput vlakana, prahova, premaza se relativno lako dobijaju.¹¹⁸ Zahvaljujući ovoj metodi moguće je proizvesti širok spektar keramičkih ili staklenih materijala u obliku ultra finih ili sferičnih prahova, tankog filma, keramičkih vlakana, mikroporoznih neorganskih membrana, monolitne keramike i stakla ili izuzetno poroznih aerogel materijala, a takođe se može upotrebiti za proizvodnju mikrostruktura, nanostruktura, 1-D nanomaterijala, metalnih i keramičkih nanočestica na temperaturi između 70 °C i 320 °C, kao i za proizvodnju poroznih i gustih materijala, upotrebom organskih i polimernih jedinjenja.^{115,116,118}

Kombinacija sol-gel metode i elektropredenja (elektrospininga) je korišćena u mnogim istraživanjima za dobijanje nanovlakana.^{111,120} Široko korišćena metoda elektropredenja predstavlja jednostavnu i veoma efikasnu metodu, kojom se mogu proizvesti nanovlakana od različitih materijala, najčešće iz polimera, a mogu se koristiti i metali, keramika, metalni oksidi, kompozitni materijali, materijali na bazi ugljenika i mnogi drugi.^{105,113,121}

2.7. Značaj nanovlakana i njihova primena

Nanovlakana, pripadaju grupi 1-D materijala i mogu da se razlikuju na osnovu svoje prirode, strukture i sastava, a poseduju i dve iste dimenzije (prečnik) na nanoskali, dok je treća dimenzija značajno veća (dužina).¹²¹ Prečnik vlakana dobijen metodom elektropredenja kreće se u opsegu od destine nanometara do nekoliko mikrometara.¹⁰⁵ Nanovlakna imaju značajna svojstva, kao što su: velika specifična površina, mala gustina, porozna struktura sa malom veličinom pora, kao i fleksibilnost, sposobnost formiranja 3D mreže, itd.^{105,121-123}

Zahvaljujući svojim svojstvima, nanovlakna imaju mogućnost široke primene u različitim oblastima kao što su: zaštita životne sredine, skladištenje energije, filtracija, elektronika (superkondenzatori, nanosenzori), biomedicina (inženjering tkiva, isporuka lekova), regenerativna medicina, biosenzori, zaštitna odeća, kozmetika.^{105,121} Na osnovu strukture, moguće je proizvesti porozna, neporozna, šuplja, jezgro-ljuska nanovlakna, a moguće je i mešati vlaknaste materijale kako

bi se dobio sastav poput, neorganskog, organskog, na bazi ugljenika, ili kompozita.¹²¹

Prema istraživanju *B.A. Marinho* i saradnika, godišnji broj publikacija koji se odnosi na elektropredena TiO_2 nanovlakna je u porastu, pri čemu su ovi 1-D nanomaterijali predmet mnogih istraživanja.¹²⁴ Kada je reč o tretmanu otpadnih voda, korišćenjem TO_2 elektropredenih nanovlakana mogu se potencijalno ukloniti zagađujuće supstance putem tri različite metode: adsorpcije, membranske filtracije i fotokatalitičke razgradnje.¹²⁴

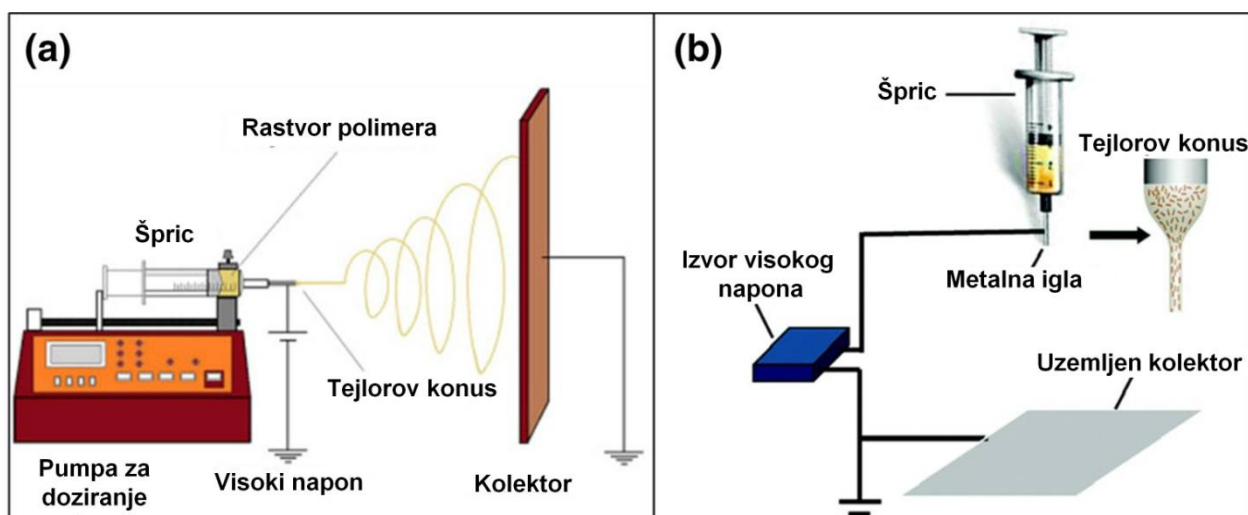
Nanovlakna TO_2 se tradicionalno pripremaju metodom elektropredenja tako što se prekursor TiO_2 pomeša sa polimerom, nakon čega sledi kalcinacija, kako bi se amorfna faza TiO_2 modifikovala u kristalnu fazu. Pored toga, svojstva nanovlakana (prečnik i morfologija) zavise od karakteristika polimernog rastvora, procedure rada, kao i uslova okoline, o kojima će biti više reči u **potpoglavlju 2.8.1**. Značajan uticaj ima i temperatura kalcinacije, koju je važno adekvatno kontrolisati, jer može dovesti do promene morfologije i kristalne strukture TiO_2 , kao i njegovih funkcionalnih svojstava.¹²⁴ S obzirom da je anatas pokazao najbolja fotokatalitička svojstva među TiO_2 strukturama, proizvodnja TiO_2 nanovlakana za fotokatalitičke primene se odvija pri nižoj temperaturi od one koje je potrebna za kalcinaciju rutila i brukita.¹²⁴

2.8. Metoda elektropredenja za dobijanje nanovlakana

Istorijski posmatrano, prvi naučni radovi o elektropredanju (ili elektrospiningu) datiraju s početka 20. veka, kada je Džon F. Kuli (*John Francis Cooley*) objavio patent na ovu temu (1900. godine), a Vilijam J. Morton (*William James Morton*) opisao metodu pripreme vlakana i patentirao je 1902. godine, pri čemu je ova metoda razvijena za primenu u tekstilne i druge svrhe.^{122,126,127} Tridesetak godina kasnije, A. Formals (*Anton Formhals*) je zaslužan za primenu elektropredenja u proizvodnji tekstilnih prediva od celuloznog acetata (koristeći primenjeni napon od 57 kV, rastvarače kao što su aceton i monometil etar).^{122,125} U periodu od 1931. do 1944. godine, A. Formhals je dao veliki doprinos i ostvario najmanje 22 patenta u oblasti elektropredenja.^{122,126} Pored njega, u tom periodu, 1938. godine, N.D. Rozenblum i I.V. Petrjanov-Sokolov su prvi proizveli elektropredena vlakna koja su razvili u filterske materijale. Kasnije, 1964. godine je Sir G.I. Tejlor (*Sir Geoffrey Ingram Taylor*) predstavio teorijske osnove elektropredenja matematičkim modeliranjem oblika konusa koji se formira iz kapljice tečnosti pod dejstvom električnog polja, a potom je 1969. godine ispitao oblik polimerne kapljice koja se formira tokom procesa elektropredenja.^{122,127,128} Ovaj karakterističan oblik kapljice danas je poznat kao Tejlorov konus i može se videti na **Slici 6**, na kojoj je dat tipičan primer elektrospining postavke.¹²²

Najjednostavnije, elektropredanje predstavlja proces suvog predenja koji koristi elektrostatičku silu za izvlačenje i formiranje vlakana iz tečnog polimernog rastvora i ova jednostavna i isplativa metoda je brzo napredovala poslednjih nekoliko decenija.^{126,127} Dolaskom nanotehnologije početkom 1990-tih godina, tehnologija elektropredenja dobija sve više pažnje, njena popularnost raste i od 1995. godine broj publikacija se svake godine sve više povećava.^{126,127}

Na **Slici 6** prikazani su primeri (a) horizontalnog i b) vertikalnog elektrospining sistema, uključujući i njihove glavne komponente.¹²² Tipičan elektrospining sistem se sastoji od sledećih glavnih komponenti: izvora visokog napona (od 10 kV do 30 kV), DC ili AC napajanja, zatim pumpe sa špricom, mlaznica (najčešće metalna kapilara), uz mogućnost kontrolisanja brzine mlaza odgovarajućeg rastvora iz igle šprica, kao i provodni kolektor ili sakupljač vlakana (npr. metalna folija, ploča, ili disk).^{121,124,127,128} Pored toga, u procesu elektropredenja odgovarajućeg rastvora uključujeno je nekoliko važnih koraka. Na početku je potrebno da se određena količina polimernog rastvora dozira u špric, a zatim se špric stavi (fiksira) na špric pumpu (prikazanoj na **Slici 6.a**), gde se u toku elektropredenja primenjuje visok električni napon na kapljicu tečnosti i sa povećanjem napona dolazi do pojave izduženog konusnog oblika kapljice, poznatijeg kao Tejlorov konus.^{121,127,128}



Slika 6. Šematski prikaz elektrospining uređaja: (a) horizontalna i (b) vertikalna postavka.¹²²

U radu E. Bayrak-a je navedeno da je za pravilno posmatranje Tejlorovog konusa, poželjno je da mlaznica bude metalna igla sa tupim vrhom.¹²¹ Pored toga, da bi se formirala nanovlakna, potrebno je da elektrostatička sila (koja se stvara used visokonaponskog napajanja) prevaziđe površinski napon kapljice, nakon čega dolazi do izbacivanja naelektrisanog mlaza iz Tejlorovog konusa, brzog udaranja mlaza na uzemljenom kolektoru i zatim isparavanja rastvarača i formiranja vlakna.^{121,122,127,128} Zahvaljujući prilagodljivosti ove metode, mogu se dobiti vlakna različitih konfiguracija i morfološke strukture, a korišćene su i različite tehnike elektropredenja poput one bez igle, zatim sa iglom (koje može biti sa jednom mlaznicom, koaksijalno, triaksijalno, višekanalno).¹²⁸ Pored toga, postoji elektropredenje iz emulzije, rastvora i rastopa (taline), u zavisnosti od stanja materijala koji se koristi.¹²⁸ Tehnika elektropredenja iz rastopa je retko korišćena i manje je popularna nego tehnika elektropredenja iz polimernog rastvora, a kao razlozi se najčešće navode velika viskoznost, visoka temperatura, kao i nemogućnost stvaranja vlakana na nanoskali.¹²⁸ Prema tome, najčešće korišćena metoda elektropredenja je iz rastvora, u kojoj se polimer u odgovarajućoj koncentraciji rastvara u odgovarajućem rastvaraču, a viskoznost rastvora je potrebno pažljivo optimizovati, uključujući i druge uslove kako bi se dobila nanovlakna poželjnih osobina.¹²⁸ Pored toga, na proces elektropredenja mogu uticati brojni parametri kao što su parametri rastvora i rastvarača, parametri procesa (radni parametri) i parametri okoline, koji će biti opisani u nastavku teksta.^{121,127}

2.8.1. Faktori koji utiču na sintezu nanovlakana

Na morfologiju formiranih vlakana mogu uticati različiti faktori kao što su: brzina protoka rastvora (koja se reguliše na špric pumpi), primenjeni napon, koncentracija rastvora polimera, rastojanje između mlaznice (vrha igle) i kolektora (sakupljač vlakana), tip kolektora, prečnik mlaznice, viskoznost rastvora, temperatura, vlažnost i drugi.^{121,129} Svi navedeni parametri se mogu grupisati u tri različite kategorije i potrebno je da oni budu optimizovani pre početka procesa elektropredenja kako bi se dobila vlakna najboljih performansi.^{121,129}

Prvu kategoriju čine parametri rastvora i rastvarača, koji se odnose na molekulsku masu polimera, koncentraciju, viskoznost i provodljivost polimera, tip rastvarača, isparljivost rastvarača, površinski napon i provodljivost rastvora.¹²⁷⁻¹²⁹ Drugu kategoriju parametara procesa elektropredenja čine radni parametri poput primenjenog napona ili električnog polja, rastojanja između vrha metalne igle i kolektora, brzine protoka rastvora, dizajna i prečnika vrha igle, geometrije kolektora, dok treću kategoriju obuhvataju parametri okoline ili ambijentalni uslovi, poput temperature komore i rastvora, relativne vlažnosti, atmosferskog pritiska.¹²⁷⁻¹²⁹

Ustanovljeno je da mala promena radnih parametara može dovesti do značajne promene u morfologiji vlakana, na primer pri većem naponu, proces elektropredenja se odvija brže, povećana je

i brzina protoka rastvora i olakšano je formiranje tanjih vlakana, odnosno prečnik vlakana se smanjuje i povećava brzina isparavanja koja doprinosi bržem sušenju rastvarača.¹²⁸⁻¹³⁰

Kako se navodi u radu *G. Ajith*-a i saradnika, isparljivost rastvarača može dovesti do promene morfoloških karakteristika elektropredenih vlakana (oblika i veličine, poroznosti vlakana), pri čemu treba voditi računa o odabiru adekvatnog rastvarača za proces elektropredenja.¹³⁰ Na primer, rastvor koji je suviše isparljiv može dovesti do pojave defekata, ili ometanja procesa elektropredenja.¹²⁷ A kada je reč o rastvaračima, najčešće korišćeni u procesu elektropredenja jesu halogeni rastvarači (poput hloroforma, trifluoroetanol), aprotični rastvarači (dimetilformamid-DMF, dimetil sulfoksid-DMSO), dimetilacetamid-DMAc), protični rastvarači (primer etanol, aceton, voda), tetrahidrofuran (THF).^{124,127}

Koncentracija polimera je parametar koji ima veoma značajnu ulogu kada je reč o stabilnosti vlaknaste strukture, a utiče i na viskoznost rastvora, površinski napon i provodljivost materijala.¹²⁸ Pored toga, ovaj parametar igra važnu ulogu u kontroli prečnika vlakana i formiranju perli ili kuglica (eng. *beads*). Prema radu *Utkarsh* i saradnika, sa povećanjem koncentracije rastvora polimera raste i prečnik vlakana, dok pri nižim koncentracijama polimera, dolazi do pojave defekata u obliku perli (kuglica) i moguće je povećano elektropskanje rastvora.¹²⁹ Raspršivanje polimera u toku procesa elektropredenja, kao i formiranje vlakana velikog prečnika se može sprečiti podešavanjem viskoznosti rastvora.¹²⁷ Što je veća molekulska masa polimera, nastaju viskozniji rastvori, koji dovode do umrežavanja ili zaplitanja lanaca, a nastaju ujednačena vlakna bez pomenutih perli.¹³⁰ Međutim, ako je viskoznost previsoka može dovesti do otežanog prolaska (pumpanja) rastvora kroz kapilaru, koji se samim tim može osušiti ili ispasti na vrhu.^{128,130}

Temperatura okoline je takođe značajan parametar u procesu elektropredenja, gde na primer pri većoj temperaturi dolazi do smanjenja viskoznosti rastvora polimera, što dalje vodi ka većem rastezanju vlakana i nastanku tanjih vlakana.^{122,132} U radu *G.-Z. Yang*, -a i saradnika je navedeno da pri povećanju temperature dolazi do smanjenja površinskog napona i viskoznosti, zatim i olakšanog elektropredenja i ubrzanog isparavanja rastvarača iz mlaza tečnosti.¹³² Takođe sa porastom temperature, fluidnost, odnosno protok molekula raste, što dovodi do povećanja provodljivosti, a povećana provodljivost omogućava polimernim rastvorima da transportuju više naelektrisanja, pri čemu dolazi do smanjenja prečnika nanovlakna.^{130,133} S obzirom da proces elektropredenja u osnovi zahteva prenos naelektrisanja sa elektrode na polimernu kapljicu (koja se nalazi na krajnjoj tački igle), neophodna je minimalna električna provodljivost u rastvoru za proces elektropredenja i oni rastvori koji nisu provodljivi ne mogu biti elektropredeni.¹³⁴

Prema istraživanju *N. Amariei* i saradnika, dolazi do povećanja provodljivost rastvora usled rastvaranja polimera u rastvaraču, jer su dostupne jonske vrste u polimeru, a to su najčešće nečistoće ili aditivi.¹³⁴ Poboljšanje provodljivosti rastvora polimera se može ostvariti upotrebom neorganskih soli poput natrijum hlorida (NaCl 0,01 M) ili jonskih organskih jedinjenja (npr. paladijum diacetat). U tom pogledu, na morfologiju nanovlakana ima uticaj i veličina jona, a prilikom smanjenja njihove veličine, kao i povećane pokretljivosti (mobilnosti), nastaju nanovlakna manjih prečnika.¹³⁴ Pored toga, parametar okoline kao što je vlažnost takođe utiče na morfologiju elektropredenih vlakana.¹²² Prema istraživanju *C.L. Casper*-a i saradnika (iz 2003. godine), povećanje vlažnosti vazduha iznad 30% dovodi do početka nastanka pora na površini vlakana, dok veće količine vlage uzrokuju povećan broj pora, kao i povećanje prečnika pora i raspodele veličine pora.^{122,135} Ovo se može objasniti tako da pri visokoj vlažnosti, na površini vlakana, dolazi do kondenzovanja molekula vode iz vazduha i nakon isparenja dolazi do nastanka pora.¹³³ Naime, pravilnim elektropredanjem proizvode se nanovlakna koja su nasumično orijentisana i primenom ove metode može se proizvesti veliki broj materijala sa poboljšanim i podesivim svojstvima, kao i nanovlakna različitog sastava i kontrolisane strukture.^{130,134}

Metoda elektropredenja je na početku najviše korišćena u proizvodnji nanovlakana od prirodnih i sintetičkih polimera, ugljenika, koji imaju primenu u filtracione, tekstilne i biomedicinske svrhe, a poslednjih godina se ovaj proces proširio i koristi se za proizvodnju vlakana koja se zasnivaju na metalima, metalnim oksidima i kompozitnim/hibridnim sistemima.¹³⁴ S obzirom da postoji širok spektar materijala za dobijanje vlakana metodom elektropredenja, oni se mogu podeliti u tri glavne

grupe materijala: organski polimeri, mali molekuli i kompozitni materijali.¹²⁷ Pored toga, ispitan je veliki broj polimera, kako prirodnih, tako i sintetičkih za dobijanje elektropredenih nanovlakana, koji se koriste za različite primene (prečišćavanje vazduha i vode, senzore, razne biomedicinske primene i druge).¹²⁴ Takođe, postoji mogućnost kombinovanja prirodnih i sintetičkih polimera u procesu elektropredenja (primeri: kombinacija polikaprolakton obložen želatinom, zatim mešavina skroba/polikaprolaktone, itd.), a moguća je i mešavina prirodnih polimera (kolagen i hitozan, kolagen i elastin, itd.).¹³⁶

Polimerni materijali, zahvaljujući mnogim poželjnim i značajnim karakteristikama (poput niske cene, male težine, lake i raznovrsne tehnike obrade i fleksibilnosti upotrebe i reciklaže) imaju veliku primenu u proizvodnji nanovlakana.¹³⁶ Prema istraživanju A. Keirouz-a i saradnika, najčešće korišćeni materijali tokom procesa elektropredenja su organski polimeri u obliku rastvora ili rastopa.¹²⁷ Primeri različitih vrsta polimera koji su testirani i korišćeni u proizvodnji nanovlakana jesu sledeći: sintetički polimeri poput polistirena (PS), polikaprolaktone (PCL), PVDF ili poli(viniliden fluorida), zatim poliuretana (PU), poli(metil metakrilata) ili PMMA, poli(glikolne kiseline) ili PGA, poli(mlečne kiseline) ili PLA, PVC ili poli(vinil hlorida), zatim poli (mlečne-koglikolne kiseline) ili PLGA, polivinilpirolidona (PVP), polivinil alkohol (PVA), kao i mnogih prirodnih polimera (biopolimera) poput kolgena, hitozana, celuloze, želatina i drugih.^{124,125,127, 137}

U radu A. Al-Abduljabbar i I. Farooq-a se navodi nekoliko prednosti sintetičkih polimera u odnosu na prirodne polimere, kao što su superiorna mehanička svojstva, uključujući čvrstoću i viskoelastičnost, kao i veću brzinu razgradnje.¹³⁶ Pored toga, elektropredena vlakna koja se sastoje od polimera rastvorljivih u vodi se brzo razlažu u kontaktu sa vodom i primeri takvih polimera su neki od već gore pomenutih, poput PVP, PVA, ali i drugi.¹³⁸ Kako su karakteristike PVP polimera visoka rastvorljivost u etanolu i vodi, kao i dobra kompatibilnost sa mnogim sol-gel prekursorima, on predstavlja jedan od najatraktivnijih polimera, koji se upotrebljava kao nosač.¹²⁵

PVP ili polivinilpirolidon predstavlja sintetički hidrofilni polimer, koji je izrađen od monomera N-vinilpirolidona, poseduje odličnu biokompatibilnost, stabilan je na različitim vrednostima pH, biorazgradiv, otporan na temperaturu, a široko se koristi u proizvodnji vlakana od različitih materijala, kao što su metalni oksidi poput TiO₂, ZnO, SnO₂, metodom elektropredenja.^{129,139,140} Zahvaljujući brojnim značajnim karakteristikama koje poseduje, PVP polimer je korišćen u sintezi nanovlakana TO₂ u ovoj disertaciji.

Jedan od mogućih načina za uklanjanje polimera u vlaknima jeste kalcinacija na visokoj temperaturi,¹³³ pri čemu temperatura kalcinacije predstavlja jedan od značajnih faktora (u procesu sinteze) koji ima uticaj na fotokatalitičku aktivnost TiO₂.¹⁴¹ Svrha kalcinacije je da odstrani sadržaj vode koji se nalazi u TiO₂, pri čemu dolazi i do promene strukture ovog metalnog oksida, od amfoterne do kristalne.¹⁴¹

Nakon odabira odgovarajuće proizvodne metode, potrebno je izvršiti karakterizaciju nanovlakana u cilju ispitivanja njihovog sastava, strukture, morfologije i kvaliteta.¹²¹ Prema tome, ispitivanje strukturnih, morfoloških, hemijskih, mehaničkih, termičkih i optičkih svojstava nanovlakana, može se ostvariti putem različitih metoda karakterizacije, a najčešće korišćene tehnike u karakterizaciji nanovlakana su: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetsko-disperzivnom spektroskopijom (EDS), transmisijna elektronska mikroskopija (TEM), termogravimetrija (TGA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), rendgenska difrakciona analizom (XRD).^{121,124} Pored toga, u pojedinim istraživanjima pominju se i metode poput mikroskopije atomskih sila (AFM), fotoelektronske spektroskopije X-zracima (XPS), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIC), Ramanske spektroskopija (RS).^{121,122} Veliki broj ovih metoda je primenjen u karakterizaciji sintetisanih TiO₂ nanovlakana za potrebe ovog istraživanja, a predstavljene su u **potpoglavlju 4.3.**

3. Predmet i cilj istraživanja

Predmet naučnog istraživanja ove doktorske disertacije se zasniva na praćenju uticaja različitih dopanata, i to dva hemijska elementa iz grupe prelaznih metala (cirkonijuma i nikla) i jednog hemijskog elementa iz grupe retkih zemalja (samarijuma), na strukturna, morfološka i optička svojstva TiO_2 nanovlakana, kao i ispitivanje mogućnosti njihove primene u fotokatalitičkoj razgradnji organske boje metilensko plavo (MB). Tri glavna cilja je bilo potrebno ispuniti u okviru istraživanja koja su predmet ove doktorske disertacije:

1. Prvi cilj je sinteza čistih i Sm-, Zr- i Ni- dopiranih TiO_2 nanovlakna (sa 0,5-5 mol. % Sm, 0,5-5 mol. % Zr, 0,5-10 mol. % Ni) metodom elektropredenja, uključujući optimizaciju različitih parametara (temperature, napona, vlažnosti vazduha, itd.) u cilju dobijanja održive vlaknaste stukture. Ovim putem su prvo dobijena **predena** čista i dopirana nanovlakana titan(IV)-oksida, a zatim **kalcinisan**a nanovlakana (TiO_2 , TiO_2 -Sm, TiO_2 -Zr, TiO_2 -Ni) na temperaturi 500 °C, tokom 1 h i pri brzini zagrevanja od 2 ° min⁻¹.
2. Drugi cilj se odnosi na detaljnu fizičko-hemijsku karakterizaciju sintetisanih uzoraka nanovlakana primenom različitih metoda analize poput termijske analize (TGA-DTA), rendgenske difrakcione analize (XRD), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIC), UV-Vis difuzno refleksione spektroskopije (DRS), Ramanske (RS) i fotoluminiscentne (FL) spektroskopije, zatim metode niskotemperaturske adsorpcije azota radi analize teksturalnih svojstava nanovlakana, kao i morfološka i strukturna analiza nanovlakana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) uključujući analizu elementarnog sastava (EDS) nanovlakana.
3. Treći krajni cilj je ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti kalcinisanih prahova nanovlakana (pomoću UV-Vis spektroskopske metode) u fotokatalitičkoj razgradnji vodenog rastvora MB boje (10 mg·L⁻¹), bez i u prisustvu UV-Vis svetlosnog izvora (halogene lampe), tokom 180 min ozračivanja. Na taj način je ispitan uticaj sva tri dopanata u različitim količinama, kao i različitog naelektrisanja i jonskog radijusa (0,072 nm za Ni²⁺; 0,108 nm za Sm³⁺ i 0,079 nm za Zr⁴⁺) na morfološka, stukturna, optička i fotokatalitička svojstva TiO_2 nanovlakana.

Ideja za korišćenje pomenutih dopanata je proizašla iz nedavnih istraživanja kojima je utvrđeno da TiO_2 nanovlakna dopirana metalima retkih zemalja i prelaznim metalima pokazuju odlična fotokatalitička svojstva u razgradnji različitih vrsta polutanata.^{9,142} U jednom od primera istraživanja je pokazano da dopiranje metalima, nemetalima i drugim, može dovesti do modifikacije morfoloških, optičkih i električnih svojstava TiO_2 čestica, čime se ostvaruje poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti pod dejstvom vidljivog zračenja.^{7,46} U skladu sa navedenim, cilj je bio sintetisati funkcionalna TiO_2 nanovlakna metodom elektropredenja koja će imati poboljšane performanse, modifikacijom TiO_2 strukture dodavanjem jona metala u različitim količinama. Dalje, karakterizacija sintetisanih nanovlakana omogućiće uspostavljanje veze između morfoloških, strukturnih, optičkih i fotokatalitičkih svojstava čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana. Nanovlakna, dobijena u okviru ovog istraživanja, zahvaljujući svojim karakteristikama mogla bi biti predmet nekih budućih ispitivanja, posebno u fotokatalitičkom tretmanu otpadnih voda, tj. uklanjanju različitih vrsta zagađujućih supstanci iz vodenih sredina.

4. Eksperimentalni deo

Čista i dopirana TiO_2 nanovlakna različitim količinama jona Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+} , sintetisana su primenom jednostavne metode elektropredenja, a zatim kalcinisana na temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$, tokom 1 h. U ovom poglavlju biće navedeni svi korišćeni materijali u sintezi uzoraka, a potom i detaljno opisani svi eksperimentalni uslovi pripreme sol-rastvora prekursora i procesa sinteze nanovlakana metodom elektropredenja. Pored toga, biće predstavljene različite metode karakterizacije predenih i kalciniranih nanovlakana, kao i detaljno opisan postupak izvođenja fotokatalitičkih eksperimenata.

4.1. Korišćeni materijali u sintezi nanovlakana

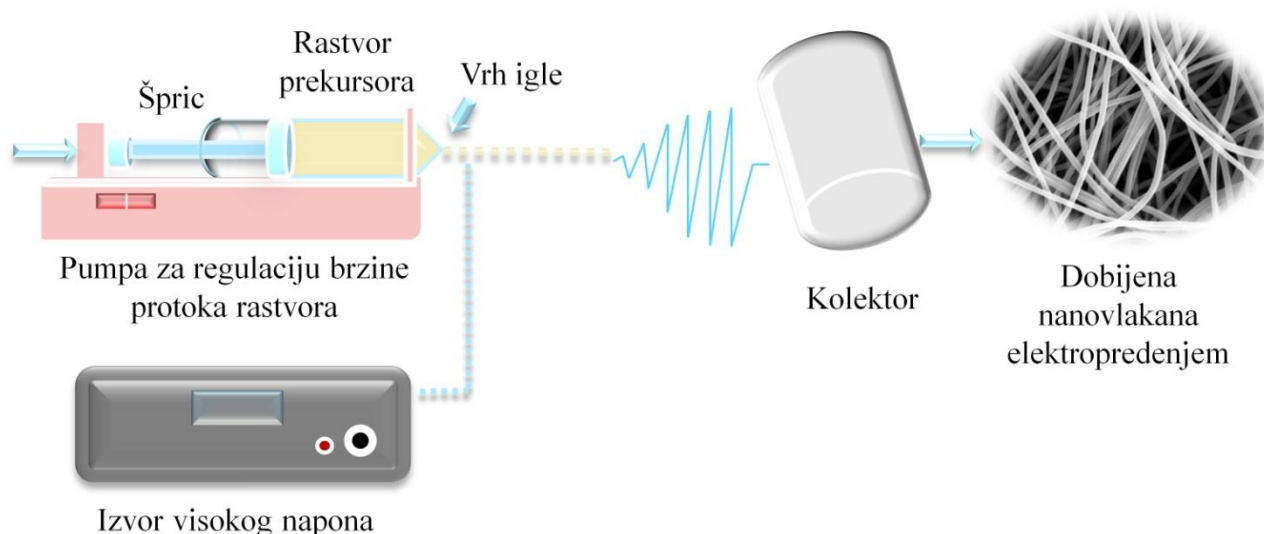
U procesu pripreme rastvora, korišćene su sledeće hemikalije i prekursori: titan izopropoksid (TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), nikl(II)-acetat tetrahidrat (NiAc , $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cirkonijum acetat hidroksid $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_x\text{Zr}(\text{OH})_y, x+y \sim 4)$, samarijum(III)-acetat hidrat $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Sm} \cdot x\text{H}_2\text{O})$, sirćetna kiselina (CH_3COOH , puriss.p.a., ACS reagent), apsolutni etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, puriss. p.a, ACS reagent), polivinilpirolidon (PVP, $M_w=1300000$). Za izvođenje fotokatalitičkih eksperimenata korišćena je metilensko plava boja (MB). Sve navedene hemikalije kupljene su od *Sigma Aldrich* (Merck, Darmstadt, Germany).

4.2. Sinteza nanovlakana

U toku pripreme sol-prekursora, tri glavna koraka su bila:

1. Priprema rastvora A, koji je dobijen mešanjem 0,88 g PVP polimera u 7,5 ml etanola, tokom 1 h na magnetnoj mešalici.
2. U drugom koraku je pripremljen rastvor B. Ovaj rastvor je dobijen mešanjem 1,5 g TTIP sa 3 ml sirćetne kiseline i 3 ml etanola, koji je potom brzo mešan i polako dodavan u rastvor A i nastavljeno je dalje mešanje tokom 1 h ($B \rightarrow A$). Na taj način je nastao rastvor čistog TiO_2 .
3. Treći korak se odnosi na pripremu rastvora C, odnosno pripremu sol-rastvora prekursora dopiranih uzoraka. Rastvor C je nastao pojedinačnim rastvaranjem odgovarajuće količine prekursora dopanta Zr (cirkonijum acetat hidroksid), ili Sm (samarijum(III)-acetat hidrat) ili Ni (nikl(II)-acetat tetrahidrat), koji su praškastom stanju, u 1 ml sirćetne kiseline do postizanja homogenog rastvora (mešanje rastvora C je trajalo kratko). Slična procedura je upotrebljena za pripremu svih dopiranih uzoraka: $\text{TiO}_2\text{-Sm}$, $\text{TiO}_2\text{-Zr}$ i $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ sa odgovarajućim količinama jona dopanta (0,5, 1, 3, i 5 mol. %) Sm, (0,5, 1, 3 i 5 mol. %) Zr i (0,5, 1, 3, 5, i 10 mol. %) Ni. Dopirani TiO_2 rastvori su nastali mešanjem rastvora $C \rightarrow B$, zatim je rastvor B polako dodavan u rastvor A.

Krajnji rastvori svih uzoraka nastali su posle 2 h mešanja. Ovako dobijeni rastvori su dalje podvrgnuti procesu elektropredenja za dobijanje nanovlakana, pri čemu su uslovi sredine za dobijanje nanovlakana podešeni tako da je temperatura prostorije iznosila oko $22\text{ }^\circ\text{C}$ i vlažnost vazduha oko 37%. Šematski izgled sistema za proces elektropredenja koji je korišćen za dobijanje čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana je prikazan na **Slici 7**. Dobijen rastvor je prebačen u čist plastičan špric (zapremine 10 ml i prečnika 1,5 cm), koji je postavljen na pumpu pomoću koje se kontroliše brzina protoka kapi viskoznog rastvora. Primenjen radni napon za formiranje kapi iz metalne igle šprica je iznosio oko 20 kV, dok je rastojanje između kolektora (aluminijumske ili Alu folije) i metalne igle bilo podešeno na 15 cm, sa brzinom protoka $1\text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ i obrtajem oko 1300 rpm. Prilikom uključivanja izvora visokog napona, došlo je do formiranja kapi (viskoznog rastvora polimera) na vrhu metalne igle, koja je usmerena ka kolektoru i vlakna su sakupljana odnosno nanošena na aluminijumsku foliju sa vremenom nanošenja (depozicije) u trajanju od 1 h. Nastala vlakna su dovela do formiranja mreže vlaknaste strukture (bele boje) u tankom sloju na aluminijumskoj foliji, koja je potom pažljivo odvojena pincetom i smeštena u mali keramički sud (lađicu) u peći kako bi se izvršila kalcinacija na temperaturi $500\text{ }^\circ\text{C}$, tokom 1 h i brzinom zagrevanja od $2\text{ }^\circ/\text{min}$.



Slika 7. Šematski prikaz sistema korišćenog u procesu elektropredenja za dobijanje nanovlakana.

4.3. Primjenjene metode u karakterizaciji sintetisanih nanovlakana

Fizičko-hemijska karakterizacija nedopiranih (čistih) TiO_2 i Sm-, Ni-, Zr-dopiranih TiO_2 nanovlakana izvršena je primenom različitih metoda karakterizacije kako bi se dobile informacije o njihovoj strukturi, morfologiji, elementarnom sastavu, teksturalnim svojstvima, kao i informacije o optičkim, fotoluminescentnim i fotokatalitičkim svojstvima nanovlakana. U karakterizaciji sintetisanih predenih i kalciniranih (na $500\text{ }^\circ\text{C}$) nanovlakana, korišćen je veći broj eksperimentalnih metoda.

Termička svojstva svih predenih čistih TiO_2 i Sm- ili Zr- ili Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana ispitana su na osnovu snimljenih TGA-DTA krivih, termogravimetrijskom (TGA) i diferencijalnom termičkom (DTA) analizom, pomoću simultanog termalnog analizatora TA SDT 2960 (Universal V3.7A TA instrumenti, Waters Corporation, Milford, MA, SAD). Uzorci su snimljeni u atmosferi vazduha i zagrevani na temperaturi od $0\text{ }^\circ\text{C}$ do $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sa brzinom zagrevanja od $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

FTIC spektri predenih i kalciniranih nanovlakana, snimljeni su pomoću uređaja Perkin Elmer Spectrum Two (Waltham, MA, SAD), u opsegu $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ i rezolucijom 4 cm^{-1} , sa prigušenom totalnom refleksijom (ATR). Na osnovu dobijenih FTIC spektara, urađena je identifikacija funkcionalnih grupa kod predenih i kalciniranih TiO_2 nanovlakana i zahvaljujući ovoj metodi ispitan je pojedinačan uticaj jona dopanata (Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+}) na strukturu TiO_2 nanovlakana.

Kristalna struktura kalciniranih TiO_2 nanovlakana ispitana je rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) na difraktometru Rigaku Ultima IV (Tokio, Japan), u opsegu od 10° do 90° . Na osnovu snimljenih difraktograma kalciniranih prahova, posmatran je uticaj sva tri dopanata na kristalnu strukturu TiO_2 nanovlakana. XRD spektri su snimljeni sa korakom od $0,05^\circ$, vreme akvizicije 1 korak po minuti koriscenjem Cu K-alfa linije.

Pored toga, primenjena je i metoda Ramanske spektroskopije u karakterizaciji nanovlakana, pri čemu su uzorci čistih TiO_2 i dopiranih nanovlakana $\text{TiO}_2\text{-Sm}$, $\text{TiO}_2\text{-Zr}$ analizirani pomoću uređaja DXR Raman Microscope (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, SAD). Kalcinirani prahovi nanovlakana su pobuđeni emisijom linijom od 532 nm diodnog lasera snage $2,0\text{ mW}$. Rasejana svetlost je analizirana spektrografom sa rešetkom od $900\text{ linija mm}^{-1}$ i spektri su snimljeni sa vremenom ekspozicije od $2,0\text{ sekunde}$ i 10 ekspozicija po spektru. Prilikom analize mikro-Ramanskom spektroskopijom Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana korišćen je konfokalni mikroskop:

Renishaw in Via™ Qontor® Confocal Microscope (Wotton-under-Edge, United Kingdom) i ekscitacioni laser ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$), sa snagom lasera 1,4 mW i rešetkom od 600 linija mm^{-1} .

Prilikom ispitivanja morfologije i kvalitativnog hemijskog sastava uzoraka čistih TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ i $\text{TiO}_2\text{-Zr}$ nanovlakana, korišćen je FEI SCIOS 2 Dual Beam skenirajući elektronski mikroskop (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, SAD), koji radi na 10 kV i koji je opremljen sistemom za energetski disperzivnu spektroskopiju X-zraka (EDS). Pored analize transmisije elektronske mikroskopije sa visokom rezolucijom (HRTEM), snimljeni su i spektri difrakcije elektrona na izabranoj površini (SAED) i izvršeno je angularno slikanje tamnog polja pod velikim uglom (HAADF). Dodatno, HRTEM analiza uzoraka čistih TiO_2 i Sm-, Zr-dopiranih TiO_2 nanovlakana, ispitana je korišćenjem mikroskopa FEI Talos F200X G2 (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, SAD), koji radi na 200 kV, kako bi se dobio detaljniji uvid u strukturu i sastav kalciniranih prahova nanovlakna.

U cilju ispitivanja morfologije predenih i kalciniranih $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ nanovlakana upotrebljen je skenirajući elektronski mikroskop visoke rezolucije (FESEM), modela FEI Quanta FEG (Thermo Fischer Scientific, Waltham MA, SAD), a detaljnija morfološka i strukturna analiza ovih nanovlakana je ispitana na osnovu TEM mikrografija dobijenih TECNAI F20 TEM uređajem (Thermo Fischer Scientific, Waltham MA, SAD), opremljenog sa X-FEG emiterom koji radi na 200 kV. Kod $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ nanovlakna, TEM fotografije su snimljene kamerom Gatan Rio 16 CMOS, dok su Gatan DigiSTEM II i detektor tamnog polja visokog ugla (HAADF) korišćeni za dobijanje STEM slika, a EDX analiza je urađena korišćenjem EDAKS-AMETEK Apollo KSLTV SSD detektora.

Teksturalna svojstva kalciniranih nanovlakana, uključujući određivanje vrednosti specifične površine i zapremine pora, pre i posle dopiranja samarijumom i cirkonijumom, ispitana su na osnovu snimljenih niskotemperaturnih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na 77 K, korišćenjem Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan uređaja (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, SAD). Pre merenja uzorci nanovlakana TiO_2 dopirani jonima Sm^{3+} i Zr^{4+} su pripremljeni tako što su degazirani na 150 °C tokom 10 h pod sniženim pritiskom. Specifična površina (S_{BET}) ovih uzoraka izračunata je prema BET (eng. *Brunauer, Emmett, Teller*) metodi iz linearnog dela izoterme adsorpcije azota, dok je zapremina mezopora (V_{mes}) izračunata prema BJH (eng. *Barret, Joyner i Halenda*) metodi iz desorpcione grane izoterme, a zapremina mikropora (V_{mic}) je izračunata iz alfa-S grafikona. Kada je reč o pripremi uzoraka nanovlakana TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} , pre merenja su degazirani pod vakuumom, a zatim 24 h na 383 K, pri istom zaostalom pritisku. Specifična površina Ni-dopiranih TiO_2 uzoraka je izračunata korišćenjem BET jednačine iz dela adsorpcionih izoterma odabranih po Rouquerolovim (*Rouquerol*) kriterijumima, a ukupna zapremina pora (V_{tot}) uzoraka je određena prema Gurevičevom (*Gurevitch*) pravilu, pri $p/p_0 = 0,98$ (p i p_0 označavaju ravnotežni i zasićeni pritisak azota na temperaturi adsorpcije). Za određivanje zapremine mikropora (V_{mic}) korišćena je Dubinjin-Raduškevič (*Dubinjin-Radushkevich*) metoda, dok su zapremina mezopora (V_{mes}) i distribucija veličine mezopora procenjeni uz pomoć DH (*Dollimore and Heal*) metode iz adsorpcione grane izoterme, korišćenjem Leclouk (*Lecloux*) standardne izoterme.

UV-Vis spektri difuzne refleksije (DRS), snimljeni su u opsegu 200-800 nm pomoću uređaja Shimadzu UV-2600, opremljenog sa ISR2600 Plus integracionom sferom (Kjoto, Japan). Na osnovu dobijenih UV-Vis DRS spektara, ispitana su optička svojstva nanovlakana, a zatim su procenjene vrednosti energetskih procepa (E_g) svih kalciniranih čistih i dopiranih uzoraka.

Spektri fotoluminescence (FL) svih kalciniranih nanovlakana su snimljeni korišćenjem spektrofotometra FL3-331 (Jobin Yvon Horiba, Pariz, Francuska) sa ksenonskom lampom od 450 W i fotomultiplikatorom opremljenim softverom FluorEscence 3.5 (Horiba Scientific, Kjoto, Japan). Koristeći kvarcno optičko vlakno, FL spektri su snimljeni u opsegu od 360-710 nm, nakon ekscitacije na 310 nm, dok je vreme integracije podešeno na 0,1 s. Kod FL analize uzoraka $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ i $\text{TiO}_2\text{-Zr}$, prorezi i pobudnog i emisionog snopa su fiksirani na 2 nm i 5 nm za nanovlakna, dok su kod Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana prorezi pobude i emisioni snopovi fiksirani na 5 nm.

Fotokatalitička svojstva svih kalciniranih prahova nanovlakana praćena su na osnovu snimljenih UV-Vis apsorpcionih spektara korišćenjem UV-Vis spektrofotometara (Shimadzu UV-2600, Kjoto, Japan), a detaljniji uslovi fotokatalitičkih ispitivanja čistih TiO_2 i Sm-, Zr- i Ni-dopiranih TiO_2

nanovlakana predstavljani su u sledećem potpoglavlju.

4.4. Opis fotokatalitičkih eksperimenata

Fotokatalitička aktivnost svih kalciniranih TiO₂ nanovlakana, bez i u prisustvu jona dopanata Sm³⁺, Zr⁴⁺, Ni²⁺ je ispitana pojedinačno, na osnovu praćenja fotokatalitičke razgradnje MB boje pri izlaganju UV-Vis zračenju, koristeći halogenu lampu kao izvor (OSRAM, 300 W, 120 V) koja ima ulogu da simulira Sunčevu svetlost u posebno dizajniranoj fotokatalitičkoj komori. Prema tome, snimljeni su UV-Vis apsorpcioni spektri vodenog rastvora MB boje i praćene su promene u spektrima apsorpcije (apsorpcioni maksimum MB na 663 nm), tokom 180 min ozračivanja u prisustvu TiO₂ fotokatalizatora, u opsegu od 400-800 nm. Detaljan postupak ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka je sledeći:

1. 50 mg praha katalizatora nanovlakna je dispergovano u vodenom rastvoru MB boje sa početnom koncentracijom od 10 mg·L⁻¹;
2. posle 1 h mešanja u mraku (kako bi se postigla adsorpciona-desorpciona ravnoteža), uključena je halogena lamp (intenziteta ~1000 Wm⁻²), gde su alikvoti (3 ml) prikupljeni tokom 3 h i potom filtrirani kroz filtere (PVDF, 0,22 µm).

U okviru ovog istraživanja, određena je i **fotokatalitička efikasnost razgradnje** (degradacije, η) vodenog rastvora MB boje kod svih kalciniranih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana, pomoću sledeće formule:¹⁴³

$$\eta (\text{efikasnost razgradnje, \%}) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \dots \dots \dots (18)$$

pri čemu C_0 predstavlja početnu koncentraciju rastvora u nultom trenutku ($t=0$), a C_t koncentraciju rastvora boje u trenutku t . Nakon toga, ispitana je i mogućnost ponovne upotrebe odabranih uzoraka nanovlakana koji su pokazali poboljšanu fotokatalitičku aktivnost, kao i njihova stabilnost tokom tri ciklusa, pri čemu je katalizator nakon svakog ciklusa odvojen od rastvora centrifugiranjem i osušen na vazduhu.

5. Rezultati i diskusija

U ovoj doktorskoj disertaciji razvijen je postupak za dobijanje novih funkcionalnih nanovlakana na bazi TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+} . Ispitana su termička, morfološka, strukturna i optička svojstva nanovlakana TiO_2 , kao i njihova fotokatalitička aktivnost za razgradnju organske boje (MB) i dobijeni rezultati primenjenih metoda karakterizacije svih sintetisanih uzoraka nanovlakana prikazani su i diskutovani u ovom poglavlju.

Detaljan pregled korišćenih naziva i oznake svih sintetisanih uzoraka sa odgovarajućom količnom dopanata nalazi se u **Tabeli 5**. U daljem tekstu, nanovlakna koja su dobijena nakon elektropredenja su označena kao *predena nanovlakana*. Nanovlakna nakon tretmana u peći na $500\text{ }^\circ\text{C}$ (tokom 1 h), označena su kao *kalcinisana nanovlakna*.

Tabela 5. Korišćeni nazivi i skraćenice sintetisanih uzoraka nanovlakana titan dioksida.

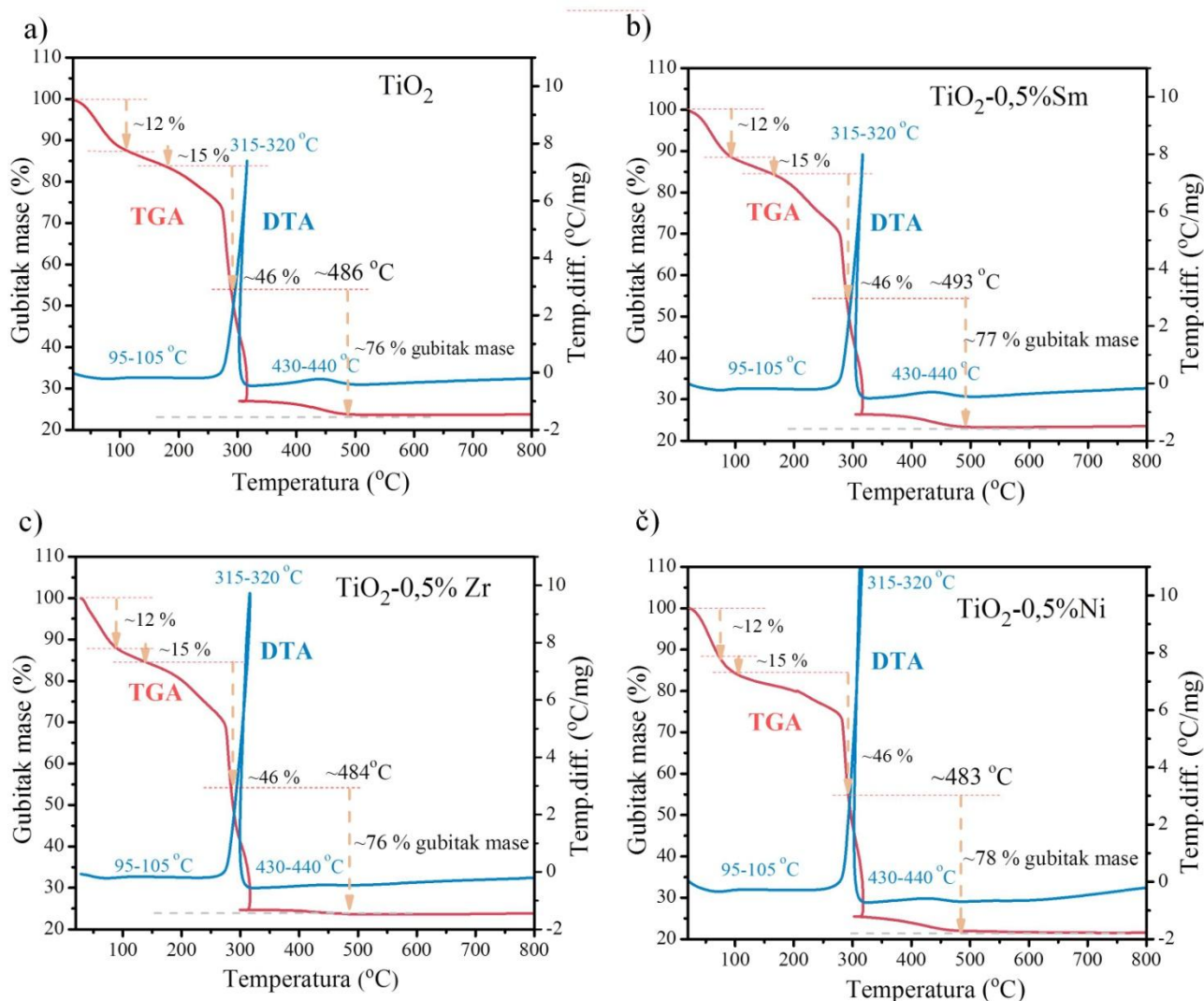
Nazivi sintetisanih uzorka	Oznake uzoraka	Sadržaj dopanta (u mol.%)
Nanovlakna čistog titan(IV)-oksida	TiO_2	-
Nanovlakna titan(IV)-oksida dopirana jonima samarijuma (Sm^{3+})	TiO_2 -0,5% Sm	0,5
	TiO_2 -1,0% Sm	1,0
	TiO_2 -3,0% Sm	3,0
	TiO_2 -5,0% Sm	5,0
Nanovlakna titan(IV)-oksida dopirana jonima cirkonijuma (Zr^{4+})	TiO_2 -0,5% Zr	0,5
	TiO_2 -1,0% Zr	1,0
	TiO_2 -3,0% Zr	3,0
	TiO_2 -5,0% Zr	5,0
Nanovlakna titan(IV)-oksida dopirana jonima nikla (Ni^{2+})	TiO_2 -0,5% Ni	0,5
	TiO_2 -1,0% Ni	1,0
	TiO_2 -3,0% Ni	3,0
	TiO_2 -5,0% Ni	5,0
	TiO_2 -10,0% Ni	10,0

5.1. Karakterizacija TiO_2 nanovlakana dopiranih jonima Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+}

5.1.1. Termijska analiza predenih nanovlakana

Termijska svojstva predenih čistih TiO_2 i Sm-, Zr- i Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana ispitana su korišćenjem metoda termijske analize kao što su termogravimetrijska (TGA) i diferencijalna termijska analiza (DTA), a dobijeni rezultati su prikazani na **Slikama 8 do 10**. Rezultati detaljnije termijske analize prikazani su na primeru čistih TiO_2 nanovlakana (**Slika 8.a**) i TiO_2 nanovlakana dopiranih sa najmanjom količinom jona dopanta Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+} (0,5%) na **Slici 8.b-8.č**, na kojima se jasno vidi značajan gubitak mase koji se dešava kroz nekoliko koraka u različitim temperaturnim regionima.

Na **Slici 9** predstavljeni su TGA-DTA dijagrami TiO_2 nanovlakana dopiranih sa većom količinom jona dopanata (1,0% i 3,0%), a zatim na **Slici 10** sa 5,0% i 10,0% jona dopanta. Na taj način je ispitan uticaj sva tri dopanata (Sm^{3+} , Zr^{4+} , Ni^{2+}), pojedinačno i u različitim količinama (0,5-10,0 mol. %) na termijska svojstva TiO_2 nanovlakana, koja su dobijena metodom elektropredenja i u nastavku teksta će biti detaljno razmatrani.

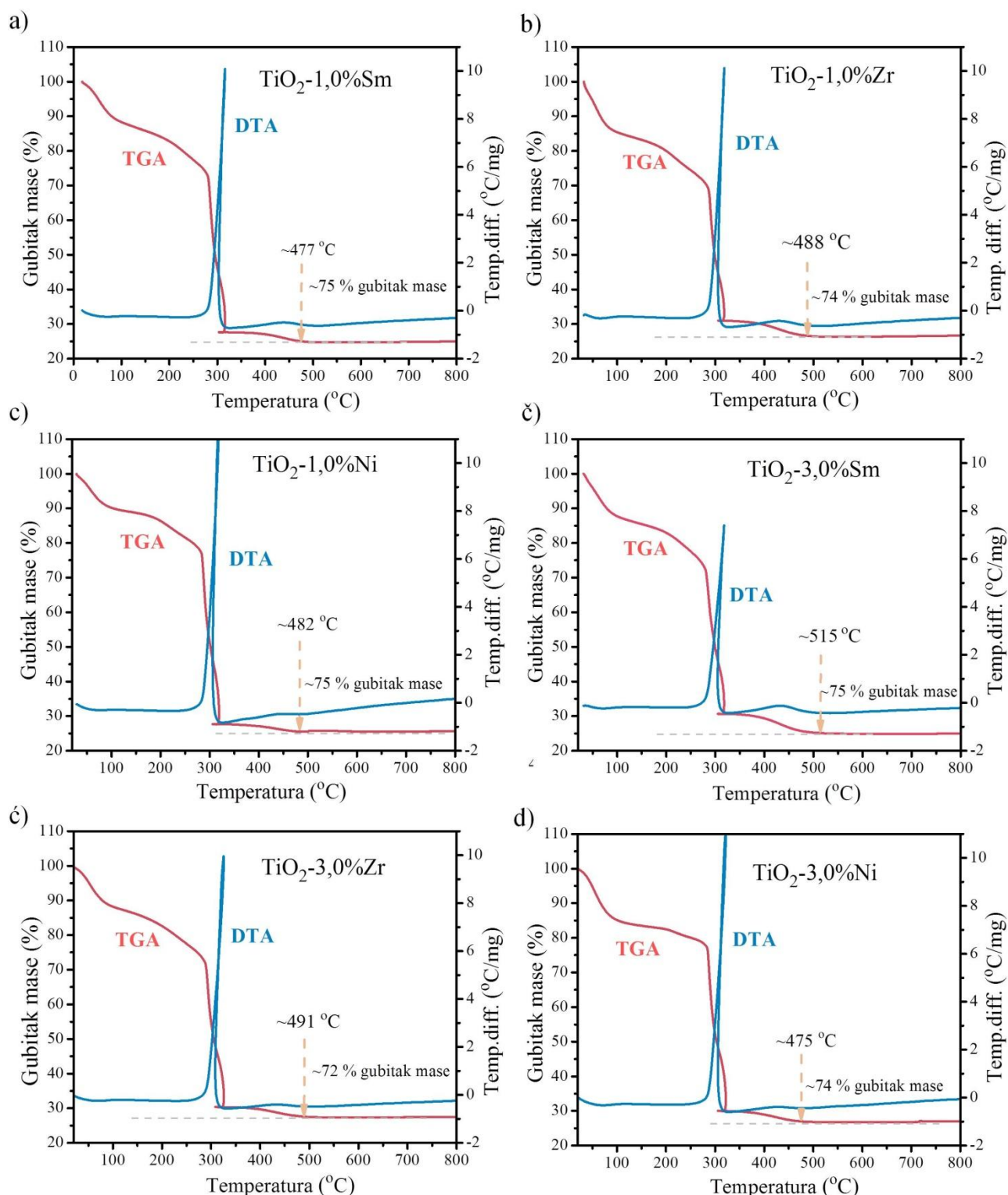


Slika 8. TGA-DTA dijagrami predenih čistih TiO_2 nanovlakana (a) i TiO_2 dopiranih nanovlakana najmanjom količinom jona (0,5%) dopanata: 0,5% Sm^{3+} (b), 0,5% Zr^{4+} (c), 0,5% Ni^{2+} (d). TGA kriva je tamno crvene boje, DTA kriva je plave boje.

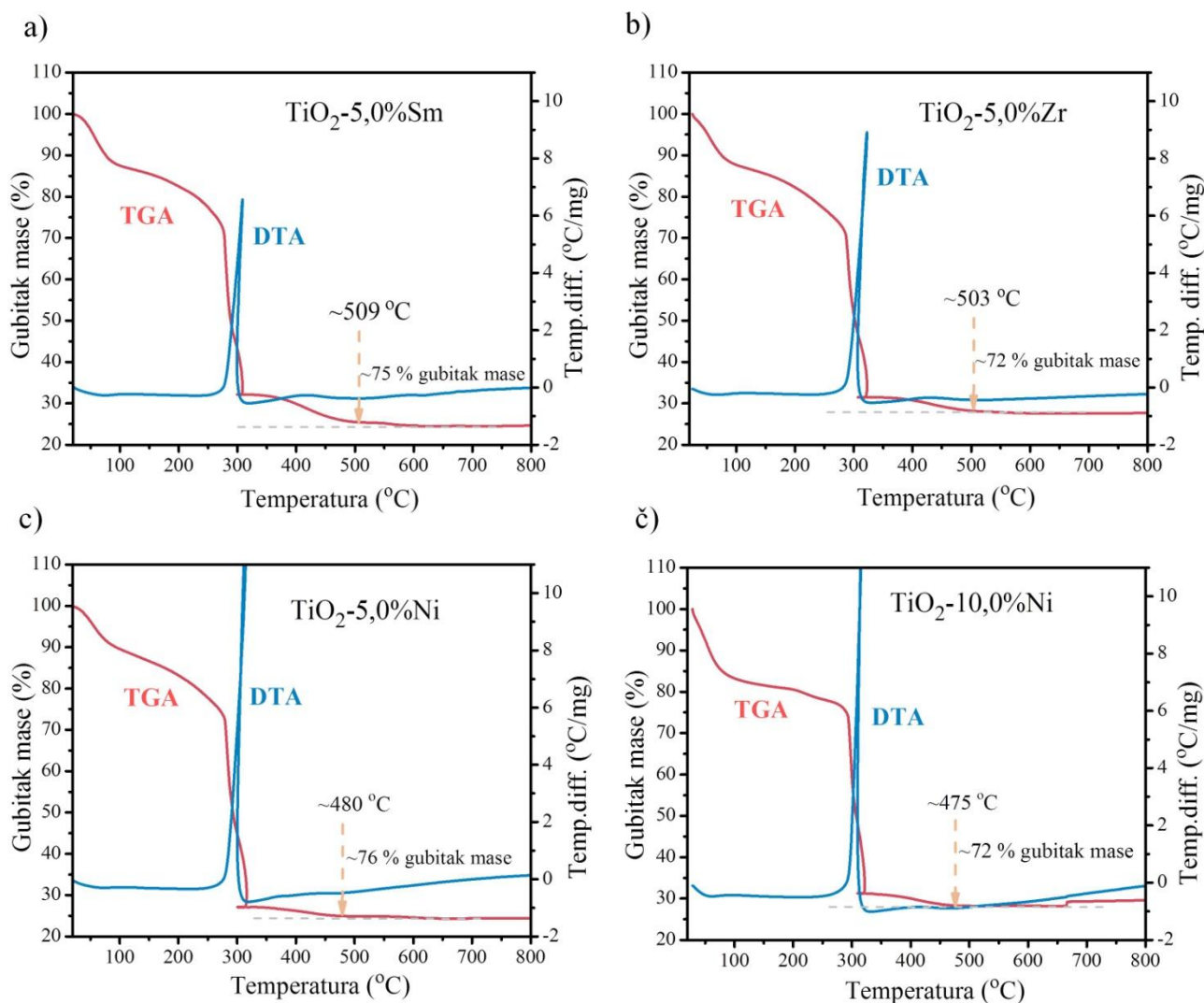
Na osnovu rezultata termijske analize uočena je velika sličnost u poređenju TGA i DTA krivih kod čistih TiO_2 nanovlakana (na **Slici 8.a**) i svih Sm-, Zr- i Ni-dopiranih nanovlakana TiO_2 sa malom količinom jona dopanata (0,5%), prikazanih na **Slici 8.b do 8.d**. Ukupan gubitak mase na TGA krivama, na temperaturi oko 490 °C, za čista TiO_2 i $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Sm}$ i $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Zr}$ dopirana nanovlakana iznosi oko 76%, dok se za $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Ni}$ nanovlakna iznosi oko 78%. Takođe, slično ponašanje ovih materijala je uočeno i u prisustvu većih količina dopanata.

Sa dodatkom 1% Sm (**Slika 9.a**), 1% Zr (**Slika 9.b**) i 1,0% Ni na **Slici 9.c**, ukupan gubitak mase na TGA krivama iznosio je između 73-75% za vrednost temperature oko 490 °C, dok je ukupan gubitak mase na **Slici 9.d do 9.f** za 3% Sm, 3% Zr, 3% Ni iznosio od 72-75% za opseg temperatura od 475-490 °C. Pored toga, ako se razmatraju TGA-DTA krive sa najvećim sadržajem ovih dopanta (5% Sm, 5% Zr i 5% Ni), prikazanim na **Slici 10.a do 10.c**, gubitak mase na TGA krivim je iznosio 72-75% na temperaturi oko 490 °C, dok su na temperaturi oko 500 °C vrednosti gubitka mase ostale približno iste, odnosno masa ostatka se nije značajnije menjala na višim temperaturama. Takođe, na **Slici 10.d**, predena nanovlakna TiO_2 sa najvećim sadržajem dopanta (10,0% Ni), na temperaturi do 490 °C imaju gubitak mase oko 72%, što ukazuje da i povećan sadržaj ovih dopanta nije doveo do velikih razlika u gubitku mase u odnosu na čista TiO_2 vlakana (~76%, ~490 °C). Prema tome, vrednosti ukupnih gubitaka mase svih predenih nanovlakana na temperaturi od 490 °C kreću se između 72-78%, a iznad ove temperature gubitak mase je ostao konstantan. Na osnovu dobijenih

rezultata TGA-DTA analize i ranijih istraživanja, uočeni gubici mase se mogu posmatrati kroz nekoliko regiona i pripisati određenim procesima koji se odnose na isparavanje rastvarača, razgradnju polimera i gubitak organske materije.



Slika 9. TGA-DTA dijagrami predenih dopiranih TiO_2 nanovlakana sa: 1,0% Sm (a), 1,0 % Zr (b), 1,0% Ni (c), 3,0% Sm (č), 3,0 % Zr (ć) i 3,0% Ni (d). TGA kriva je tamno crvene boje, DTA kriva je plave boje.



Slika 10. TGA-DTA dijagrami predenih dopiranih TiO_2 nanovlakana sa: 5,0% Sm (a), 5,0 % Zr (b), 5,0% Ni (c) i 10% Ni (d). TGA kriva je tamno crvene boje, DTA kriva je plave boje.

U radu M. Changa i saradnika, gubitak mase je posmatran kroz četiri temperaturska regiona pri analizi termičkih svojstava TiO_2 nanovlakna dopiranih jonima europijuma (Eu^{3+}).¹⁴⁴ Slično razmatranje, primenjeno je i na rezultate dobijene u ovoj disertaciji. Posmatrajući TGA-DTA dijagrame na **Slikama 8-10**, može se uočiti da je u prvom regionu, u opsegu temperatura oko 20-105 °C javlja mali gubitak mase oko 12%. Ovaj gubitak mase se može pripisati gubitku vlage i isparavanju zarobljenih molekula rastvarača u nanovlaknima.¹⁴⁴ Sličano ponašanje je primećeno i u radu I.M.A. Mohamed-a i saradnika, u regionu 30-155 °C, gde je detektovan endotermni proces, a potvrđeno je gubitkom mase (14,49%) na termogravimetrijskoj krivi, kao rezultat isparavanja svih molekula rastvarača.¹⁴⁵ U sledećem regionu (105-280 °C) detektovan je gubitak mase od oko 15%, a pripisuje se razlaganju korišćenog prekursora titan izopropoksida (TTIP), dok treći region, između 280 i 310 °C (sa gubitkom mase od 46%) i poslednji, između 310 i 485 °C na TGA krivama, nastaje kao posledica razlaganja korišćenog PVP polimera, organskih molekula i potom formiranja čistog oksida.^{144,145}

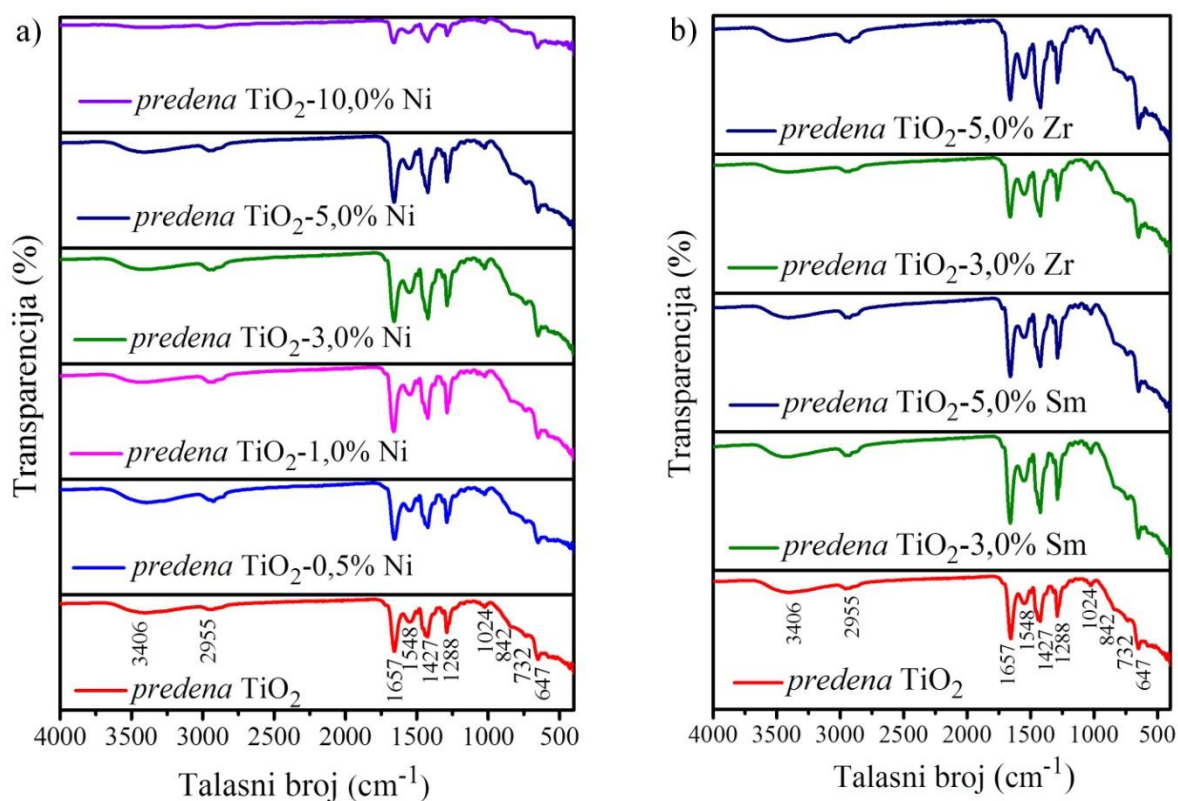
Na DTA krivama prisutan je slab egzoterman pik na oko 100 °C kod svih predenih nanovlakana, a posebno je označen na **Slici 8.a** kod čistih TiO_2 predenih nanovlakana (95-105°C). Prvi intenzivan i uzak egzoterman pik se uočava na DTA krivama svih predenih nanovlakana (na **Slikama 8-10**) na temperaturi od oko 315° C (310-330 °C), najverovatnije zbog razlaganja prekursora titana i pirolize PVP polimera, dok se drugi širi egzoterman pik, nižeg intenziteta uočava na oko 430-440 °C, koji se može pripisati razgradnji glavnog lanca PVP polimera, a verovatno i razgradnji prekursora korišćenih

dopanata (kod dopiranih uzoraka).¹⁴⁴ Međutim, kod dopiranih TiO₂ nanovlakana se ne može sa sigurnošću reći da ovi detektovani mali pikovi odgovaraju korišćenim prekursorima dopanata (Sm, Zr, Ni) u TGA-DTA dijagramima, pošto je veoma mala količina dopanata prisutna u uzorcima nanovlakana.

Na osnovu rezultata termijske analize, ustanovljeno je da svi dobijeni uzorci predenih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana pokazuju slično ponašanje pri zagrevanju u atmosferi vazduha, pri čemu nisu uočene neke velike promene sa dodatkom različite količine jona dopanta. Kako u ovom istraživanju nije uočen dalji gubitak mase iznad temperature od 490 °C, prilikom snimanja TGA-DTA krivih u vazduhu, može se reći da ova temperatura predstavlja najnižu temperaturu potrebnu za dobijanje čistog oksida bez sadržaja ugljenika, sa kojom se ostvaruje oksidacija preostalog ugljenika i formiranje ugljen-dioksida, kao produkta sagorevanja.¹⁴⁶ U tom pogledu, temperatura 500 °C koja je korišćena u ranijim istraživanjima, biće i ovde upotrebljena za temperaturu kalcinacije nanovlakana kako bi se dobio čist oksid (TiO₂).¹⁴⁵ Prema tome, sva sintetisana čista i dopirana predena nanovlakna TiO₂ su nakon procesa elektrospredenja kalcinisana u peći na temperaturi od 500°C, tokom 1 h, sa brzinom zagrevanja od 2 °min⁻¹.

5.1.2. Analiza nanovlakana metodom infracrvene spektroskopije

FTIC spektroskopija predstavlja jednu od najčešće korišćenih metoda u hemijskoj karakterizaciji nanovlakana, a dobijeni spektar daje informaciju o hemijskom sastavu/strukturi materijala.¹²¹ Snimljeni infracrveni spektri uzoraka predenih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana sa primenom ATR-FTIC spektroskopije, prikazani su na **Slici 11**. Svi navedeni FTIC spektri uzoraka pre kalcinacije su snimljeni u opsegu od 400-4000 cm⁻¹, pomoću kojih je dalje ispitan kvalitativni hemijski sastav dobijenih vlakana, na osnovu identifikacije odgovarajućih funkcionalnih grupa.



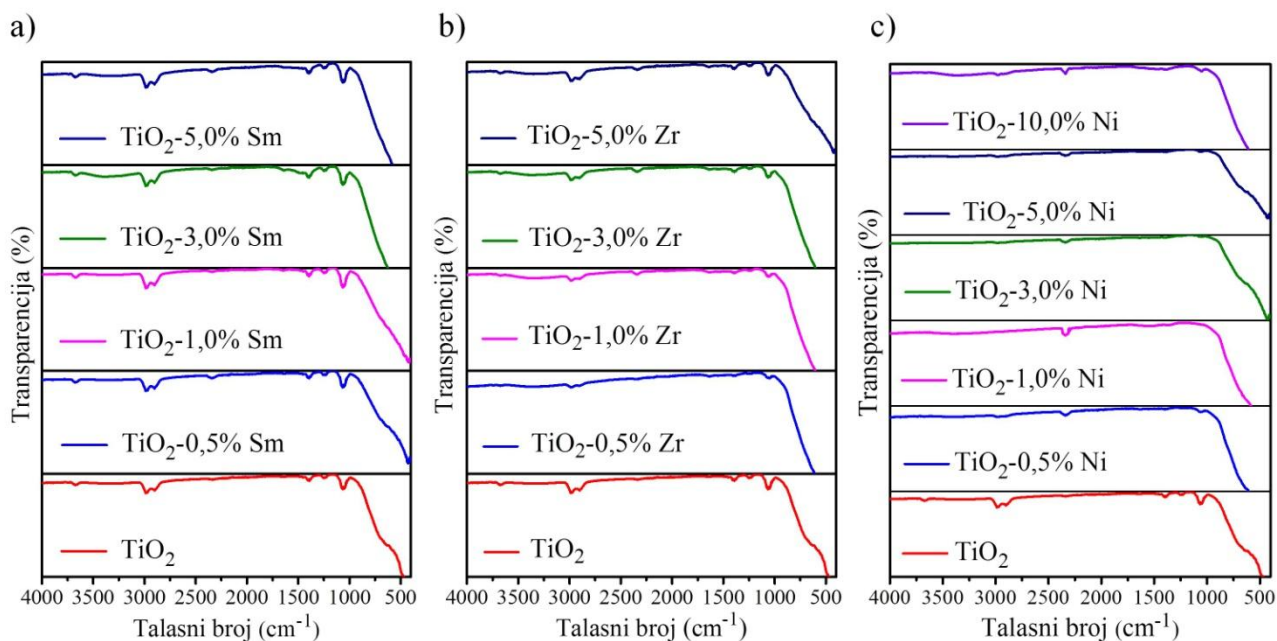
Slika 11. ATR-FTIC spektri predenih čistih TiO₂ nanovlakana, kao i predenih TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Ni²⁺ (a), predenih TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Sm³⁺ i TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Zr⁴⁺ (b).

Prema dobijenim rezultatima predenih nanovlakana na **Slici 11**, može se uočiti velika sličnost među dobijenim infracrvenim spektrima uzoraka predenih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana, koji pokazuju dobro slaganje sa dobijenim FTIC spektrima iz ranijih istraživanja koja se zasnivaju na TiO₂ nanovlaknima. Prema tome, može se reći da dobijeni FTIC spektri transparentije imaju prisutne slične trake koje se mogu pripisati funkcionalnim grupama koje potiču od PVP polimera i metalnog prekursora-titan izopropoksida u čistim TiO₂ nanovlaknima.^{147,148}

Pojava prve široke trake na **Slici 11** sa maksimumom na oko 3406 cm⁻¹ koja se pojavljuje u spektrima svih predenih nanovlakana može se pripisati vibraciji istezanja OH grupe adsorbovanih molekula vode.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Pored toga, traka apsorpcije sa maksimumom oko 2955 cm⁻¹ i ramenom oko 2870 cm⁻¹ u oblasti talasnih brojeva 3000-2827 cm⁻¹ najverovatnije odgovara vibracijama istezanja CH₃ i CH₂ grupe.¹⁴⁸ Dalje, traka na položaju oko 1657 cm⁻¹ se može pripisati C=O istežućim vibracijama, dok je u istraživanju D. Vu i saradnika ova traka uočena na 1650 cm⁻¹, što ukazuje na dobro slaganje sa prethodnim rezultatima.¹⁴⁸ Takođe, traka apsorpcije na oko 1548 cm⁻¹ odgovara C-C istežućim vibracijama prstena, karakteristična traka apsorpcije PVP polimera, dok se traka na oko 1427 cm⁻¹ pripisuje CH vibraciji, odnosno vibraciji vezivanja CH₂ grupe.¹⁴⁸⁻¹⁵²

Prisustvo jake trake na oko 1288 cm⁻¹ odnosi se na vibraciju istezanja terciarnog amina C-N, za koje se može pretpostaviti da potiču od PVP polimera.^{150,151} Dalje, trake apsorpcije koje se pojavljuju na oko 732 i 647 cm⁻¹ mogu se povezati sa Ti-O-Ti vibracijom prekursora titan izopropoksida i Ti-O, metal-kiseoničnim vezama.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Dodatne trake apsorpcije koje bi mogle da se pripišu Sm-O ili Zr-O ili Ni-O vezama nisu mogle jasno da se uoče u spektrima dopiranih predenih TiO₂ nanovlakana, najverovatnije zbog malog sadržaja prisutnih dopanata.¹⁵²

Sa druge strane, analiza kalciniranih TiO₂ nanovlakana na **Slici 12** je malo jednostavnija, s obzirom da je najveći deo organskih komponenti nestao nakon kalcinacije na 500 °C i može se uočiti prisustvo manjeg broja traka slabijeg intenziteta u poređenju sa prednim nanovlaknima. U tom slučaju, na FTIC spektrima kalciniranih nanovlakana nisu detektovane jake trake koje potiču od organske materije, što ukazuje da je dobijen čist oksid TiO₂ nakon kalcinacije.



Slika 12. ATR-FTIC spektri kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Sm³⁺ (a), TiO₂ nanovlaknima dopirani jonima Zr⁴⁺ (b), TiO₂ nanovlaknima dopirani jonima Ni²⁺ (c), dobijenih nakon kalcinacije na 500°C, tokom 1h. Radi poređenja prikazan je na i FTIC spektar čistih TiO₂ nanovlakana.

Pikovi manjeg intenziteta na oko 2980 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ koji se pojavljuju u FTIC spektrima kalciniranih nanovlakana najverovatnije nastaju kao rezultat C-H vibracije istezanja primarnog

alkohola.¹⁴⁹ Preostali slabiji FTIC signal koji se javlja od 1500-1200 cm⁻¹ na **Slici 12** na oko 1400 cm⁻¹ najverovatnije odgovara C-H vibraciji, dok se pik na oko 1250 cm⁻¹ odnosi na vibracije istezanja tercijalnog amina C-N, koji se može pripisati ostatku polimera PVP.^{148-150,152} Pored toga, ovde nisu prisutne trake na oko 700 cm⁻¹ koje potiču od prekursora (TTIP), a koje se pripisuju Ti-O-Ti vezama.¹⁵⁰ Prisutna traka na oko 650 cm⁻¹ se može pripisati Ti-O vezi, a koja se jasno uočava kod čistih TiO₂ nanovlakana na **Slici 12** (FTIC spektar crvene boje).^{147,150} Naime, prisustvo ove trake potvrđuje formiranje TiO₂, dok je značajno pomeranje trake sa 650 cm⁻¹ ka 450 cm⁻¹ ukazuje na istezanje Ti-O veze i preuređenje kristalne strukture TiO₂ pri kalcinaciji (prelazak iz amorfne u kristalnu strukturu).¹⁴⁸⁻¹⁵¹ Prema tome, svi FTIC spektri Sm-, Zr- i Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana (na **Slici 12**), imaju prisutne slične trake u opsegu od 1000-4000 cm⁻¹, uglavnom slabijeg intenziteta u odnosu na predena nanovlakna (**Slika 11**), što takođe ukazuje na odlazak većeg dela organske materije i formiranje kristalne strukture kod ovih uzoraka nakon procesa kalcinacije (na 500 °C).

5.1.3. Ispitivanje kalciniranih nanovlakana metodom rendgenske difrakcije na prahu

Strukturna karakterizacija kalciniranih čistih TiO₂, TiO₂-Sm, TiO₂-Zr i TiO₂-Ni nanovlakana je ispitana anlizom rendgenske difrakcije na prahu. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) predstavlja moćnu, nedestruktivnu i veoma značajnu tehniku koja ima široku primenu i jedna je od najčešće korišćenih tehnika u karakterizaciji nanovlakana, a koristi se u karakterizaciji velikog broja materijala, poput minerala, metala, poluprovodnika, zatim u proučavanju kristalnih struktura i identifikaciji faza. Pored toga, XRD analizom se mogu dobiti informacije o strukturi i veličini kristala, parametrima kristalne rešetke, stepenu kristalichnosti, faznoj transformaciji, razmaku između atomskih ravni, položaj atoma, njihov raspored u svakoj jediničnoj ćeliji, kristalografska orijentacija i tekstura kristala, defomacije rešetke i postojanju defekta u kristalu.^{121,153,154}

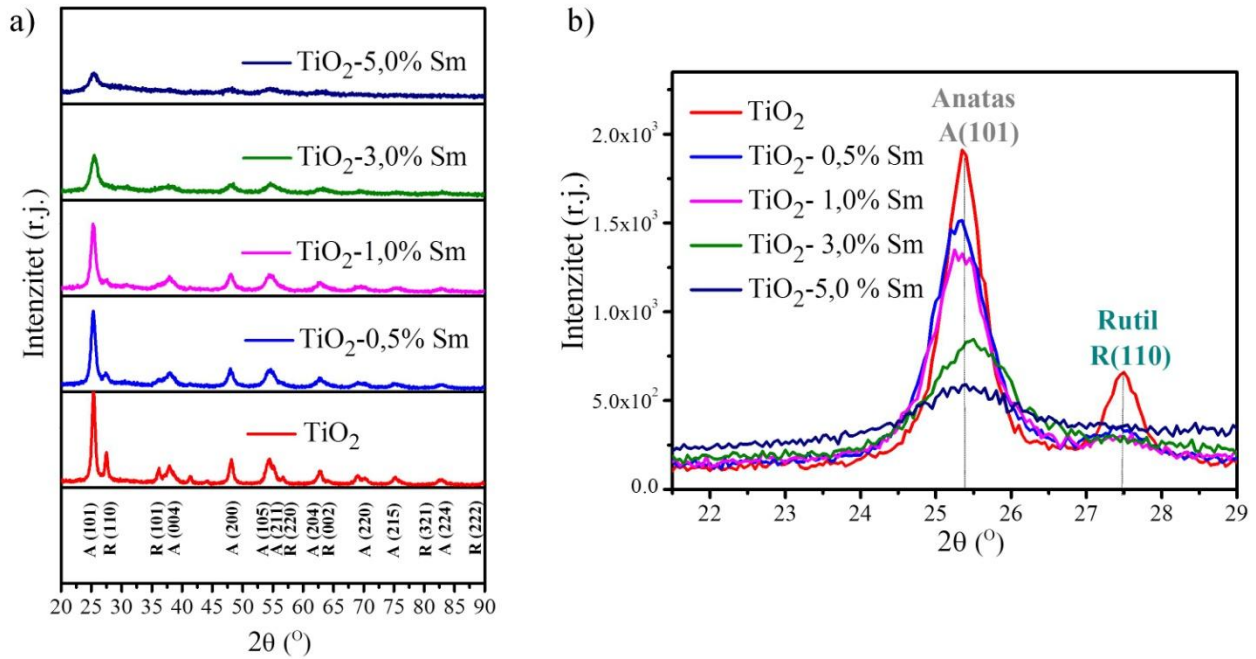
Jedan od značajnih parametara kristalne rešetke, kao što je veličina kristalita se može proceniti na osnovu Šererove (*Scherrer*) jednačine:¹⁵³

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots(19)$$

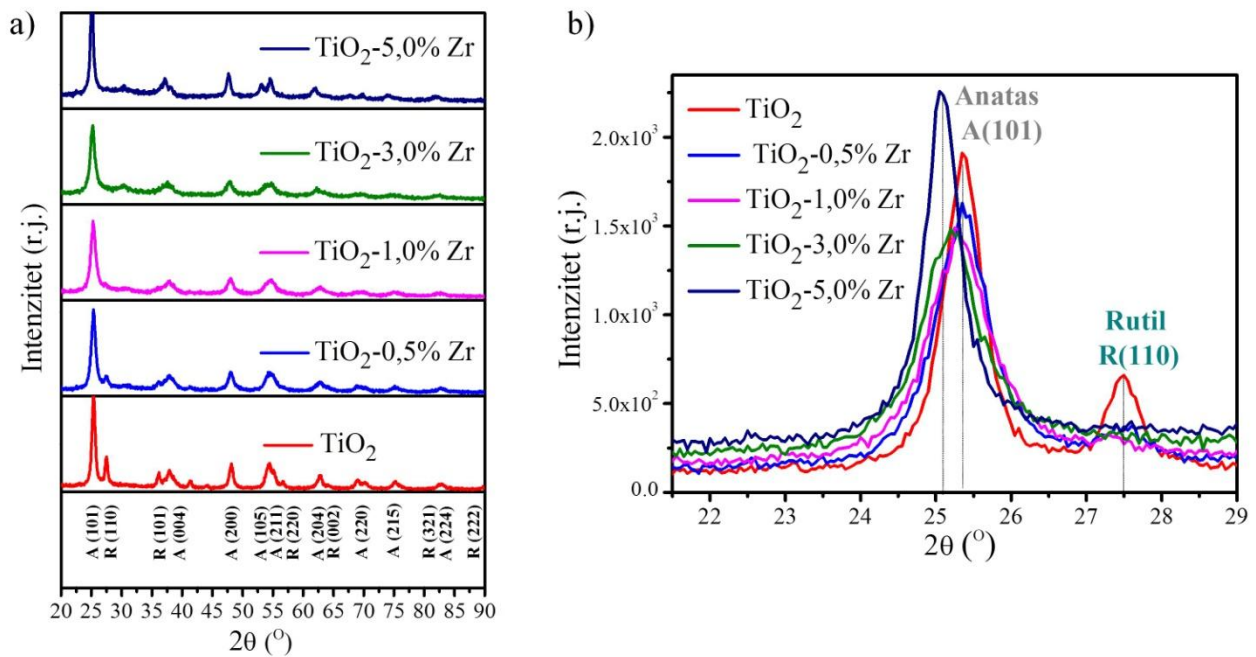
u kojoj *D* predstavlja veličinu kristalita, *K* Šererovu konstantu (vrednost je 0,9), a λ talasnu dužinu X (rendgenskog) zračenja, dok je *B* puna širina difrakcione linije na polovini maksimuma intenziteta i θ (*teta*) je ugao difrakcije. Snimljeni difraktogrami svih kalciniranih uzoraka nanovlakana prikazani su na **Slikama 13-15**, na osnovu kojih je ispitan uticaj različitih jona dopanata (Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺) na strukturna svojstva TiO₂ nanovlakana.

Na osnovu snimljenih difraktograma na **Slikama 13-15**, utvrđeno je da svi kalcinirani prahovi nanovlakana na 500 °C, poseduju dve kristalne faze: anatas (A) na osnovu JCPDS kartice broj: 21-1272 i rutil (R) na osnovu JCPDS karticom broj: 21-1276. Pored toga, određena je i prosečna veličina kristalita anatasa i rutila kod čistih TiO₂ i Sm-, Zr- i Ni-dopiranih TiO₂ kalciniranih prahova nanovlakana (na 500 °C) primenom Šererove jednačine (**jednačina 19**), kao i sadržaj ovih kristalnih faza u TiO₂ na osnovu intenziteta difrakcije rendgenskih zraka (*I_A* i *I_R*), kojim odgovara (101) refleksija anatasa i (110) rutila.

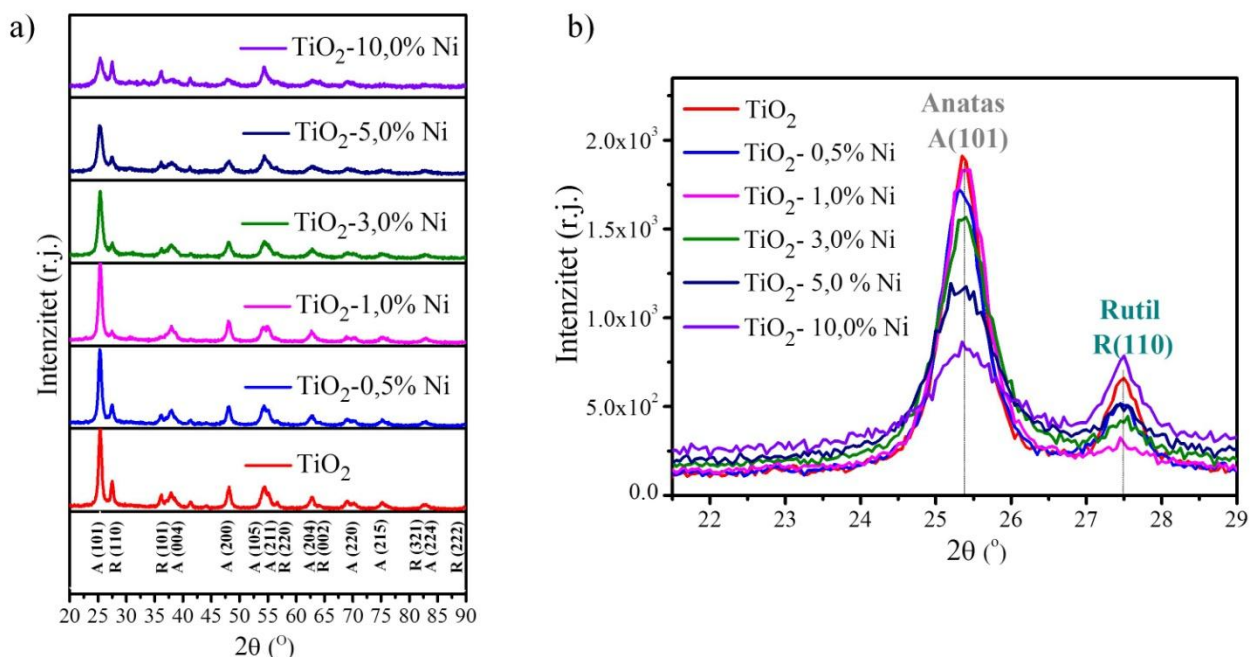
U snimljenim difraktogramima čistih TiO₂ nanovlakana na **Slikama 13-15** (crvene boje), jasno se uočavaju oštre refleksije od kristalnih faze, pri čemu je anatas faza dominantna sa 73 wt.% u odnosu na sadržaj rutila (27 wt.%). Kalcinirana TiO₂ nanovlakana imaju difraktogram koji je tipičan za nanomaterijale na bazi titan dioksida i u kojem se pojavljuju karakteristični oštri pikovi na položajima oko 25,4°, 27,6°, 35,9°, 37,8°, 48,1°, 53,5° i 54,2° sa odgovarajućim Milerovim indeksima A(101), R(110), R(101), A(004), A(200), A(105), A(211) što je u skladu sa korišćenim JCPDS karticama ovih faza. Pored toga, ovi difrakcioni pikovi su uočeni i u radu *J.P. Dhal*-a i saradnika, na sličnim položajima u difraktogramima TiO₂ nanovlakana, koji su kalcinirani na 500 °C.¹⁵⁵ Strukturu čistih TiO₂ nanovlakana odlikuje visoka kristalichnost, a vrednost prosečne veličine kristalita (prema **jednačini 19**) za anatas fazu iznosi 13 nm, a rutilnu 16 nm, a pored ovih kristalnih faza nije uočena nijedna druga faza u uzorcima ispitivanih nanovlakana.



Slika 13. Difraktogrami kalciniranih čistih i Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana (a) i uvećan deo difraktograma intenzivne refleksije (101) ravni anatasa i (110) ravni rutila (b).



Slika 14. Difraktogrami kalciniranih čistih TiO₂ i Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana na 500°C (a) i uvećan deo difraktograma intenzivne refleksije (101) ravni anatasa i (110) ravni rutila (b).



Slika 15. Difraktogrami kalciniranih čistih i Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana na 500°C (a) i uvećan deo difraktograma intenzivne refleksije (101) ravni anatasa i (110) ravni rutila (b).

Kada je reč o TiO₂ nanovlaknima dopiranim malom količinom jona Sm³⁺ (0,5%) na **Slici 13.a** i **13.b**, može se uočiti takođe prisustvo svih pomenutih refleksija anatasa i rutila, što je u skladu sa odgovarajućim JCPDS karticama, ali manjeg intenziteta u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna. Smanjenje intenziteta ovih refleksija je posebno uočeno pri dodatku veće količine jona dopanta (5,0% Sm³⁺). Pored toga, primećeno je da se sadržaj rutilne faze smanjuje sa povećanjem količine jona Sm³⁺. Naime, kod kalciniranih uzoraka TiO₂-0,5% Sm sadržaj rutila iznosi 16 wt.% i anatasa 84 wt.%, a zatim kod TiO₂ nanovlakana dopiranih sa većom količinom ovog dopanta (iznad 1,0% Sm), sadržaj rutila postaje zanemarljiv, što se odražava i na smanjenje intenziteta rutilnih pikova u difraktogramu ovih uzoraka na **Slici 13**, a najviše je prisutno kod uzorka sa najvećom količinom jona Sm³⁺, kod TiO₂-5,0%Sm nanovlakna. U difraktogramima svih Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana, nije uočeno prisustvo nijedne druge faze osim navedenih kristalnih faza anatasa i rutila. Pored toga, nisu zabeleženi ni difrakcioni pikovi koji bi odgovarali samarijumu, što je najverovatnije zbog male koncentracije prisutnog dopanta.¹⁶ Kod svih kalciniranih Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana nije uočena ni značajnija promena u položaju ovih pikova, ali je zato prisutna supresija ili sprečavanje fazne transformacije anatasa u rutilnu fazu. Slično ponašanje je i ranije primećeno kod uzoraka TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺, kao što je na primer u radu Q. Xiao i saradnika, gde je relativni odnos rutila i anatasa smanjen sa povećanjem sadržaja samarijuma, što pokazuje da je transformacija anatasne u rutilnu fazu u velikoj meri inhibirana (sprečena) dopiranjem jonima samarijuma.¹⁵⁶ Jedno od objašnjenja za ovakvo ponašanje može biti stabilizacija anatasne faze sa okolnim jonima retkih zemalja (kao što su joni Sm³⁺ u ovom slučaju), kroz formiranja Ti-O-Sm veza, koje su verovatno dovele do sprečavanja prelaska anatasne u rutilnu fazu.¹⁵⁶ Takođe, u radu V.A. Dinkara i saradnika, ustanovljeno je da dopiranje samarijumom sprečava faznu transformaciju anatasne u rutilnu fazu.¹⁶ Ako se uzmu u obzir i veličine kristalita, primećeno je da su prosečne vrednosti veličine kristalita kod Sm-dopiranih TiO₂ uzoraka niže nego kod čistih TiO₂ nanovlakna, što ukazuje da je uvođenje jona Sm³⁺ dovelo do smanjenja kristaliničnosti i veličine kristalita obe faze, što je na **Slici 13** detektovano u vidu proširenja i smanjenja intenziteta difrakcionih pikova. Nanovlakna TiO₂ sa najmanjom količinom jona Sm³⁺ (0,5%) imaju vrednosti veličine kristalita anatasa koji se kreću između 5 nm i 9 nm (a 7 nm kod rutila), koji se zatim smanjuju sa povećanjem sadržaja ovog dopanta. Na osnovu ranijih istraživanja, smanjenje veličine kristalita kod dopiranih materijala može nastati kao posledica segregacije jona samarijuma na granici zrna titana, što dovodi do usporavanja rasta zrna sa

kontrolisanjem direktnog kontakta zrna titana.¹⁶

Snimljeni difraktogrami kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopirani jonima Zr⁴⁺ (0,5-5,0 mol. %), na **Slici 14** ukazuju da su ovi uzorci zadržali visoku kristaličnost sa povećanjem sadržaja dopanta u odnosu na uzorke TiO₂ nanovlakana dopirani jonima Sm³⁺ (iznad 1,0%) na **Slici 13**. Kod nanovlakana sa najmanjom količinom jona cirkonijuma (0,5% Zr⁴⁺), prisutni su identični pikovi anatasa i rutila u poređenju sa čistim TiO₂ nanovlaknima, pri čemu sadržaj rutila iznosi 14 wt.% i anatasa 86 wt.%, što ukazuje na dominantnost anatasne faze kod ovih uzoraka. Takođe, sa daljim povećanjem količine jona Zr⁴⁺, sadržaj rutilne faze se značajno smanjuje i nakon 1,0% Zr postaje zanemarljiv. Kod Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana uočena je mala promena u položaju pikova, posmatrajući pikove (101) ravni anatasa, pri većem sadržaju jona Zr⁴⁺ idući od 0,5% ka 5,0% Zr u poređenju sa nedopiranim nanovlaknima. Prema tome, prisustvo veće količine jona Zr⁴⁺ unutar TiO₂ strukture takođe dovodi do sprečavanja fazne transformacije anatasa u rutil, a pik koji odgovara (101) refleksiji anatasa pomenen je ka nižim difrakcionim uglovima, od 25,35° do 25,06°, što se može videti na uvećanoj **Slici 14.b**. Pomeranje refleksije na ovaj način je i ranije primećeno u prisustvu Zr⁴⁺ dopanta, a može se pretpostaviti da nastaje usled zamene manjih jona Ti⁴⁺ sa jonima Zr⁴⁺ većeg jonskog radijusa.¹⁵⁷ Pored toga, u radu X. Liao-a i saradnika je pokazano da ova zamena manjih sa većim jonima dovodi do izobličenja ćelija i promene parametra rešetke.¹⁵⁷ Takođe, vrednosti prosečne veličine kristalita kod ovih uzoraka se smanjuju sa dodatkom veće količine dopanta. Nanovlakna sa najmanjim sadržajem cirkonijuma (0,5% Zr) imaju vrednosti veličine kristalita koje se kreću između 10 nm i 14 nm za anatas i 9 nm za rutil, koji se zatim smanjuju sa daljim povećanjem količine jona Zr⁴⁺, kao što je slučaj i kod Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana. Takođe, primećeno je da su i vrednosti veličine kristalita Zr-dopiranih uzoraka manje nego kod čistih TiO₂ nanovlakana. U ranijim istraživanjima, manja veličina zrna kod TiO₂ nanovlakana dopranim Zr u odnosu na čista TiO₂ nanovlakana, može se objasniti na taj način da uvođenje cirkonijuma može stvoriti različite granice, inhibirajući (ili sprečavajući) rast zrna TiO₂.¹⁵⁷

Na osnovu svih snimljenih difraktograma nanovlakana, sa dodatkom veće količine jona dopanta (Sm³⁺ ili Zr⁴⁺) primećen je sličan trend smanjenja udela rutilne faze kod TiO₂, dok je kod Ni-dopiranih TiO₂ uzoraka primećen drugačiji uticaj jona dopanta (Ni²⁺) na odnos anatasne i rutilne faze kod TiO₂ kalciniranih nanovlakana, koji će detaljno biti razmatran u nastavku teksta. S obzirom da TiO₂ nanovlakna u prisustvu jona Ni²⁺ ne prate isti trend smanjenja prosečne veličine kristalita kao kod prethodnih uzoraka (sa povećanjem sadržaja dopanta), kao ni promene sadržaja anatasne i rutilne faze, vrednosti strukturnih parametara i sadržaj kristalnih faza biće dat pojedinačno u **Tabeli 6** i posebno razmatran za sve Ni-dopirane uzorke TiO₂ nanovlakana.

Tabela 6. Kristalne faze i veličina kristalita u kalciniranih uzorcima nanovlakana.

Uzorak	Anatas faza (wt.%)	Rutilna faza (wt.%)	Veličina kristalita anatasa (nm)	Veličina kristalita rutila (nm)
TiO ₂	73	27	13	16
TiO ₂ -0,5% Ni	83,2	16,8	11	14
TiO ₂ -1,0% Ni	100	-	12	-
TiO ₂ -3,0% Ni	79,2	20,8	9	5
TiO ₂ -5,0% Ni	73,6	26,4	8	6
TiO ₂ -10,0% Ni	61,7	38,3	7	6

Prema **Slici 15**, snimljeni difraktogrami kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopirani jonima Ni²⁺

ukazuju da je zadržana visoka kristaličnost ovih uzorka, posebno pri manjoj količini dopanta, gde nije došlo ni do značajnih promena u položaju difrakcionih pikova. Na osnovu vrednosti u **Tabeli 6**, anatasna faza je najdominantnija kod kalciniranih TiO₂ nanovlakana u prisustvu 1,0% Ni (~100 wt.%), dok su kod preostalih uzoraka TiO₂-Ni nanovlakana uočeni i anatasni i rutilni pikovi (različitog intenziteta) sa odgovarajućim refleksijama, koje su ranije zabeležene kod čistih ili nedopiranih TiO₂ nanovlakana. Može se ustanoviti da uvođenje nikla na početku dovodi do blagog smanjenja rutila i kod uzorka TiO₂ sa najmanjom količinom jona Ni²⁺ (0,5%) iznosi 16,8 wt.%, a dalje povećanje jona Ni²⁺ (na 1,0%) dovodi do skoro zanemarljivog sadržaja rutila, odnosno prisutnog u tragovima, gde je zabeležen i najveći sadržaj anatasne faze (TiO₂-1,0% Ni). Dalje, sa povećanjem količine ovog dopanta (iznad 1,0%), primećen je značajan porast sadržaja rutila, posebno kod uzorka dopiranim sa 5,0% Ni, gde je vrednost rutilne faze 26,4 wt.%, a potom skoro i kod uzorka sa 10,0% Ni (38,3 wt.%). Prema tome, očigledno je da rutilna faza kod TiO₂-Ni nanovlakana ne prati isti trend smanjenja sa kao što je slučaj za prethodnim dopiranim uzorcima (TiO₂-Sm i TiO₂-Zr), sa povećanjem količine dopanata. Objašnjenje za ovakvo ponašanje pojedinih Ni-dopiranih TiO₂ uzoraka, a odnosi se i na stabilizaciju titan dioksida u anatas fazi u prisustvu manjeg sadržaja nikla, može se pripisati skoro sličnim jonskim radijusima Ni²⁺ (0,72 Å) i Ti⁴⁺ (0,68 Å), čime je utvrđeno je da nikl u stvari zamenjuje neki deo Ti⁴⁺ jona u TiO₂ rešetki.¹⁵⁸ Na osnovu istraživanja I. Ganesh-a i saradnika, može se pretpostaviti da bi i ovde nikl do koncentracije od 2% mogao da zameni neki deo jona Ti⁴⁺ u TiO₂ rešetki, ili da zauzme intersticijska mesta ove kristalne strukture, ili da ostane na površini TiO₂.¹⁵⁸ Uzimajući u obzir ranija istraživanja, može se pretpostaviti da je stabilizacija TiO₂ strukture u anatas fazi najprisutnija kod 1,0% Ni, gde je ustanovljen i najveći sadržaj anatasna (~100%). Dalje povećanje količine dopanta nikla sa 3,0% Ni na 5,0% Ni, dovodi do smanjenja intenziteta refleksije anatasna i naknadnog povećanja sadržaja rutila (10,0% Ni), kod kojih takođe nije došlo do značajnog pomeranja položaja anatasnog ili rutilnog pika sa daljim povećanjem količine ovog dopanta, a nisu uočene druge kristalne faze osim anatasna i rutila. Svi sintetisani prahovi čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana u prisustvu 0,5-5,0 mol. % jona dopanata (Sm³⁺ ili Zr⁴⁺ ili Ni²⁺) kalcinirani na 500°C, pokazuju kristalnu strukturu sa dominantnom anatas fazom.

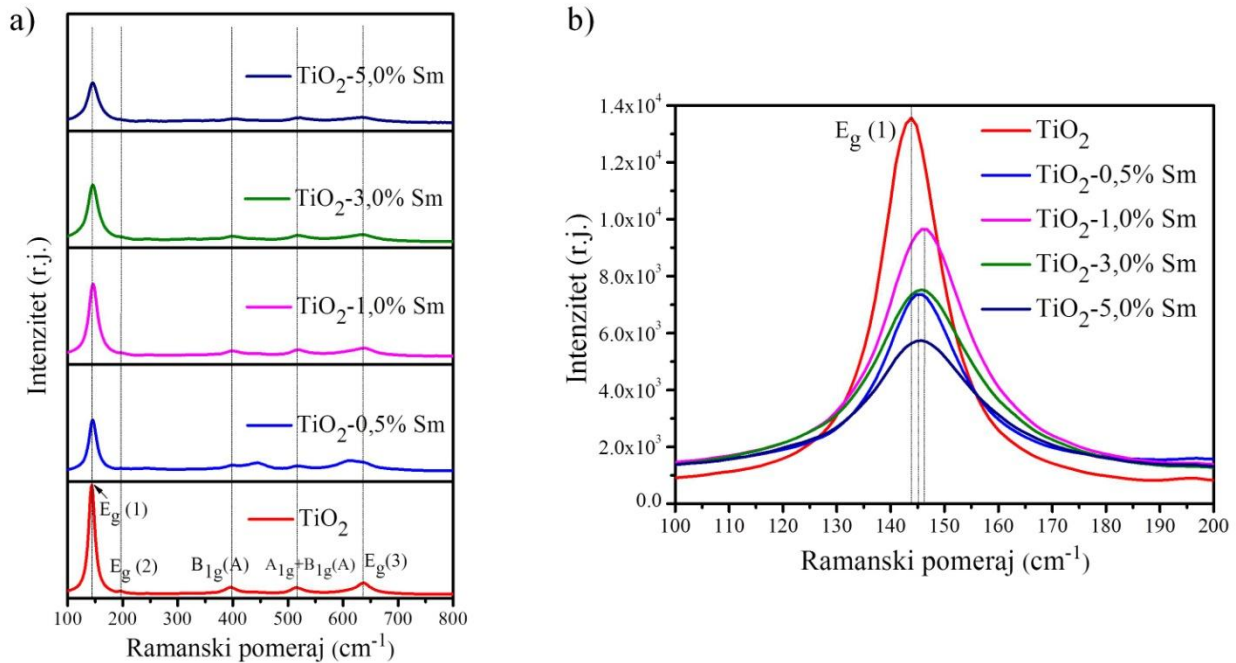
5.1.4. Analiza kalciniranih nanovlakana metodom Ramanske spektroskopije

U okviru ovog istraživanja, hemijska i strukturna analiza kalciniranih nanovlakana je određena metodom Ramanske spektroskopije. Snimljeni Ramanski spektri kalciniranih čistih TiO₂ i Sm-, Zr- i Ni- dopiranih TiO₂ nanovlakana prikazani su na **Slikama 16-18**. Na osnovu rezultata Ramanske spektroskopske analize, primećeno je prisustvo modova koji potiču od anatasne i rutilne faze u svim kalciniranim uzorcima čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana. Pored toga, nisu uočeni dodatni modovi koji bi mogli ukazivati na prisutne nečistoće u Ramanskim spektrima ovih uzoraka, što je dobro slaganje sa rezultatima rendgenske difrakcione analize na prahu i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom.

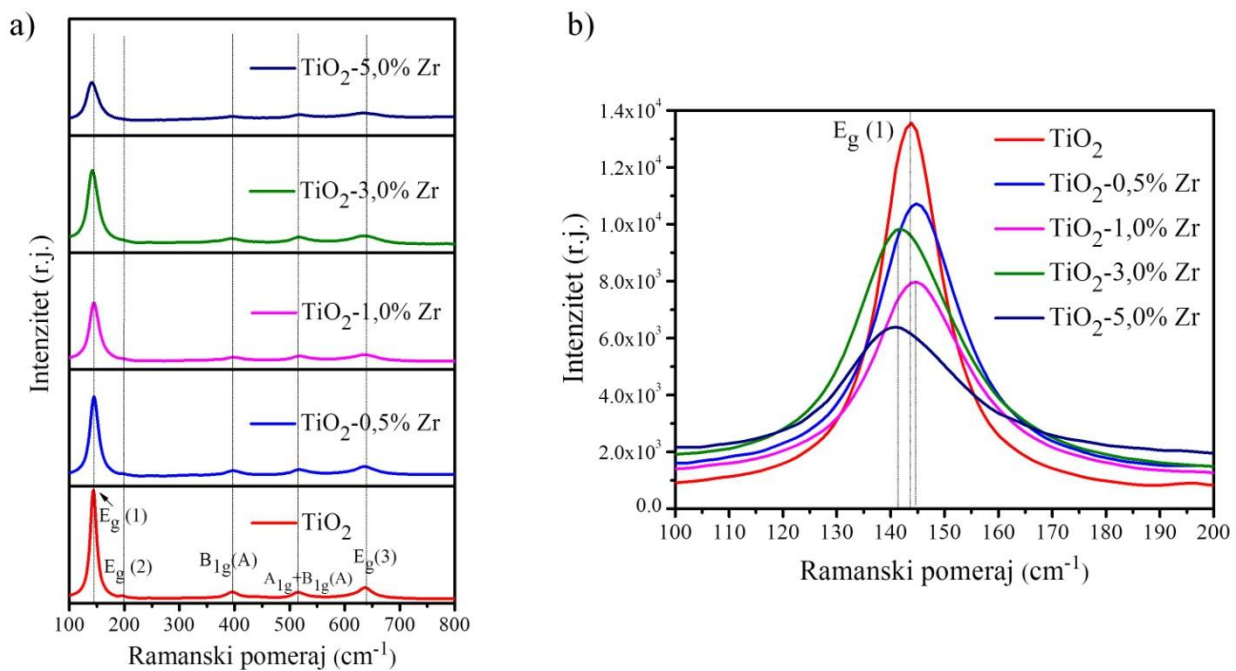
Analizom faktorske grupe, ustanovljeno je da anatas sa tetragonalnom strukturom kristalne rešetke prostorne grupe (I4₁/amd) ima šest ramanski aktivnih modova (1A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g) koji odgovaraju položajima na oko 639, 197 i 144 cm⁻¹, pri čemu je traka na oko 144 cm⁻¹ veoma intenzivna i oštra u poređenju sa ostalim trakama anatasna.¹⁵⁹ Pored toga, svih šest Ramanskih aktivnih modova (E_{1g}, B_{1g}, A_{1g}+B_{1g}) je detektovano i kod uzoraka čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana na **Slikama 16-18**, a traka na oko 144 cm⁻¹ koja odgovara E_{g1} modu je najintenzivnija. Pored E_{g1} trake anatasna, prisustvo trake na oko 399 cm⁻¹ se može pripisati B_{1g} modu, a položaj trake na oko 516 cm⁻¹ odgovara dubletu A_{1g} i B_{1g} modova (dva anatasna pika koja pripadaju A_{1g} modu na 513 cm⁻¹ i B_{1g} modu na 519 cm⁻¹).¹⁵⁹ Prema tome, prisustvo ovih anatasnih traka ukazuje na dobro slaganje sa snimljenim difraktogramima čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana u **potpoglavlju 5.1.3**.

Trake koje potiču od rutilne faze su takođe prisutne u uzorcima nanovlakana, pri čemu je pojava rutilnih traka (E_g i B_{2b} moda)¹⁶⁰ posebno izražena kod TiO₂ nanovlakana dopiranim niklom (**Slika 18.a**), što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcione analize na prahu usled povećanog

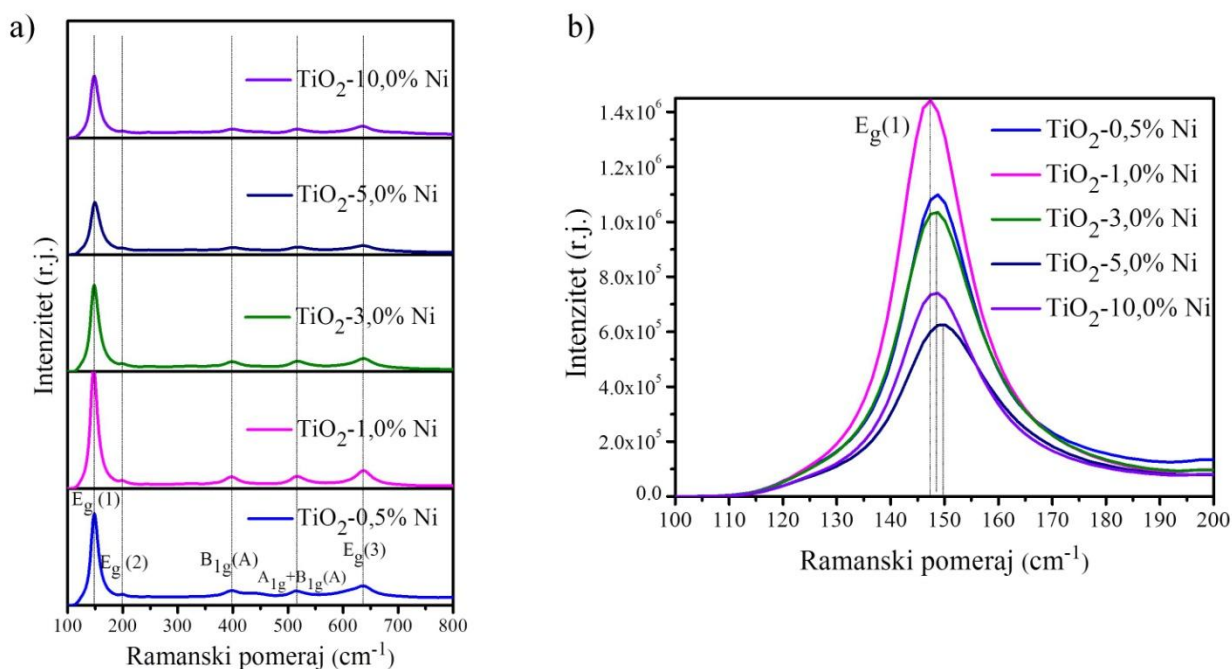
sadržaja rutila kod ovih uzoraka. Kod rutilne tetragonalne strukture kristalne rešetke prostorne grupe ($P4_2/mnm$), pojavljuju se četiri Ramanski aktivna moda: $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$.¹⁶¹ Rutilna traka na položaju 143 cm^{-1} odgovara B_{1g} modu (nižeg intenziteta sa oštrim pikom) koja je na sličnom položaju kao i najintenzivnija E_{1g} traka anatasa (144 cm^{-1}) i može doći do njihovog preklapanja, dok se B_{2g} traka rutila može uočiti na oko 800 cm^{-1} , a E_g traka rutila na oko 447 cm^{-1} i A_{1g} traka na oko 613 cm^{-1} .¹⁶⁰⁻¹⁶² Prisustvo ovih rutilnih traka u Ramanskim spektrima kod čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana ukazuje na dobro slaganje sa snimljenim difraktogramima iz **potpoglavlja 5.1.3**.



Slika 16. Ramanski spektri čistih i Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana **(a)** i uvećanim $E_g(1)$ modom **(b)**.



Slika 17. Ramanski spektri čistih i Zr-dopiranih TiO_2 nanovlakana **(a)** i uvećanim $E_g(1)$ modom **(b)**.



Slika 18. Ramanski spektri čistih i Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana (**a**) sa uvećanim E_g(1) modom (**b**).

Najintenzivnija anatasna traka E_{1g} moda (na oko 144 cm⁻¹) je prisutna kod svih uzoraka nanovlakana i prikazana je na uvećanim **Slikama 16.b, 17.b i 18.b**. Najveći intenzitet ove trake je detektovan kod čistih TiO₂ nanovlakana (spektar crvene boje na **Slici 16 i 17**), kao i kod uzorka TiO₂ dopiranih sa 1,0% Ni (na **Slici 18**), što je u skladu sa ranijim rezultatima rendgenske difrakcione analize i dominantnosti anatas faze kod ovih uzoraka, posebno kod uzorka TiO₂ sa 1,0% Ni. Povećan intenzitet ovih traka u Ramanskom spektru može ukazati na pojačanu kristalizaciju.¹⁶⁶ S obzirom da su uzorci TiO₂-Ni nanovlakana zadržali visok stepen kristaličnosti, posebno uzorak sa 1,0% nikla, očekivan je i porast intenziteta anatasnog E_{1g} moda kod ovog uzorka. Najniži intenzitet ove trake anatas kod Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana je uočen u prisustvu 5,0% i 10,0% nikla. Uzimajući u obzir rezultate iz **Tabele 6**, smanjen intenzitet anatasne trake (E_{g1} moda) se može povezati sa smanjenim sadržajem anatas kod TiO₂ nanovlakana sa 5,0% Ni (73,6 wt.%) i 10 % Ni (61,7 wt.%), što je u skladu sa snimljenim difraktogramima.

Na **Slici 18.b**, može se uočiti da TiO₂ nanovlakana dopirana niklom imaju blagi crveni pomak E_{g1} trake, posebno kod uzorka sa 5% Ni. Ovakvo ponašanje se može povezati sa smanjenjem veličine kristalita u prisustvu veće količine dopanta.¹⁵⁹ U radu A. Chanda i saradnika, pomenuto je da veličina kristalita na nanoskali može uticati na pomeranje frekvencije i širenje traka u Ramanskim spektrima.¹⁶³ Pored toga, crveni pomeraj traka u Ramanskom spektru je primećen i u radu A. Kubiak-a, a verovatno nastaje kao rezultat ugrađivanja jona gvožđa u TiO₂ rešetku.¹⁶⁴ Prema tome, kod TiO₂ nanovlakana sa 5% Ni, može se pretpostaviti da je blagi crveni pomak nastao kao rezultat ugradnje veće količine jona nikla (Ni²⁺) u TiO₂ kristalnu rešetku i da se efikasna ugradnja ovog dopanta odigrava do 5,0% Ni.

Posmatrajući intenzitet E_{1g} trake kod Sm-dopiranih TiO₂ uzoraka, može se primetiti da je najveći intenzitet ove trake uočen kod TiO₂ nanovlakana sa 1,0% Sm, dok je kod Zr-dopiranih TiO₂ uzorka najintenzivnija E_{1g} traka uočena u prisustvu 0,5% Zr što se može pripisati povećanoj kristaličnosti ovih uzoraka u prisustvu manje količine jona dopanata, dok nanovlakna sa najvećom količinom dopanta 5,0% Zr i 5,0% Sm imaju najniži intenzitet E_{1g} trake u Ramanskim spektrima (na **Slici 16.b i 17.b**), što se može pripisati smanjenju kristaličnosti ovih uzoraka u prisustvu veće količine jona Sm³⁺ ili Zr⁴⁺, što je ranije uočeno u na osnovu snimljenih difraktograma.

Kod svih Sm-dopiranih nanovlakana primećen je blagi crveni pomeraj, dok je značajno pomeranje traka ka većim frekvencijama (na **Slici 16.b**) prisutno kod nanovlakana dopiranih sa 1,0% Sm. Kako se vrednosti prosečne veličine kristalita kod ovih uzoraka smanjuju sa dodatkom veće količine

dopanta, može se pretpostaviti da utiče i na smanjenje intenziteta trake u Ramanskim spektrima u prisustvu veće količine jona Sm^{3+} . Slično ponašanje je primećeno i prilikom dopiranja jona Eu^{3+} kada je uočeno blago pomeranje Ramanske trake (na 144cm^{-1}) ka većim talasnim brojevima usled smanjenja veličine kristalita.¹⁵⁹

Kod TiO_2 nanovlakana dopiranim jonima cirkonijuma (Zr^{4+}) primećen je i crveni i plavi pomeraj u Ramanskim spektrima na **Slici 17.b**. Blagi crveni Ramanski pomeraj je primećen u prisustvu manje količine ovog dopanta, kod nanovlakana sa 0,5% i 1,0% Zr, koji se može pripisati visokoj kristalichnosti ovih uzoraka (što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcione analize na prahu). Međutim, sa daljim povećanjem količine jona Zr^{4+} uočen je plavi Ramanski pomeraj ka manjim frekvencijama u prisustvu nanovlakana sa 3,0% Zr i 5,0% Zr. Na osnovu ranijih istraživanja, može se pretpostaviti da plavi pomeraj nastaje kao rezultat smanjenja slobodnih mesta u TiO_2 rešetki da prihvati veće količine jona Zr^{4+} . Na primer, u radu A. Kubiak-a je prisutan plavi pomeraj u Ramanskim spektrima pri većem sadržaju oksida gvožđa (II, III) a pretpostavlja se da nastaje zbog smanjenog broja mesta u TiO_2 rešetki gde se gvožđe može ugraditi.¹⁶⁴

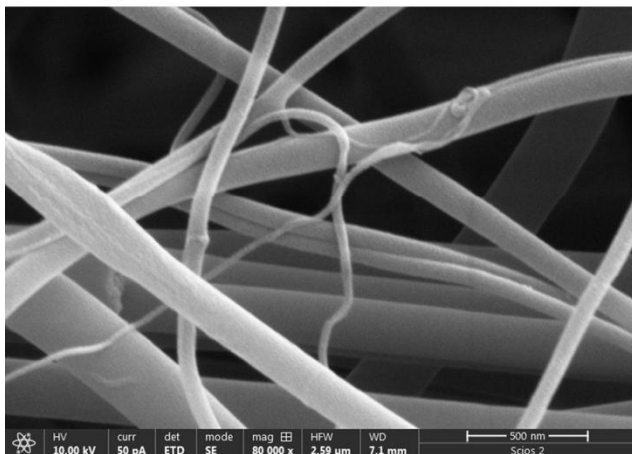
U pojedinim istraživanjima se navodi da je glavni razlog za plavi ili crveni pomeraj Ramanske trake u promeni odgovarajućih hemijskih veza, što dovodi do migracije elektronskih oblaka i pomenuto je u radu F. Wan-a i saradnika.¹⁶⁵ U Ramanskim spektrima, E_g piku koji ovde odgovara E_{1g} modu može se pripisati simetrična vibracija savijanja O-Ti-O u TiO_2 .¹⁶⁶ Značajno pomeranje ovog Ramanskog vibracionog moda (na 141 cm^{-1}) ka višim frekvencijama je pokazno u radu M.P.B. Vega i saradnika kod TiO_2 -Ni uzorka (usled povećanja sadržaja nikla u fotokatalizatoru), a pripisuje se ugradnji nikla u TiO_2 .¹⁶⁶ Na taj način je smanjen odnos O/Ti, što ukazuje na skraćivanje ili rigidnost pomenute hemijske veze u TiO_2 .¹⁶⁶ Prema istraživanju D. Tuschel-a, sa povećanjem dužine hemijske veze bi trebalo očekivati smanjenje frekvencije vibracije.¹⁶⁷ Na osnovu toga može se ustanoviti i da plavi pomeraj trake (ka manjim frekvencijama) u ramanskim spektrima nanovlakama u TiO_2 sa 5,0% Zr može ukazivati i na povećanje dužine ove hemijske veze. Pored crvenog i plavog pomeraja, kod Zr-dopiranih TiO_2 nanovlakana je primećeno i blago širenje trake E_{g1} moda (na **Slici 17.b**), a najviše kod uzorka TiO_2 sa 5,0% Zr. Prema ranijim istraživanjima, porast veličine kristalnog zrna ili kristalita (koja je uporediva sa talasnom dužinom upadne laserske svetlosti ili manja) dovodi do širenja Ramanske trake.¹⁶⁷ Može se pretpostaviti da širenje Ramanske trake kod TiO_2 nanovlakana dopiranim sa 5,0% Zr nastaje zbog smanjene veličine kristalita sa povećanjem količine jona cirkonijuma, što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcione analize.

5.1.5. Analiza predenih nanovlakana skenirajućom elektronskom mikroskopijom

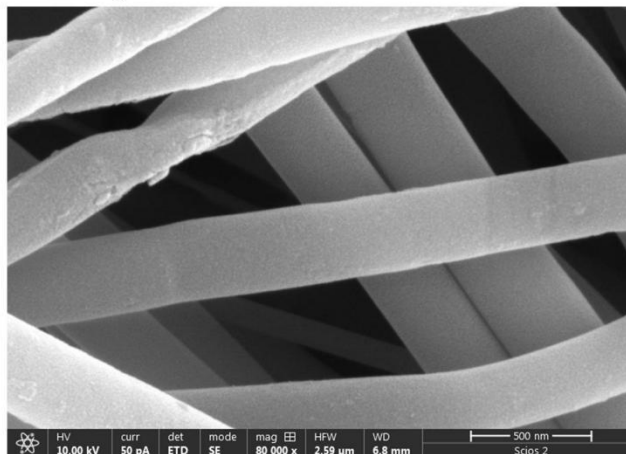
U cilju ispitivanje morfoloških karakteristika predenih čistih TiO_2 i Sm-, Zr- i Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana, korišćene su mikrofografije vlakana snimljene skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). U okviru ovog istraživanja, korišćen je Gatan Micrograph® softver za procenu prosečnog prečnika nedopiranih i dopiranih uzoraka nanovlakana, merenjem njihovog prečnika, u proseku 30-40 vlakana. Pored toga, u kombinaciji sa spektrima energetski disperzivne spektroskopije rendgenskih zraka (EDS), utvrđen je i elementarni sastav sintetisanih nanovlakana.

Mikrofografije čistih TiO_2 nanovlakana snimljene skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (FESEM) predstavljene su na **Slici 19.a**, dok su na **Slikama 19.b-19.d** predstavljeni rezultati Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana dopirani sa različitim sadržajem Sm dopanta (0,5-5,0 mol. % Sm) i na različitim uvećanjima. Pored toga, FESEM mikrofografije predenih Zr-dopiranih TiO_2 nanovlakana sa različitim količinama jona Zr^{4+} (0,5-5,0 mol. %) prikazani su **Slikama 20.a-d**, dok su rezultati za Ni-dopirana TiO_2 nanovlakana sa različitim količinama jona Ni^{2+} (0,5-10,0 mol. %) predstavljeni na **Slikama 21.a-d**, pri različitim uvećanjima.

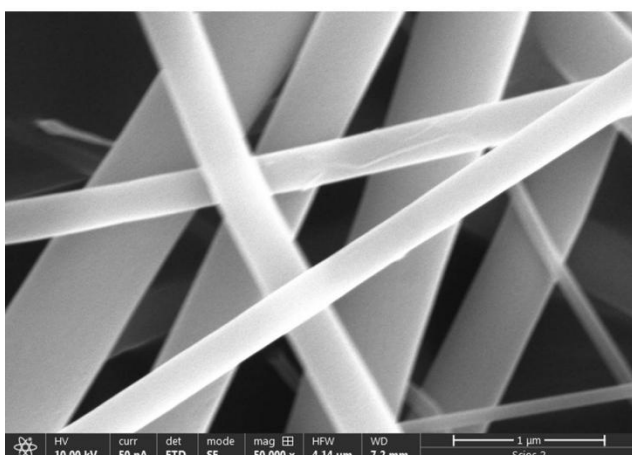
a) TiO_2 predena nanovlakna



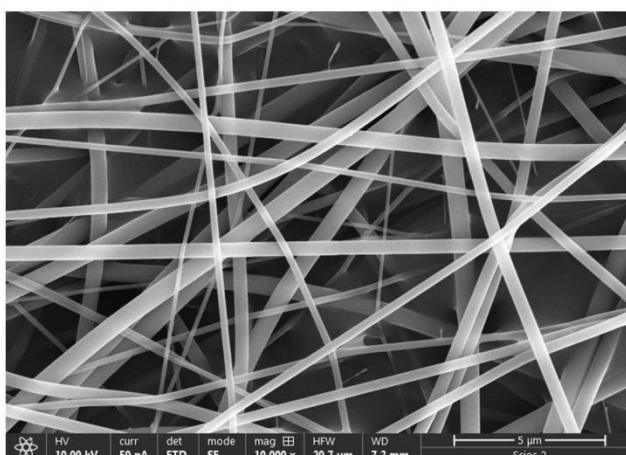
b) TiO_2 -0,5%Sm predena nanovlakna



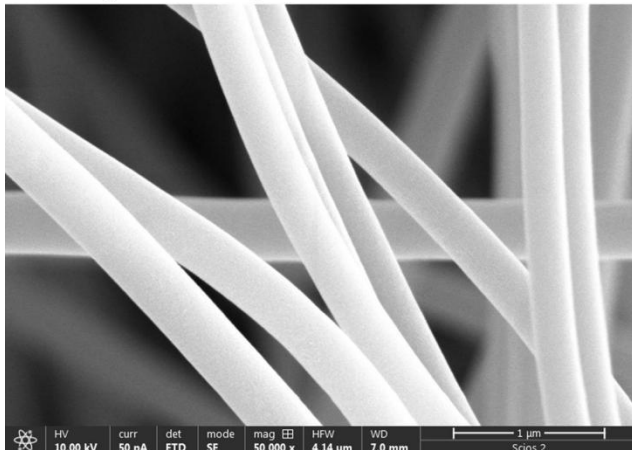
c) TiO_2 -1,0%Sm predena nanovlakna



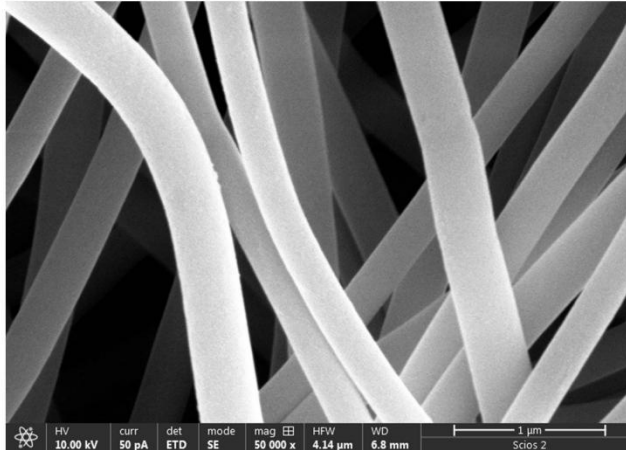
č) TiO_2 -1,0%Sm predena nanovlakna



ć) TiO_2 -3,0%Sm predena nanovlakna

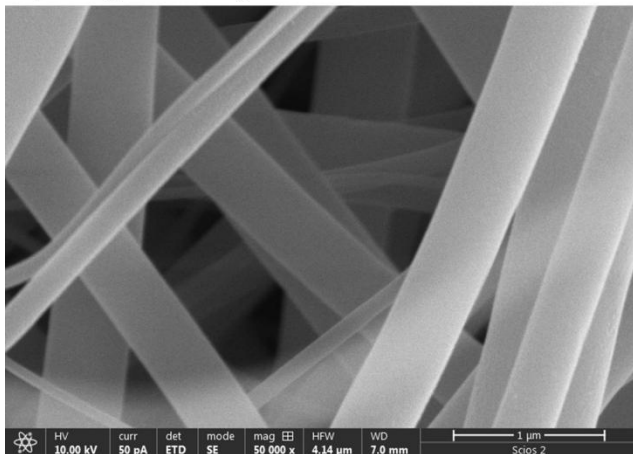


d) TiO_2 -5,0%Sm predena nanovlakna

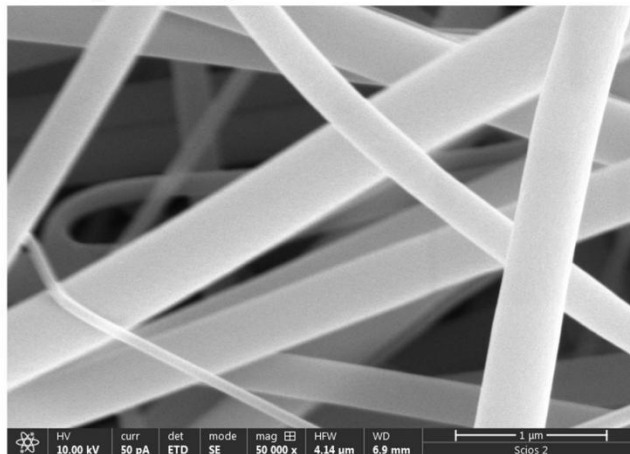


Slika 19. FESEM mikrografije predenih čistih TiO_2 nanovlakana (a) i TiO_2 nanovlakana dopiranih sa različitim količinama jona Sm^{3+} (b-d), pri različitim uvećanjima.

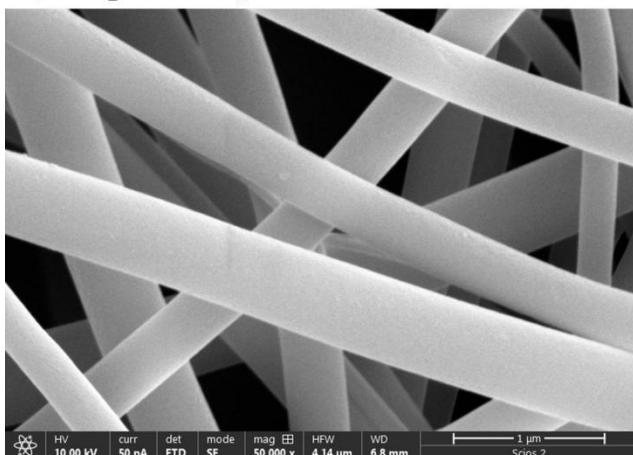
a) TiO_2 -0,5%Zr predena nanovlakna



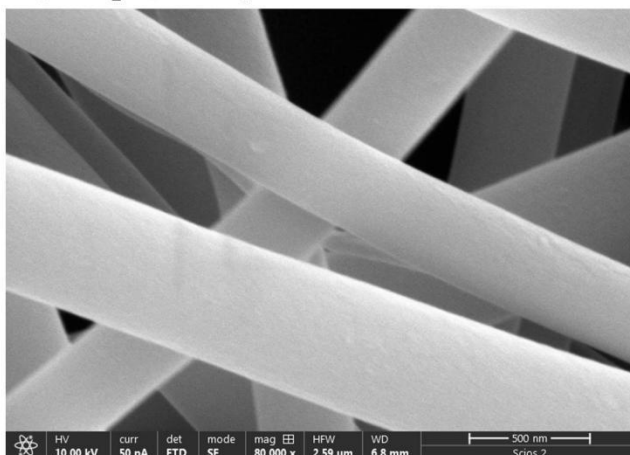
b) TiO_2 -1,0%Zr predena nanovlakna



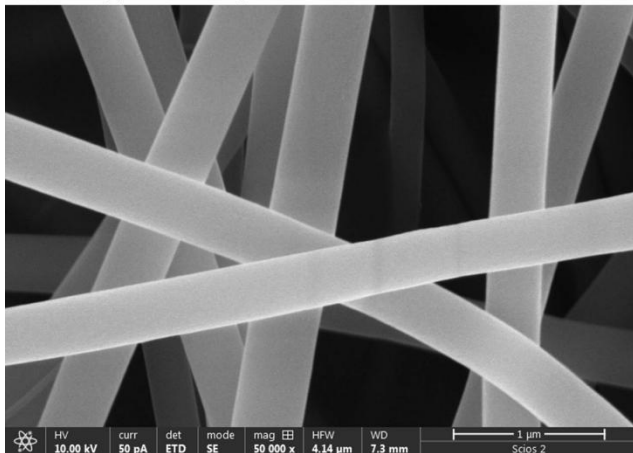
c) TiO_2 -3,0%Zr predena nanovlakna



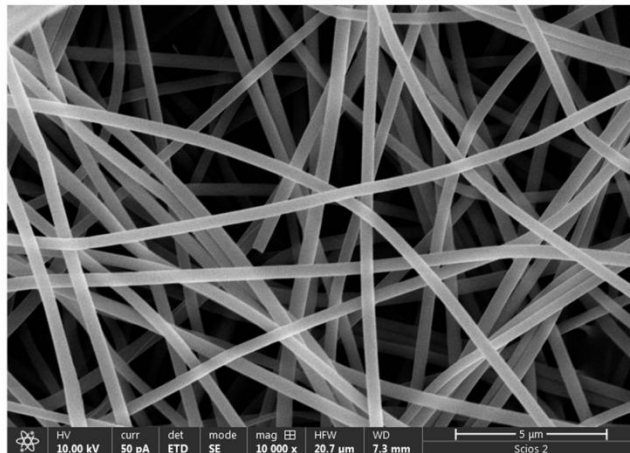
č) TiO_2 -3,0%Zr predena nanovlakna



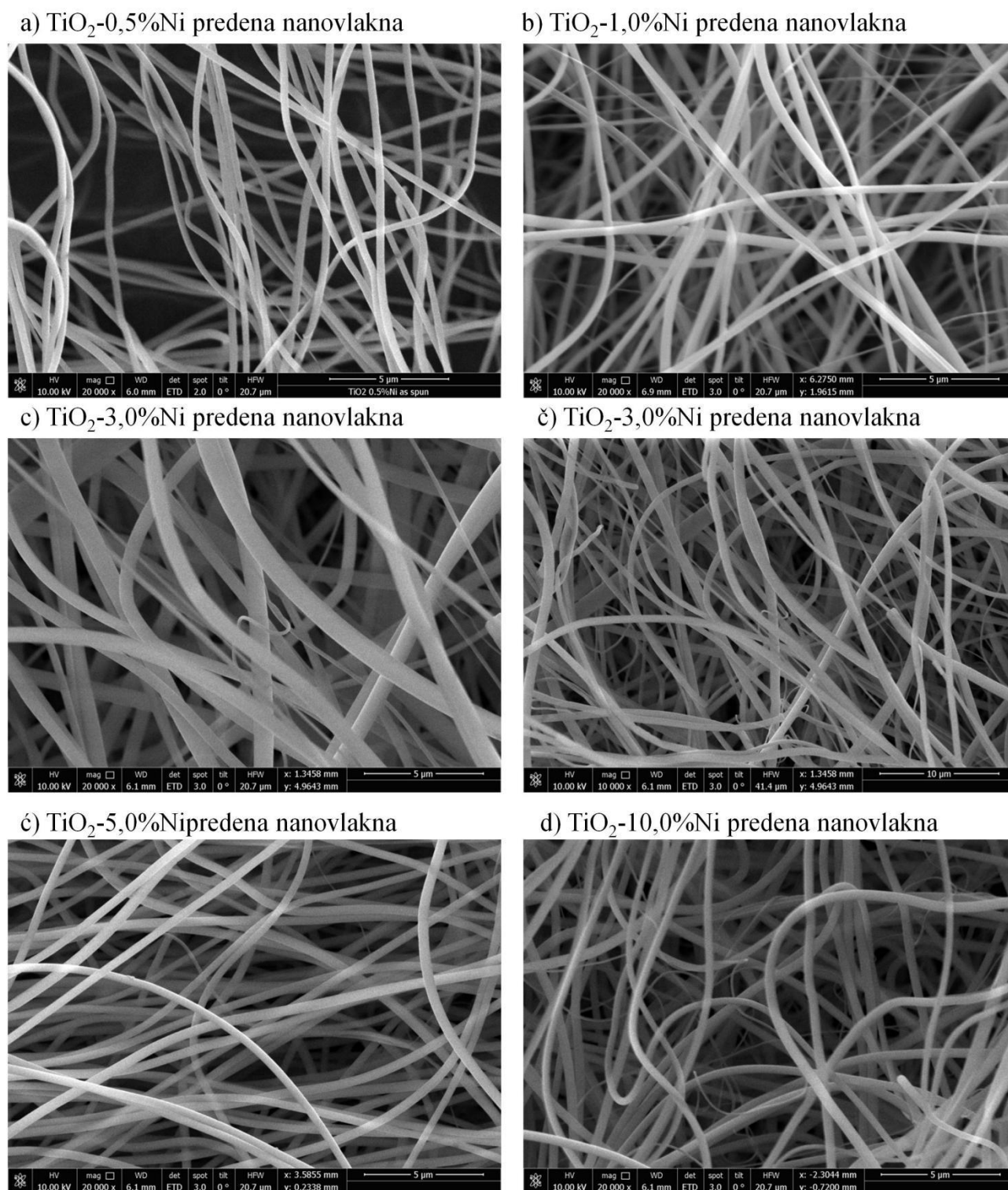
ć) TiO_2 -5,0%Zr predena nanovlakna



d) TiO_2 -5,0%Zr predena nanovlakna



Slika 20. FESEM mikrofografije predenih TiO_2 nanovlakana dopiranih sa različitim količinama jona Zr^{4+} (a-d), pri različitim uvećanjima.



Slika 21. FESEM mikrofografije predenih TiO_2 nanovlakana dopiranih sa različitim količinama jona Ni^{2+} (a-d), pri različitim uvećanjima.

Posmatrajući FESEM mikrofografije nedopiranih nanovlakana, može se ustanoviti da su ova predena ili nekalcinisana nanovlakna prava, glatka i neprekidna (kontinualna). Procenjena vrednost prosečnog prečnika čistih TiO_2 nanovlakna iznosi oko 185 nm, što se može videti na **Slici 19.a**. Pored toga, može se ustanoviti da su sintetisana predena ili nekalcinisana nanovlakna amorfnе strukture, koji i pored glatke površine u svom sastavu sadrže molekule prekursora (TTIP), rastvarača (etanol) i PVP polimera. U istraživanju *J.-H. Kim*-a i njegovih saradnika, dobijena nanovlakna pre kalcinacije su amorfnа sa glatkom površinom, gde je takođe navedeno da je prisustvo PVP polimera jedan od

razloga za veliki prečnik ovih nanovlakana.¹⁶⁸ Pored čistih TiO₂ nanovlakana, praćen je uticaj različitih količina jona Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺ na morfološka svojstva TiO₂ nanovlakana. Dopirana predena nanovlakana se takođe opisuju kao glatka, prava i neprekidna. Kod FESEM mikrografija dopiranih nanovlakana primećeno je povećanje prečnika u poređenju sa nedopiranim vlaknima, što ukazuje da prisustvo svih korišćenih dopanata utiče na povećanje prosečnog prečnika nanovlakana.

Kod Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana (na **Slici 19.b-19.d**) i Zr- dopiranih TiO₂ nanovlakana (na **Slici 20**) nije uočena velika razlika u vrednostima prečnika nanovlakana u prisustvu različitih količina ovih dopanata. Prema tome, TiO₂ nanovlakna koja su dopirana sa različitim količinama jonima Zr⁴⁺ imaju prosečan prečnik koji se kreće od 355-420 nm, a predena TiO₂ nanovlakna dopirana različitim količinama jonima Sm³⁺ imaju vrednost prečnika od 295-415 nm. Međutim, kod TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Ni²⁺ (na **Slici 21**) primećeno je drugačije ponašanje, odnosno različit uticaj sadržaja ovog dopanta na vrednost prečnika nanovlakana i dobijene su sledeće vrednosti prosečnih prečnika: 283 nm kod TiO₂-0,5%Ni, 300 nm kod TiO₂-1,0%Ni, 312 nm za TiO₂-3,0%Ni, 315 nm za TiO₂-5,0%Ni i 338 nm za TiO₂-10,0%Ni nanovlakana.

5.1.6. Morfološka, strukturna, teksturalna i elementarna analiza kalciniranih nanovlakana

Morfološka i strukturna svojstva kalciniranih nanovlakana ispitana su na osnovu mikrografija nanovlakana snimljenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (FESEM), transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM, HRTEM), kao i skenirajućom transmisionom elektronskom mikroskopijom (STEM). Snimljene mikrografije kalciniranih čistih TiO₂ nanovlakana predstavljene su na **Slici 22.a**, zatim na **Slici 23.a** za Sm-dopirana TiO₂ nanovlakna (primer sa 0,5% Sm) i za Zr-dopirana nanovlakna na **Slici 24.a** za uzorak sa 1,0% Zr, kao i na **Slici 25.a** za Ni-dopirana TiO₂ nanovlakana sa 0,5% Ni.

U okviru ovog istraživanja, ispitivan je i elementarni sastav kalciniranih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana i rezultati elementarne analize ukazuju da su nanovlakna uspešno sintetisana, kao i da su prisutni elementi Ti, O, kao i Sm/Zr/Ni u odgovarajućim količinama, koji čine stvarni sastav ovih uzoraka. Rezultati elementarne analize (EDS) dati su na **Slikama 22.c, 23.c, 24.c i 25.č**. Pored toga, određena je i specifična površina uzoraka (BET metodom) i ispitivan je uticaj jona dopanata (Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺) na teksturalna svojstva TO₂ nanovlakana. Adsorpcione-desorpcione izoterme azota čistih TiO₂ nanovlakana prikazane su na **Slici 22.b**, dok su izoterme Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana predstavljene na **Slici 23.b** za nanovlakna TiO₂ dopirana sa 0,5% Sm. Na **Slici 24.b** predstavljene su adsorpcione-desorpcione izoterme nanovlakana TiO₂ dopiranih sa 1,0% Zr, dok su izoterme TiO₂ nanovlakana dopiranih sa 0,5% Ni prikazane na **Slici 25.b**, a određeni teksturalni parametri, uključujući specifičnu površinu uzoraka, zapremine mezopora i zaremine mikropora su predstavljeni u **Tabeli 7**.

Specifična površina kalciniranih TiO₂ nanovlakana je određena na osnovu BET metode merenjem adsorpciono-desorpcionih izoterma azota (N₂) ispitivanih uzoraka. Ovo je najčešće korišćena metoda za određivanje specifične površine poroznih materijala, a merenje se zasniva na fizičkoj adsorpciji gasa na uzorku.¹⁶⁹ Pored toga, količina gasa se može definisati prema Langmuir-ovoj izotermi.¹⁶⁹ Kada je uzorak prekriven molekulima gasa više od jednog sloja, primenjuje se sledeći izraz BET izoterme:

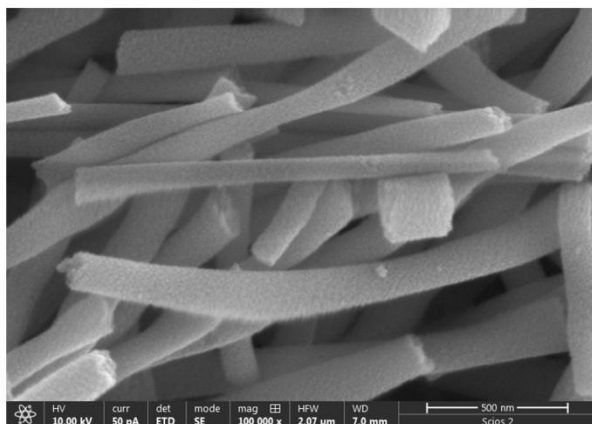
$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{a_m C} + \frac{p_0 (C-1)}{a_m C} \dots \dots \dots (20)$$

gde p_0 predstavlja pritisak zasićene pare na određenoj temperaturi, dok je a_m količina gasa adsorbovanog u 1 g uzorka u monosloju (mol·g⁻¹), a C konstanta koja uključuje toplotu adsorpcije i kondenzacije. Prema tome, adsorpciona izoterma prikazuje zavisnost količine adsorbovanog gasa od pritiska na konstantnoj temperaturi, a na osnovu merenja izoterme određuje se specifična površina materijala prema sledećoj jednačini:¹⁶⁹

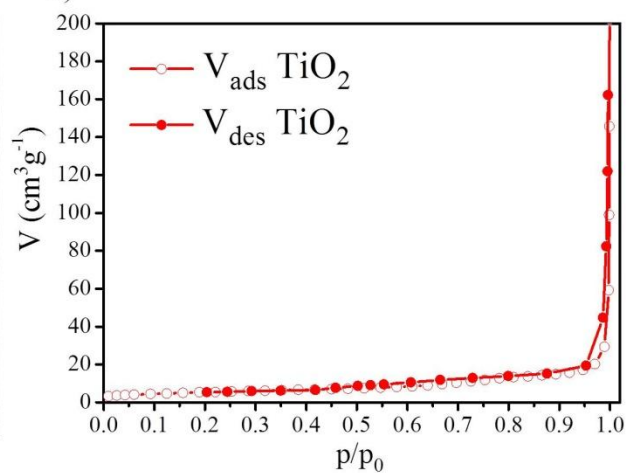
$$A_{SP} = N_A \cdot a_m \cdot \sigma \dots \dots \dots (21)$$

pri čemu A_{SP} predstavlja specifičnu površinu, N_A Avogadrovu konstantu, a σ je površina uzorka pokrivena jednim molekulom adsorbovanog gasa.

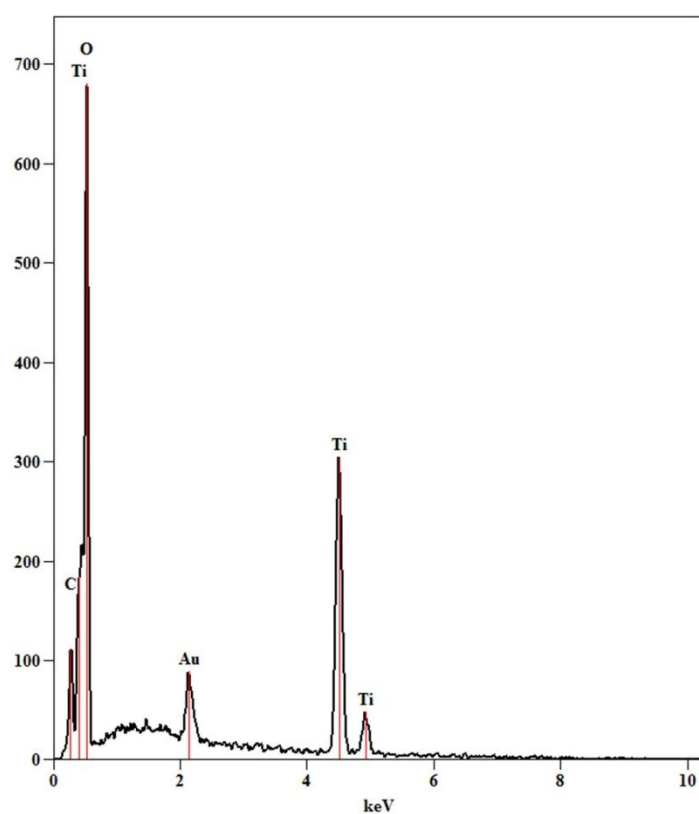
a)



b)

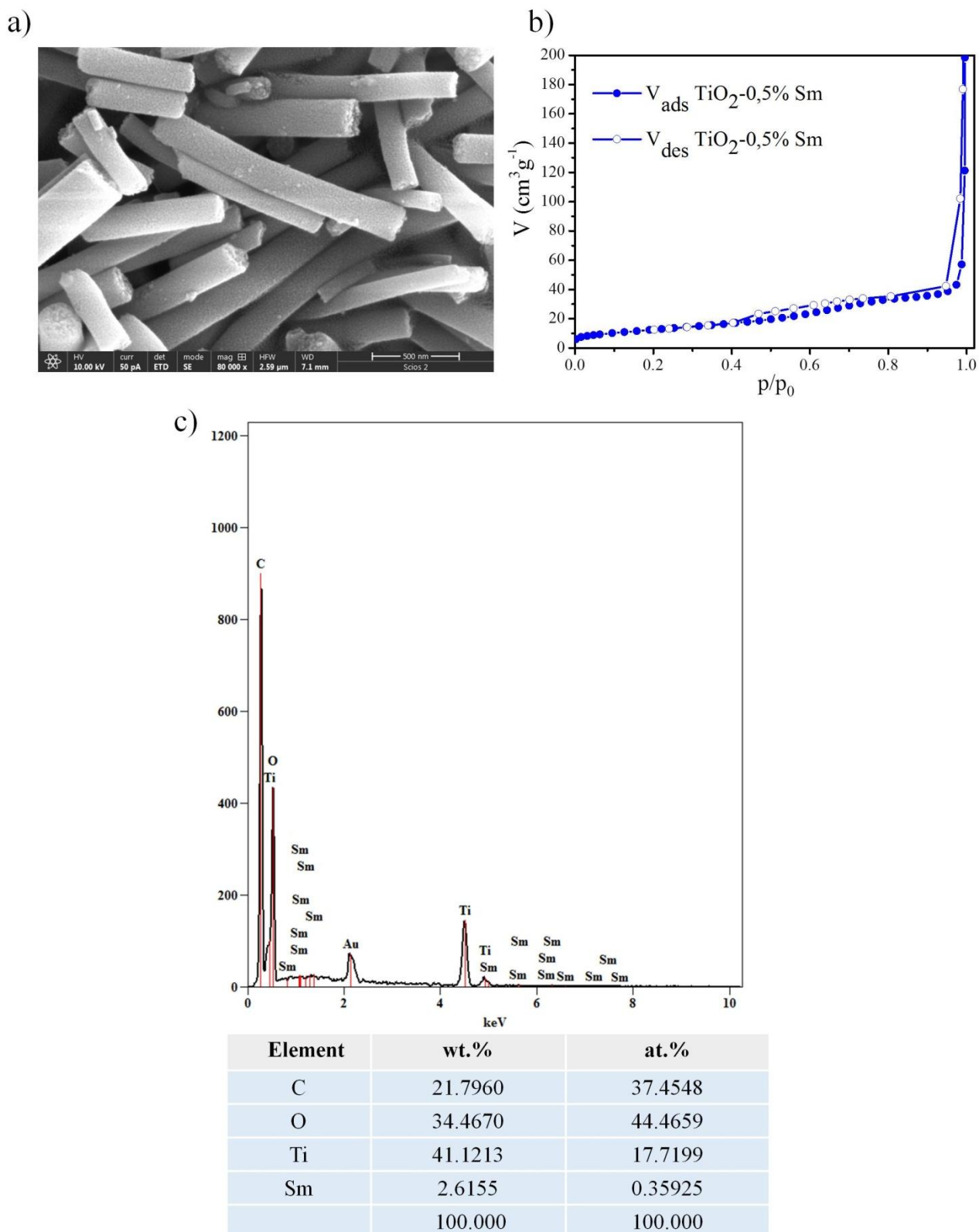


c)



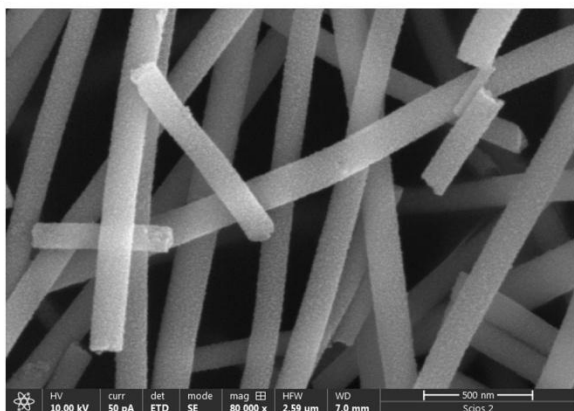
Element	wt.%	at.%
C	1.08028	3.9744
O	37.8374	62.6454
Ti	60.3597	33.3791
	100.000	100.000

Slika 22. a) FESEM mikrografija kalciniranih čistih TiO_2 nanovlakana; **b)** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota kalciniranih čistih TiO_2 nanovlakana; **c)** EDS analiza kalciniranih čistih TiO_2 nanovlakana i sadržaj elemenata Ti i O u datim uzorcima.

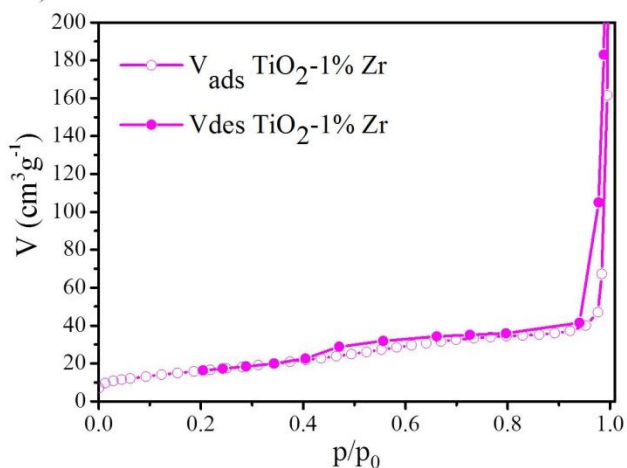


Slika 23. a) FESEM mikrografija kalciniranih $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Sm}$ nanovlakana na 500°C ; b) Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (N_2) kalciniranih uzoraka $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Sm}$ nanovlakana; c) EDS analiza kalciniranih $\text{TiO}_2\text{-}0,5\%\text{Sm}$ nanovlakana i sadržaj elemenata Ti, O i Sm u datim uzorcima.

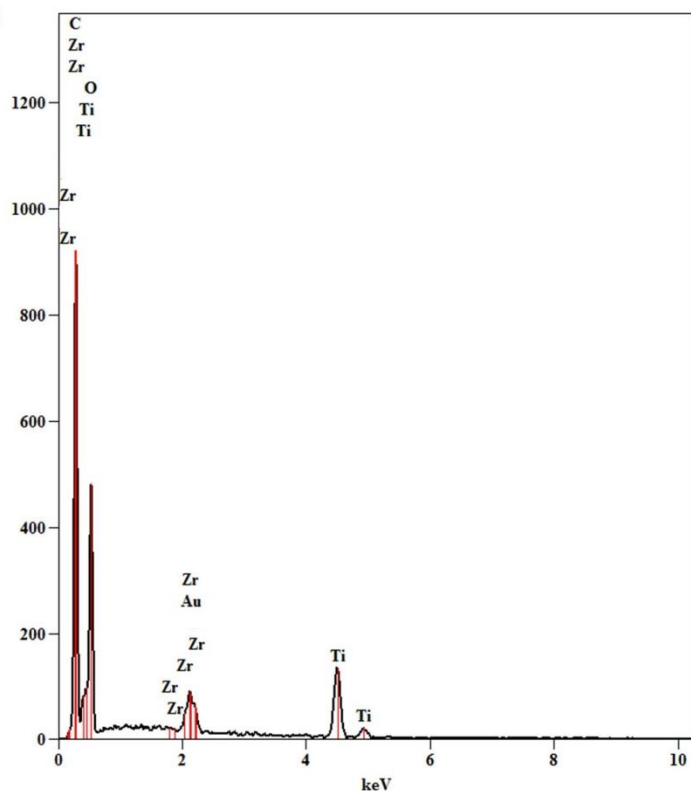
a)



b)

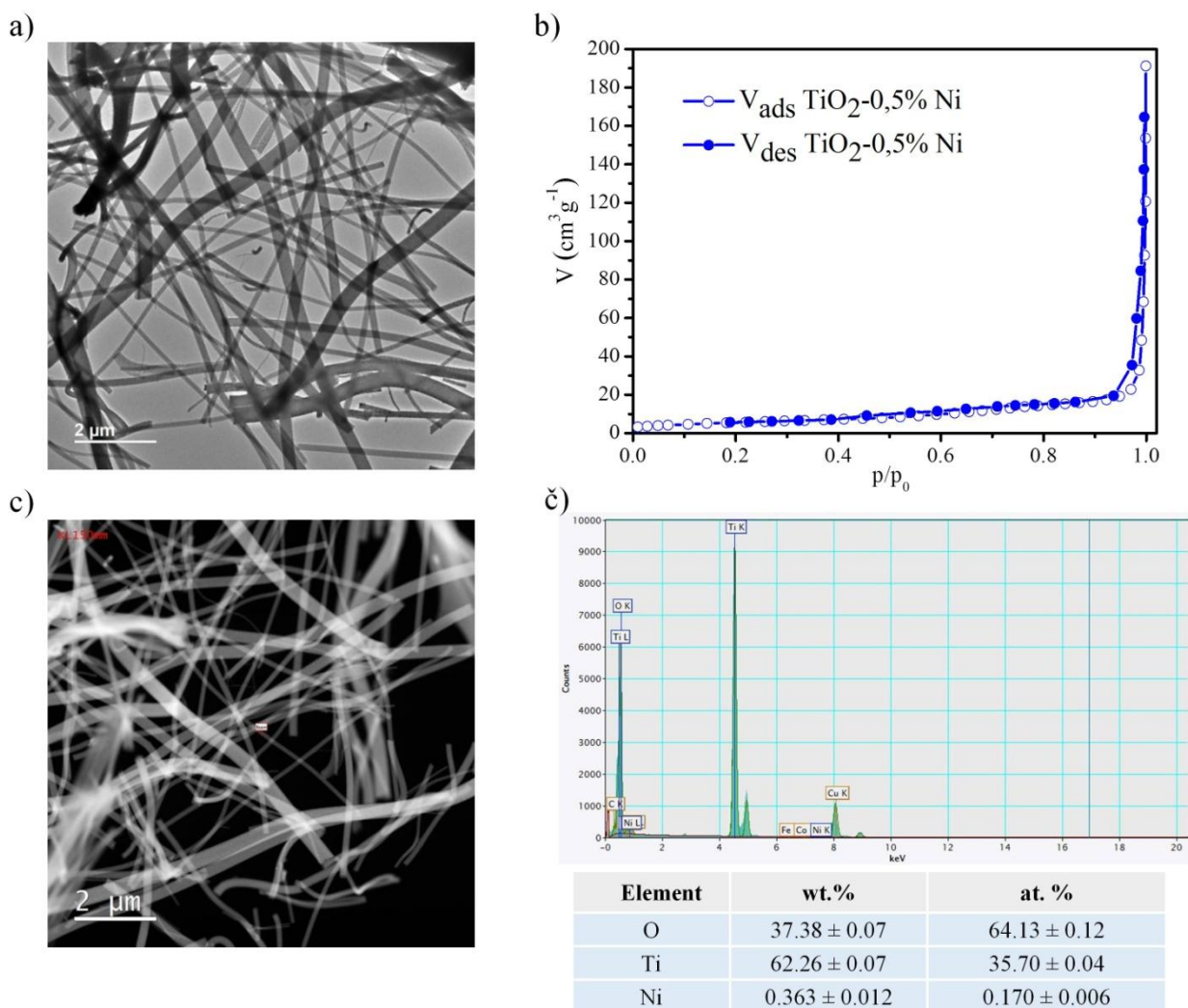


c)



Element	wt. %	at. %
C	21.4792	36.5904
O	35.9114	45.9256
Ti	39.0713	16.6897
Zr	3.5379	0.7941
	100.000	100.000

Slika 24. a) FESEM mikrofografija kalciniranih $\text{TiO}_2\text{-1,0\%Zr}$ nanovlakana na 500°C ; **b)** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (N_2) kalciniranih uzoraka $\text{TiO}_2\text{-1,0\%Zr}$ nanovlakana; **c)** EDS analiza kalciniranih $\text{TiO}_2\text{-1,0\%Zr}$ nanovlakana i sadržaj elemenata Ti, O i Zr u datim uzorcima.



Slika 25. Kalcinirana TiO_2 nanovlakana dopirana sa 0,5% Ni: **a)** TEM mikrografija; **b)** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota (N_2); **c)** STEM analiza i odgovarajuća EDS analiza (**č**) i sadržaj elemenata Ti, O i Ni u datim uzorcima.

Tabela 7. Vrednosti teksturalnih parametara za TiO_2 , TiO_2 -Ni nanovlakana.

Uzorak	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{mic} (cm^3g^{-1})	V_{mes} (cm^3g^{-1})	V_{tot} (cm^3g^{-1})
TiO_2	19,6	0,007	0,027	0,038
TiO_2 -0,5% Ni	20,6	0,007	0,030	0,042
TiO_2 -1,0% Ni	36,6	0,012	0,045	0,056
TiO_2 -3,0% Ni	32,8	0,011	0,035	0,045
TiO_2 -5,0% Ni	44,1	0,014	0,054	0,076
TiO_2 -10,0% Ni	49,5	0,016	0,057	0,073

Na osnovu dobijenih FESEM mikrografija, čista i dopirana TiO_2 nanovlakna nakon kalcinacije na 500°C , postaju isprekidana, lomljiva i nasumično orijentisana (prikazana na **Slikama 22-25**). Procenjena vrednost prosečnog prečnika čistih TiO_2 nanovlakna, nakon kalcinacije iznosi 133 nm i prilično je smanjena u odnosu na prečnik čistih ili nekalciniranih predenih TiO_2 vlakna (185 nm).

Pored toga, kod kalciniranih Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana prečnik se kreće u rasponu od 175 do 215 nm, a kod Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana od 155 do 245 nm. Kod Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana nisu primećene značajne promene u prečniku sa povećanjem količine jona Ni²⁺ i prečnik se procenjuje na 183 nm. Može se zaključiti da su kalcinirana nanovlakna zadržala relativno glatku strukturu, uz značajno smanjenje prečnika. Smanjenje prečnika svih kalciniranih nanovlakana se može pripisati isparavanju rastvarača (etanola) i PVP polimera, kao i razlaganju korišćenih prekursora (TTIP) i nastanku kristalne strukture TiO₂. Slično ponašanje je primećeno i u ranijim istraživanjima, na primer kod TiO₂/PVP kompozitinih nanovlakana, gde je povećanje temperature kalcinacije između 300 i 500 °C uticalo na smanjenje prečnika nanovlakana, što je pripisano razlaganju prekursora, isparavanju rastvarača, gubitku vode i PVP polimera iz nanovlakana, kao i kristalizaciji TiO₂.^{168,170}

Analizom teksturalnih svojstava nanovlakana, u prisustvu 0,5% Sm, došlo je do značajnog porasta specifične površine uzorka (47,1 m²g⁻¹) u odnosu na čista TiO₂ vlakna (19,7 m²g⁻¹), kao i vrednosti zapremine pora sa 0,027 cm³g⁻¹ na 0,058 cm³g⁻¹. Ako se uzme u obzir da povećanje sadržaja Sm (iznad 0,5% Sm), dovodi do smanjene kristaličnosti, kao i do opadanja prosečne veličine kristalita, prema rezultatima XRD analize, mogu se i očekivati visoke vrednosti specifične površine ovih nanovlakana pri manjem sadržaju dopanta. Veza između specifične površine i kristaličnosti je i ranije pokazana u radu *H.Y. Chung* i saradnika, koja predstavljaju dva važna faktora prilikom određivanja fotokatalitičkih performansi materijala, a može se pretpostaviti da će veća specifična površina obezbediti više aktivnih mesta za fotokatalitičku reakciju.¹⁷¹ Takođe, kod nanovlakana TiO₂ dopiranih 1,0% Zr (**Slika 24.b**), uočen je primetan porast vrednosti specifične površine (59,4 m²g⁻¹), u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna. S obzirom da je i ranije primećena visoka kristaličnost Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana (na osnovu XRD rezultata), očekivana je velika vrednost specifične površine svih ovih uzoraka, posebno pri manjim sadržaju dopanta cirkonijuma.

Prema **Tabeli 7**, veće vrednosti specifične površine su primećene kod svih Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana, a posebno kod uzorka sa najvećom količinom jona nikla (10,0% Ni²⁺) u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna. Pored toga, kod Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana je uočen drugačiji trend smanjenja i povećanja vrednosti prosečne veličine kristalita anatasne i rutilne faze, što se može odraziti i na vrednosti specifične površine ovih uzorka (S_{BET}) i zato su sve vrednosti za Ni-dopirane TiO₂ uzorke prikazane posebno u **Tabeli 7**. Ako uzmemo u obzir rezultate rendgenske difrakcione analize, kod uzorka TiO₂-3,0% Ni je primećeno odstupanje, gde prosečna veličina kristalita anatasa počinje da opada u prisustvu 3,0% Ni. Prema tome, slično ponašanje se moglo očekivati i kod teksturalnih parametara ovog uzorka (TiO₂-3,0% Ni). Kod TiO₂ nanovlakana koja imaju mali sadržaj nikla (0,5 i 1,0% Ni), uočeno je povećanje specifične površine, a zatim je pri dodatku 3,0% Ni došlo do smanjenja specifične površine ovih uzoraka, kao i vrednost ukupne zapremine pora, kao i zapremine mezopora i mikropora. U tom pogledu, tendencija povećanja vrednosti svih teksturalnih parametara sa povećanjem sadržaja Ni je prisutna kod svih uzorka, osim kod TiO₂ nanovlakna dopiranih sa 3,0% Ni, a potom je značajno povećanje teksturalnih parametara prisutno prilikom dopiranja sa 5,0% i 10,0 % Ni. U prisustvu veće količine jona nikla (TiO₂ sa 5,0% Ni i 10,0% Ni), dobijene su veće vrednosti specifične površine, iako je ranije primećeno opadanje kristaličnosti i identično smanjenje vrednosti prosečne veličine kristalita anatas faze i blago povećanje veličine kristalita rutilne faze. Naime, može se pretpostaviti da je jedan od faktora ovakve promene teksturalnih parametara TiO₂ nanovlakana sa povećanjem sadržaja Ni zapravo fazni doprinos sadržaja anatasne i rutilne TiO₂ faza i to najverovatnije kroz organizaciju njihovih aglomerata u čestice, a drugi faktor bi mogao da se odnosi na neporozne nanometarske Ni²⁺ čestice kroz doprinos njihove spoljašnje površine ukupnoj specifičnoj površini kalciniranih vlakana. Slično ponašanje je primećeno u radu *M. Alijani* i saradnika kod TiO₂ nanočestica dopiranim niklom, gde su veće koncentracije ovog dopanta dovele do povećane vrednosti BET specifične površine (S_{BET}), a manje veličine kristala, što ukazuje da bi dopiranje Ni moglo sprečiti rast kristala i na taj način doprinelo fotokatalitičkoj aktivnosti uzoraka TiO₂ sa Ni.¹⁷²

Kada je reč o zapremini mezopora kalciniranih nanovlakana, približno slične vrednosti su dobijene kod uzorka TiO₂ sa 0,5% Sm (0,058 cm³g⁻¹), TiO₂ sa 1,0% Zr (0,054 cm³g⁻¹), TiO₂ sa 5,0% Ni (0,054 cm³g⁻¹) i TiO₂ sa 10,0% Ni (0,057 cm³g⁻¹). Vrednosti veličine mezopora su se kretale ispod 10 nm, pri čemu je prosečna vrednost za čista TiO₂ nanovlakna iznosila 9 nm, dok je kod TiO₂

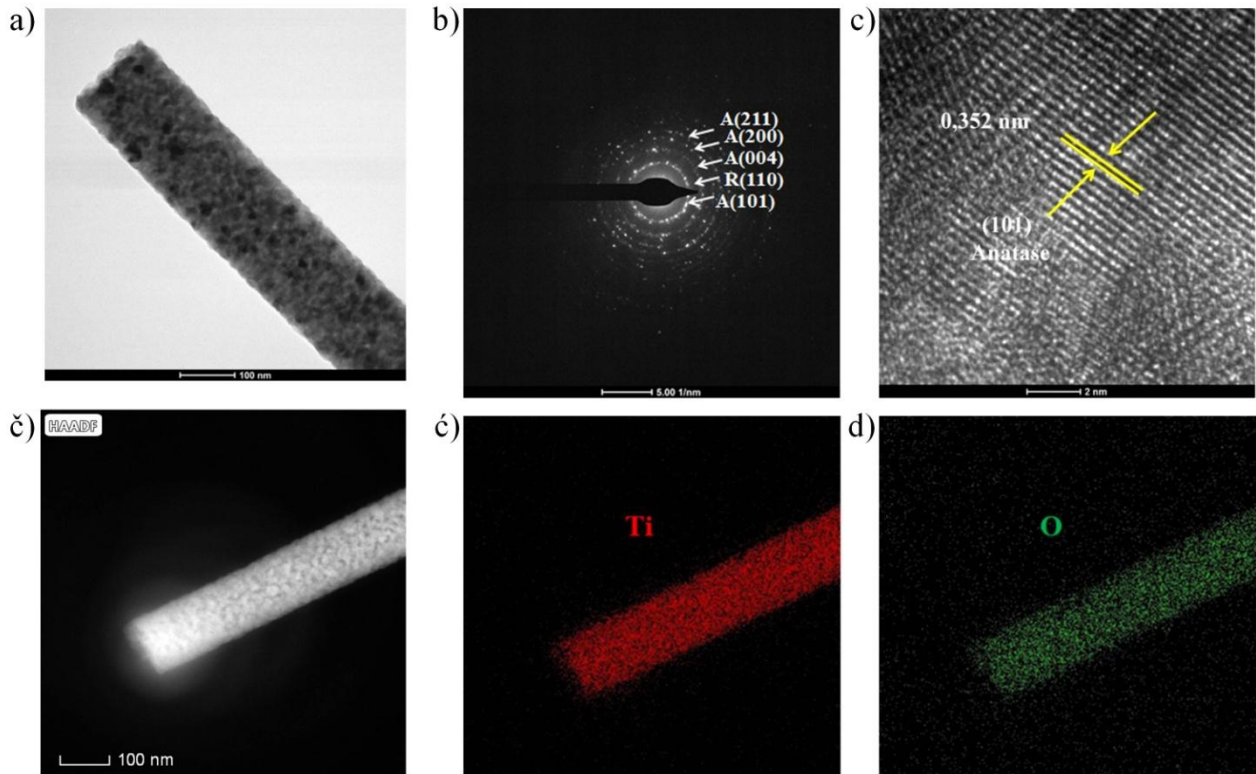
nanovlakana sa 1,0% Zr 5 nm, a 6 nm kod TiO₂ nanovlakana sa 0,5% Sm. Pored toga što kalcinirani uzorci TiO₂ u prisustvu Ni pokazuju veće vrednosti teksturalnih parametara u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna, teško je ustanoviti intenzivni razvoj sistema pora. Kod uzorka sa najvećim sadržajem dopanta nikla (TiO₂-10,0% Ni) vrednosti zapremina (V_{tot} , V_{meso} i V_{mic}) su najviše u celoj seriji (0,073 cm³g⁻¹, 0,057 cm³g⁻¹, 0,016 cm³g⁻¹), ali ovako niske vrednosti teksturalnih parametara ukazuju na neporoznu prirodu uzoraka cele serije.

Prema ranijim istraživanjima, izoterme adsorpcije tipa II i IV su primećene kod neporoznih ili makroporoznih adsorbenta sa neograničenom jednoslojnom-višeslojnom adsorpcijom.¹⁷³ Poznato je da prema IUPAC klasifikaciji (Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju-IUPAC) postoji šest različitih tipova adsorpcionih izoterma.¹⁷³ Za veliki broj mreža nanovlakana koje se sreću u literaturi karakterističan je IV tip izoterme.¹⁷⁴ S obzirom na jedva primetnoj histerezisnoj petlji, na osnovu male vrednosti zapremine adsorbovanog azota (V_{N_2}) za niske relativne pritiske, uočen je spor, gotovo monoton rast zapremine adsorbovanog azota V_{N_2} sa povećanjem relativnog pritiska p/p_0 , i njegovo asimptotično povećanje kako se p/p_0 približava jedinici. Na primer, poređenjem izoterma kalciniranih uzoraka čistih TiO₂ i TiO₂-10,0%Ni nanovlakana, može se reći da pripadaju tipu II, prema IUPAC klasifikaciji, a ova vrsta izoterme je uobičajna za neporozne ili makroporozne materijale.^{173,175}

Generalno, analizom svih površina kalciniranih nanovlakana i poređenjem teksturalnih osobina čistih i dopiranih uzoraka TiO₂ nanovlakna, primećeno je da dopirani uzorci nanovlakana imaju veću specifičnu površinu (S_{BET}). Pored toga, male vrednosti teksturalnih parametara mogu ukazati na neporoznu strukturu ovih uzoraka, kojoj u najvećoj meri odgovara tip II izoterme. Na osnovu rezultata BET analize i teksturalnih parametara nanovlakana, može se očekivati i više aktivnih mesta u slučaju TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺, s obzirom na velike vrednosti specifične površine, što može doprineti i većoj fotokatalitičkoj aktivnosti TiO₂. Pored toga, na osnovu rezultata elementarne hemijske analize potvrđeno je prisustvo hemijskih elemenata (Ti, O, Sm/Zr/Ni) u odgovarajućim količinama kod svih kalciniranih uzoraka nanovlakana, što ukazuje na uspešnu sintezu svih uzoraka na 500 °C, bez prisustva sekundarnih faza.

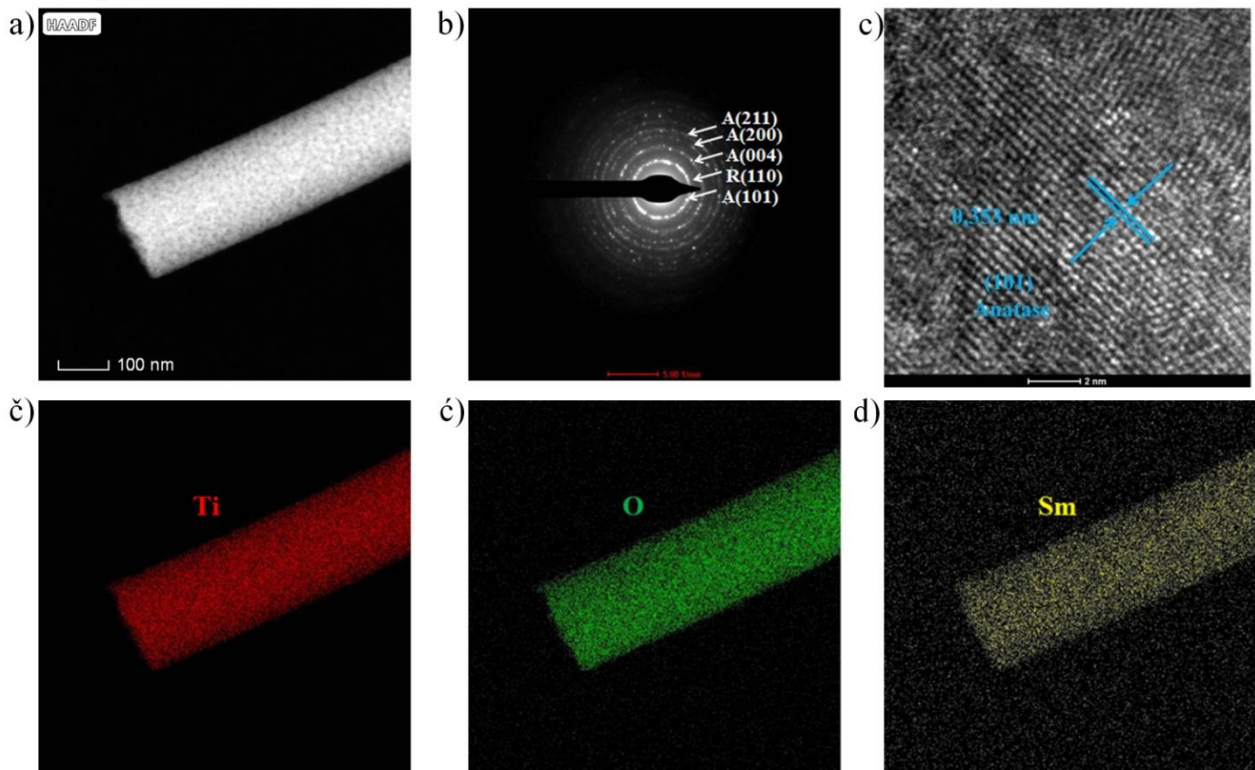
Detaljnija morfološka, strukturna i elementarna analiza je urađena za sva kalcinirana nanovlakana i biće predstavljena primerima na **Slikama 26-29**. Da bi se dobilo više informacija o morfologiji i strukturi ovih nanovlakana, primenjena je HRTEM analiza i snimljeni su SAED spektri odabrane površine vlakana. Pored prethodne hemijske identifikacije elemenata nanovlakana (na **Slikama 23.c-24.c**), odnosno elementarne analize u kombinaciji sa skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM-EDS), dodatno je kod kalciniranih TiO₂-Sm i TiO₂-Zr nanovlakana urađeno elementarno mapiranje vlakana (EDS) u okviru TEM analize na sledećim **Slikama 26-28**, na osnovu kojih je potvrđeno prisustvo Ti (crvene boje), Sm (žute boje) i Zr (svetlo plave boje) kod TiO₂ nanovlakana. Sa druge strane, u cilju detaljnije strukturne i elementarne analize TiO₂-Ni nanovlakana, primenjena je skenirajuća transmisionala elektronska mikroskopija (STEM) u kombinaciji sa energetski disperzivnom spektroskopijom X-zraka (EDX), odnosno STEM-EDX tehnika, a potom je urađeno i EELS mapiranje, čiji su rezultati predstavljeni na **Slici 29**. S obzirom da kod Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana nije moglo jasno da utvrdi mesto ugradnje jona dopanata, dodatno su snimljene i EELS mape ovih uzoraka kako bi se ustanovila raspodela Ni po nanovlakana i na **Slici 29.d** prikazani su dobijeni rezultati sa najvećim sadržajem Ni (10,0 mol.%).

TEM mikrofografija dobijena tehnikom svetlog polja jednog vlakna (na **Slici 26.a**) za uzorak čistog TiO₂ ukazuje na jasnu strukturu nalik štapiću sa prečnikom vlakna oko 130 nm, što je u skladu sa prethodnim rezultatima SEM analize kod čistih TiO₂ nanovlakana. Pored toga, primećeno je da se vlakno sastoji od nanočestica sfernog oblika sa veličinom oko 10 nm za maksimalnu dimenziju. Lokalna kristalna struktura anatas faze TiO₂ je potvrđena SAED analizom ili difrakcijom elektrona sa odabrane površine, a rezultat ove analize je prikazan na **Slici 26.b** sa označenim Milerovim indeksima prisutne anatasne faze TiO₂ (JCPDS kartice: 21-1272).



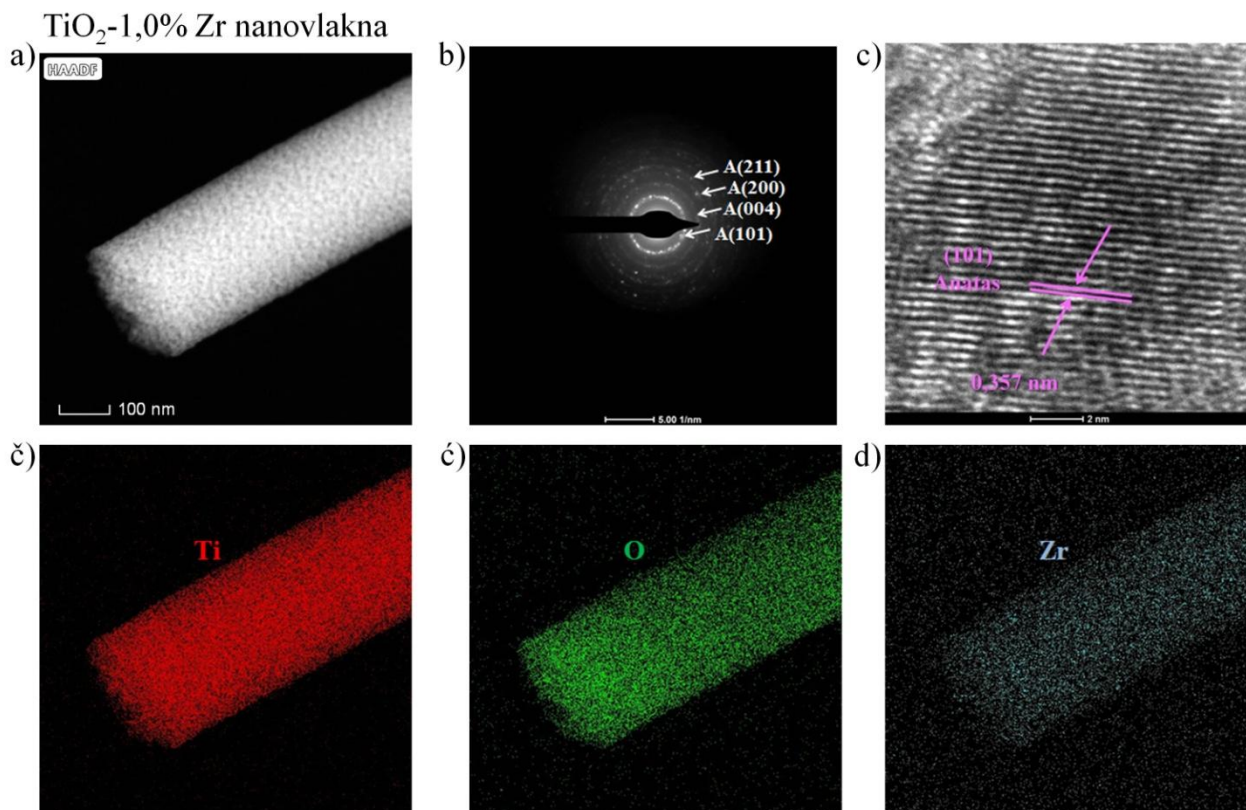
Slika 26. **a)** TEM slika jednog vlakna; **b)** SAED spektri difrakcije elektrona na odabranoj površini **c)** HRTEM mikrografija izabranog područja vlakna; **č)** STEM/HAADF slika jednog vlakna sa odgovarajućim EDS mapiranjem u okviru TEM analize koje ističu elemente: Ti (**č**) i O (**d**) kod čistih TiO_2 nanovlakana.

TiO_2 -0,5% Sm nanovlakna



Slika 27. STEM/HAADF slika jednog vlakna (**a**), SAED spektar (**b**) i HRTEM mikrografija izabranog područja vlakna (**c**), kao i EDS mapiranje u okviru STEM analize koje ističe elemente: Ti (**č**) i O (**č**)

i Sm(d) kod kalcinisanog uzorka TiO_2 -0,5% Sm nanovlakna.

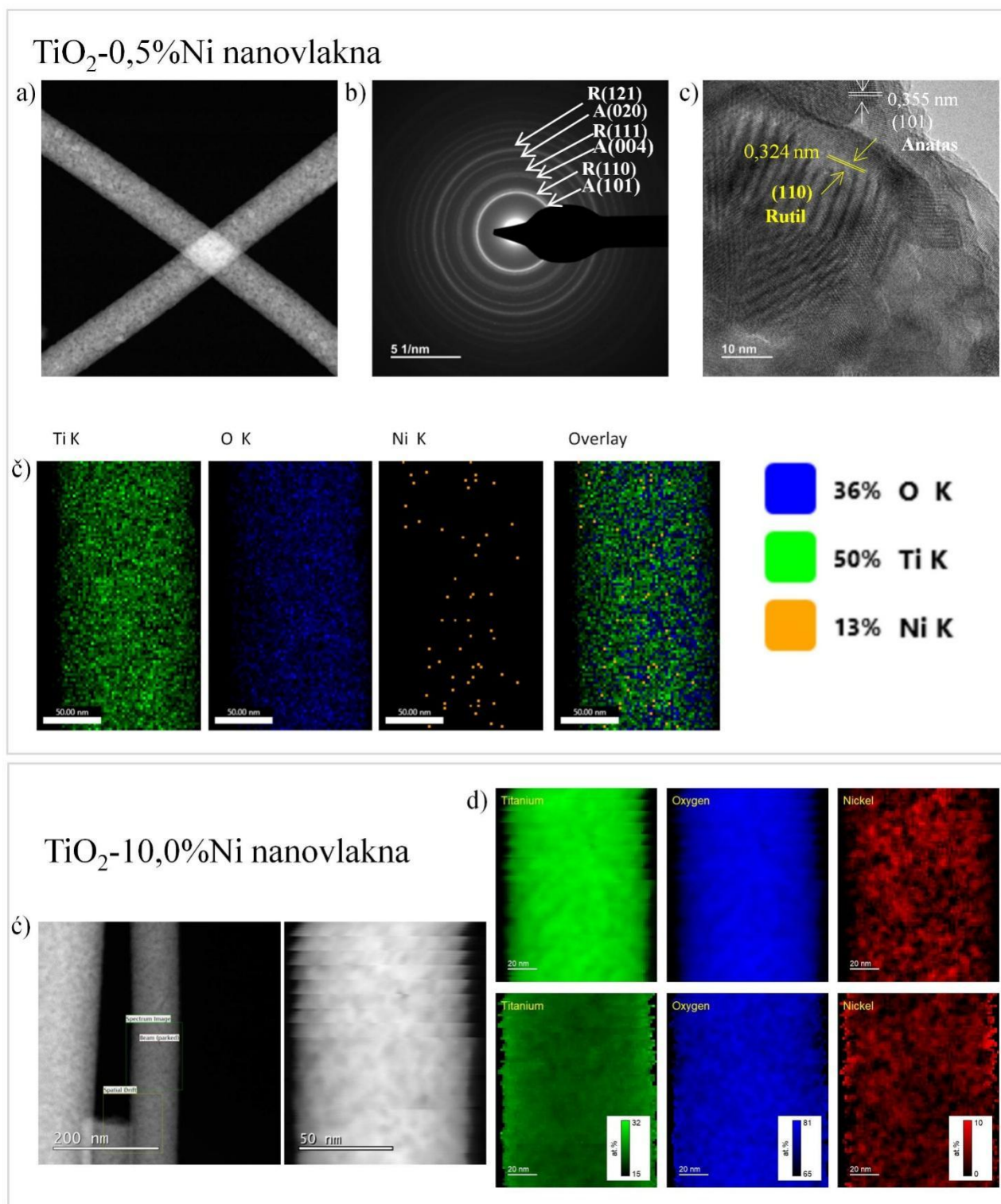


Slika 28. STEM/HAADF slika jednog vlakna (a), SAED spektar (b) i HRTEM mikrografija izabranog područja vlakna (c), kao i EDS mapiranje u okviru STEM analize koje ističe elemente: Ti (d) i O (e) i Zr(f) kod kalcinisanog uzorka TiO_2 -1,0% Zr nanovlakna.

Prema rezultatima SAED spektara, uočeni su dobro definisani koncentrični difrakcioni prstenovi koji su karakteristični za fino zrnastu strukturu sastavljenu od veoma malih kristala, pri čemu je najveći najveći unutrašnji prsten veoma svetao i na taj način ukazuje da sintetisana čista nanovlakna TiO_2 poseduju visoku kristaliničnost, što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcije analize.

Na osnovu poluprečnika difrakcionih prstenova, procenjene su i vrednosti međuravanskog rastojanja uočenih kristalnih ravni kod TiO_2 nanovlakana, koje se kreću od 0,352 nm, 0,237 nm, 0,188 nm i 0,166 nm i redom pokazuju dobro slaganje sa ravnima (101), (004), (200) i (211) anatasne kristalne rešetke TiO_2 . Pored toga, primećeno je prisustvo dodatnih svetlih tačaka u SAED spektrima na **Slici 26.b**, a posebno u blizini prvog prstena na poziciji od 0,323 nm, karakteristično za međuravansko rastojanje kod (110) ravni kristala rutila TiO_2 (JCPDS kartica: 21-1276), što ukazuje na prisustvo i rutilne faze u čistom TiO_2 uzorku.

Mikrostrukturna analiza čistih TiO_2 nanovlakana je ispitana i na znatno većim uvećanjima, HRTEM mikrografijom datoj na **Slici 26.c**, kao i merenjem rastojanja između dve susedne ravni, gde je primećeno prisustvo jasne i uređene rešetkaste strukture nalik prugama, sa karakterističnim d -razmakom (101) ravni anatas faze TiO_2 i dobijenom vrednosti od 0,352 nm. Na osnovu toga može se reći da nanovlakna rastu duž ove kristalne ravni, što je u skladu sa SAED analizom. Pored strukturne i morfološke analize, urađena i elementarna analiza kalcinisanih čistih TiO_2 nanovlakna, primenom režima skenirajuće transmisijne elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom spektroskopijom, STEM-EDS analize. Na **Slikama 26.č-26.d** mogu se videti STEM/HAADF mikrografije nanovlakana sa odgovarajućim EDS mapama slika, gde crvena boja predstavlja element titanijum (Ti) na **Slici 26.č**, a zelena boja kiseonik (O) na **Slici 26.d**. Rezultati elementarnog mapiranja ukazuju da su elementi Ti i O ravnomerno raspoređeni po nanovlaknu kod čistih TiO_2 nanovlakana.



Slika 29. STEM mikrografija (a), SAED spektar odabranog područja vlakna (b) i HRTEM analiza (c) kod TiO₂ nanovlakana dopiranih sa 0,5% Ni, kao i STEM-EDX mapiranje (č) sa isticanjem elemenata Ti, O i Ni; STEM/HAADF analiza TiO₂ nanovlakana dopiranih sa 10 % Ni (č), kao i EELS mape i procentni sastav elemenata Ti, O i Ni u datom uzorku (d).

Prilikom dopiranja, kod kalciniranih TiO₂ nanovlakana sa 0,5% Sm (na **Slici 27**), primećeno je povećanje prečnika vlakana na TEM mikrografijama u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna. Međutim, morfologija TiO₂-0,5% Sm pokazuje sličnost sa morfologijom čistih TiO₂ nanovlakana, a HRTEM mikrografije odabranog područja na **Slici 27.c** pokazuju jasnu rešetkastu strukturu sa međuravanskim rastojanjem od 0,353 nm (101) kristalne ravni anatas faze TiO₂ i slične vrednosti kao kod prethodnih

čistih TiO₂ nanovlakana. U tom pogledu, kristalna rešetka TiO₂ nije značajno poremećena prilikom dopiranja samarijumom, a najverovatnije zbog činjenice da samo mala količina samarijuma ulazi u rešetku. Prema SAED difrakcionom spektru (na **Slici 27.b**), kod TiO₂-0,5% Sm ustanovljeno je da su dobijena vlakna polikristalne strukture anatasa TiO₂, sa pojedinim tragovima rutilne faze. Primenjena je i STEM-EDS analiza kod ovih Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana i na osnovu elementarnog mapiranja ustanovljeno je da su zaista prisutni elementi Ti (crvene boje) na **Slici 27.č**, O (zelene boje) na **Slici 27.é** i Sm (žute boje) na **Slici 27.d** kod TiO₂-0,5% Sm nanovlakana, gde je očigledno da je Sm homogeno raspoređen preko TiO₂ vlakana.

Kada je reč o Zr-dopiranim TiO₂ nanovlaknima (na **Slici 28**), TEM analiza TiO₂-1,0%Zr uzorka ukazuje da su kalcinirana nanovlakna većeg prečnika u poređenju sa čistim TiO₂, ali i celokupna morfologija je slična morfologiji Sm-dopiranim TiO₂ nanovlaknima. Pored toga, STEM/HAADF mikrofografija (**Slika 28.a**) nanovlakana sa EDS mapiranjem (**Slika 28.č-d**) je takođe potvrdila homogenu raspodelu elemenata Ti, O i Zr preko TiO₂ nanovlakna. Na osnovu HRTEM analize TiO₂-1,0%Zr (na **Slici 28.c**), međuravansko rastojanje kristalne rešetke (101) anatasne faze TiO₂ iznosi 0,357 nm, što se značajno razlikuje od vrednosti međuravanskog rastojanja čistog TiO₂ anatasa (0,352 nm). Na osnovu toga može se reći da je Zr dopiran u supstituciona mesta TiO₂ rešetke, što je potvrđeno i SAED spektrom (**Slika 28.b**), gde vrednosti međuravanskih rastojanja kod difrakcionih prstenova iznose redom 0,357 nm, 0,240 nm, 0,190 nm i 0,168 nm i odgovaraju (101), (004), (200) i (211) kristalnim ravnima TiO₂ rešetke anatasa. Takođe, kod SAED analize primećene su značajno povećane vrednosti međuravanskih rastojanja u prisustvu 1,0% Zr, u poređenju sa čistim TiO₂ nanovlaknima. Pored toga, u SAED spektrima nisu primećeni difrakcioni maksimumi koje potiču od rutilne faze, što je u skladu sa prethodnim XRD rezultatima, gde je primećeno značajno smanjenje rutilne faze sa daljim dopiranjem jonima Zr⁴⁺.

Kod TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Ni²⁺, prečnik vlakana varira, a mogu se videti rezultati TEM i STEM analize u prisustvu najmanje (0,5% Ni) i najveće količine dopanta nikla (10,0% Ni) na **Slici 29**. Prečnik kalciniranih nanovlakana u prisustvu 0,5 % Ni kreće se u rasponu od 40 nm do 400 nm. HRTEM mikrofografije TiO₂ nanovlakana TiO₂ sa 0,5% Ni (**Slika 29.c**) pokazuju da se vlakno sastoji takođe od dve faze (anatasa i rutila), pri čemu je anatas prisutan ka ivici (ili obodu) vlakana, dok je rutil više unutar vlakna. Izmerene vrednosti međuravanskog rastojanja (101) ravni anatasne faze iznose 0,355 i 0,357 nm, i značajno se razlikuju u poređenju sa čistim TiO₂ vlaknima anatasa (0,352 nm). Na **Slici 29.b**, mogu se videti dobro definisani koncentrični difrakcioni prstenovi, koji ukazuju na visoku kristaličnost ovih kalciniranih uzoraka TiO₂-0,5%Ni nanovlakana, što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcione analize u **potpoglavlju 5.1.3**.

Difrakcioni prstenovi ukazuju na prisustvo anatasne i rutilne faze, sa dominantnom anatasnom fazom i prosečnom veličinom kristalita od 6,8 nm kod ovih uzoraka. Pored toga, može se uočiti i prisustvo dela amorfne pozadine kod ovih uzoraka. HRTEM analiza na **Slici 29.c** pokazuje da postoje i znatno veći kristaliti reda veličine 25 nm, a pored toga, vrednost međuravanskog rastojanja kod ovih uzoraka za (110) ravan rutilne faze iznosi 0,324 nm i pokazuje malo veću vrednost u odnosu na uzorke čistih TiO₂ nanovlakana (0,323 nm), prema JCPDS kartici broj: 21-1276, što ukazuje da je Ni dopiran u supstituciona mesta rešetke anatasa i rutila TiO₂, kao i da je imao značajniji uticaj na izobličenje anatasne faze. Slično ponašanje je primećeno i kod TiO₂ nanovlakana dopiranih Zr, a pokazano je u istraživanju J. Wang-a, usled dopiranja jonima cirkonijuma (Zr⁴⁺).¹⁷⁶

Dalje, EDX mapiranje na **Slici 29.č** potvrđuje relativno homogenu distribuciju Ti i O, kao i prisustvo Ni u uzorcima TiO₂-0,5%Ni, ali se ne može zaključiti više o raspodeli Ni dopanta, jer ova količina dopanta (0,5 mol. % Ni) još uvek nije dovoljna kako bi se dala jasnija slika o tome da li je isto homogeno raspoređen ili je na primer na granici zrna (verovatno kao posledica varijacije debljine vlakana), tako da raspodela Ni po vlaknima varira, a moguće je i malo prisustvo na ivici vlakana.

TEM mikrofografije kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopiranih sa većim sadržajem Ni (10,0 %), ukazuju na sličnu morfologiju ovih vlakana kao kod prethodnog uzorka. Prisustvo Ni je dovelo do značajnijeg uticaja na promenu TiO₂ rešetke, odnosno na izobličenje anatas faze, a prečnik TiO₂-10,0% Ni nanovlakana je takođe smanjen nakon kalcinacije i kreće se od 50 nm do 380 nm, pri čemu difrakcioni prstenovi ukazuju na prisustvo uglavnom anatasne i malo rutilne faze u TiO₂ vlaknima

(sa nasumično orijentisanim kristalitima prosečne veličine od 5,6 nm). Pored toga, uočen je jedan deo amorfne pozadine koji ukazuje na nekristalne faze. HRTEM analiza kod uzoraka sa najvećom količinom nikla (10,0% Ni) ukazuje na postojanje finih kristalita pretežno na ivici vlakana, kao i na postojanje ljuske anatasa i manje kristalnih područja u jezgri, a pored toga, elementarnim mapiranjem (EDX) je takođe ustanovljeno prisustvo elemenata Ti, O i Ni kod ovih uzoraka, uključujući i njihovu relativno homogenu raspodela.

Da bi se dobila jasnija slika o tome da li je Ni takođe homogeno raspoređen ili je na granici zrna, korišćene su EELS mape veće rezolucije i rezultati ove analize su predstavljeni na **Slici 29.d**, kod TiO₂ nanovlakana sa najvećom količinom 10,0% Ni, gde je otkriveno da Ni nije homogeno raspoređen po celom vlaknu, već je više koncentrisan na ili oko određenih kristalita ili zrna, što daje ovim nanovlaknima jezgro-ljuska strukturu. Na osnovu MLLS fitovanja podataka regiona sa malim gubicima kod Ni-dopiranih TiO₂ uzoraka, omogućena je diferencijacija, odnosno dobro razdvajanje anatasa i rutila, i na taj način nagoveštavanje strukture vlakana sa rutilom u jezgri i ljuskom bogatom anatas fazom. Jezgro-ljuska nanovlakna su sintetizovali i *M.-C. Wu* i saradnici, gde je ova struktura imala značajan uticaj na fotokatalitička svojstva.¹⁷⁷ Pored toga, u istraživanju *M.E. Fragalà* saradnika, primećeno da jezgro-ljuska TiO₂-ZnO nanovlakna dopirana Zn, imaju veliki odnos površine i zapremine i pokazuju intenzivnu emisiju u UV-Vis regionu, a prilikom dopiranja ovakvih struktura dolazi do prelaska anatasne u rutilnu fazu (pri nižoj temperaturi) u odnosu na čist TiO₂.¹⁷⁸ Takođe, ovakve strukture nanovlakna imaju potencijalnu mogućnost za široku tehnološku primenu, poput fotokatalizatora, senzora i optičkih uređaja.¹⁷⁸ Sličan efekat prelaska anatasne u rutilnu strukturu je i ovde primećen, prilikom dopiranja Ni (na osnovu difraktograma u **poglavlju 5.1.3.**) i to posebno kod TiO₂ nanovlakana sa 10,0% Ni, što se može pripisati početnoj jezgro-ljuska strukturi ovih uzorka, što ukazuju i EELS mape. Kako se Zn²⁺ joni ne razlikuju puno od jona Ti⁴⁺ u radu, tako se i ovde jonski radijus Ni²⁺ ne razlikuje previše od jonskog radijusa (Ti⁴⁺) i može se pretpostaviti da će Ni zameniti Ti, bez stvaranja bilo kakve značajnije razlike u položaju refleksija anatasne faze u difraktogramima, što je i već potvrđeno kod kalciniranih TiO₂ nanovlakana sa 10,0% Ni (na **Slici 15**), gde se anatasni pik nalazi na istom položaju pre i posle dopiranja TiO₂ sa 10,0% Ni. U tom pogledu, rezultati TEM analize ovih nanovlakana su u skladu sa rezultatim rendgenske difrakcione analize.

5.1.7. Ispitivanje optičkih svojstava kalciniranih nanovlakana

UV-Vis DRS apsorpcioni spektri čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana u prisustvu različitih količina jona dopanta (0,5-5,0 mol. % Sm³⁺, 0,5-5,0 mol. % Zr⁴⁺ i 0,5-10,0 mol. % Ni²⁺) predstavljeni su na **Slici 30**. Dalje, primenom *Tauc*-ove formule izračunate su vrednost energetskog procepa na sledeći način:¹⁷⁹

$$(\alpha h\nu) = A \cdot (h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (22)$$

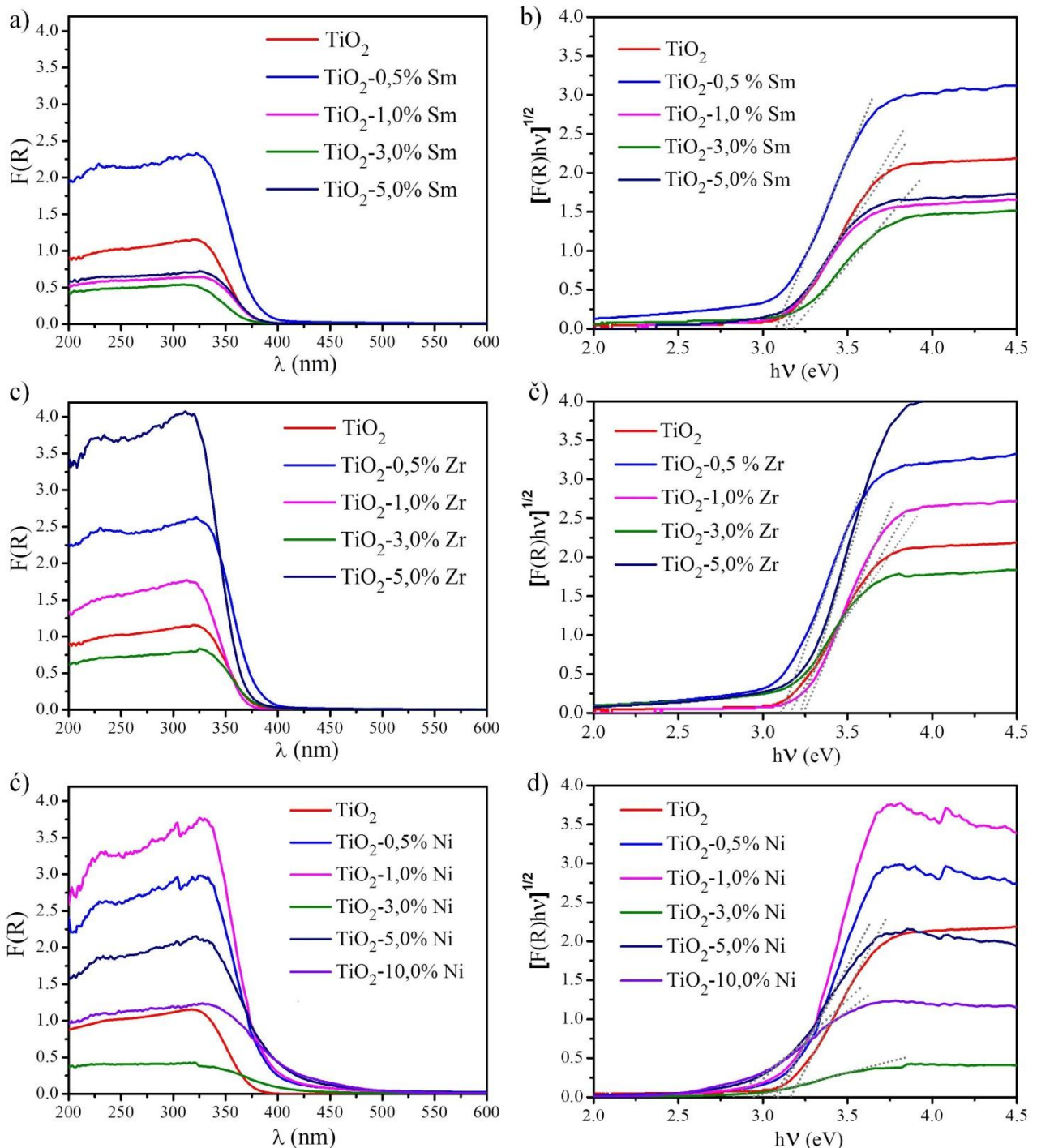
u kojoj $h\nu$ predstavlja energiju fotona, E_g energetski procep, A konstantu povezana sa gustinom elektronskih stanja iznad i ispod energetskog procepa, n parametar koji se odnosi na karakteristike prelaza u poluprovodniku (direktni ili indirektni prelaz). U slučaju indirektnog procepa, y -osa je $(\alpha h\nu)^{1/2}$, dok $(\alpha h\nu)^2$ odgovara direktnom procepu, dok je α koeficijent apsorpcije koji je proporcionalan Kubelka-Munk funkciji $\alpha = F(R)$, prema sledećoj relaciji:¹⁸⁰

$$F(R) = (1 - R^2) / 2R \dots \dots \dots (23)$$

gde je R refleksija uzorka. Ekstrapolacijom linearnog dela spektra prema x -osi,¹⁹¹ dobija se energetski procep svih uzoraka nanovlakana i rezultati su prikazani na **Slici 30.b** za Sm-dopirana TiO₂ nanovlakna, dok su na **Slici 30.č** za Zr-dopirana TiO₂ nanovlakna i na **Slici 30.d** za Ni-dopirana TiO₂ nanovlakna. Prema tome, indirektni energetski procep (E_g), je izračunat na osnovu Kubelka-Munk funkcije i Tauc plot relacije odnosno iz dijagrama $(\alpha h\nu)^{1/2}$ u funkciji energije apsorbovane svetlosti, fotona ($h\nu$), koristeći sledeću jednačinu za indirektni procep:^{150,179}

$$[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} = A \cdot (h\nu - E_g) \dots \dots \dots (24)$$

Na osnovu ranijih istraživanja, ustanovljeno je da je za apsorpciju anatasa TiO_2 karakterističan indirektni energetski procep,¹⁸¹ pri čemu su vrednosti svih energetskih procepa ispitivanih kalciniranih nanovlakana predstavljeni u **Tabeli 8**.



Slika 30. Tauc grafikoni i dobijanje vrednosti energetskih procepa pomoću Kubelka–Munk funkcije za sve uzorake čistih i Sm-dopiranih TiO_2 (a-b), Zr-dopiranih TiO_2 (c-d) i Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakna (e-f), ekstrapolacijom linearnog dela spektra prema x-osi.

UV-Vis apsorpciona kriva čistog TiO_2 uzorka na **Slici 30** (crvene boje) ukazuje na izraženu apsorpciju na talasnim dužinama ispod 400 nm i apsorpcionu ivicu na oko 380 nm, dok dopirani uzorci pokazuju jedan apsorpcioni pik u opsegu 310-390 nm. Prema ranijim istraživanjima, ovaj

apsorpcioni pik najverovatnije odgovara elektronskom prelazu sa $2p$ orbitale kiseonika na $3d$ orbitulu titanijuma.¹⁸²

Prilikom dopiranja TiO_2 nanovlakana sa jonima Sm^{3+} , UV-Vis apsorpcione krive na **Slici 30.a** ukazuju da je pri dodatku male količine dopanta (0,5% Sm), apsorpciona ivica pomerena ka većim talasnim dužinama u odnosu na čista TiO_2 nanovlakana, što ukazuje da se apsorpcija svetlosti ovih uzoraka povećava sa odgovarajućom količinom jona samarijuma. Najveći crveni pomeraj kod Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana je primećen pri dodatku 0,5% Sm, što se može pripisati povećanoj kristalichnosti ovih uzoraka u prisustvu manje količine jona dopanata, dok nanovlakna sa većom količinom jona Sm^{3+} (3,0%) imaju blago smanjenje praga apsorpcije, što ukazuje na plavi pomeraj (u odnosu na čista TiO_2 nanovlakana), koji najverovatnije nastaje usled smanjenja veličine kristalita ovih uzoraka u prisustvu veće količine jona dopanta, što je u skladu sa XRD rezultatima. Prema tome, pomeranje apsorpcione ivice TiO_2 ka vidljivoj oblasti nastaje kao direktna posledica dopiranja, kao što je primećeno i u drugim istraživanjima (primer kod dopiranja Mn).¹⁸¹ U radu G.V. Khade i saradnika je pomenuto da se pomenuti crveni pomeraj može pripisati transferu naelektrisanja između jona retkih zemalja i elektrona i TiO_2 provodnog ili valentnog pojasa.¹⁸³ S obzirom da prisustvo jona Sm^{3+} dovodi do crvenog pomeranja u apsorpcionom spektru, to daje prednost, jer na taj način doprinosi stvaranju elektrona i šupljina pri ozračivanju, a što je više parova naelektrisanja prisutno na površini TiO_2 i fotokatalitička aktivnost se povećava.¹⁸³ Slično ponašanje se može očekivati prilikom dopiranja TiO_2 nanovlakana jonima Zr^{4+} i Ni^{2+} .

UV-Vis apsorpcione krive TiO_2 nanovlakana pri dodatku 0,5% jona Zr^{4+} na **Slici 30.c**, takođe pokazuju značajan crveni pomeraj, tj. pomeranje ivice apsorpcije ka većoj talasnoj dužini. Pored toga, kod ovih uzoraka je uočeno pomeranje ivice apsorpcije ka većim talasnim dužinama, odnosno vidljivoj oblasti, što je i ranije primećeno prilikom dopiranja Zr^{4+} u nanočesticama TiO_2 .¹⁸⁴ Kako je pri dodatku male količine jona Sm^{3+} (0,5 mol. %) i Zr^{4+} (0,5 mol. %) zadržana visoka kristalichnost ovih uzorka, prema rezultatima rendgenske difrakcione analize (u **potpoglavlju 5.1.3.**) može se odraziti i na značajnije pomeranje ivice apsorpcije u spektrima ovih uzoraka.

Kod apsorpcionih spektara Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana na **Slici 30.č**, uočeno je da dodatak male količine jona Ni^{2+} (0,5 mol. % Ni) dovodi do najvećeg pomeranja apsorpcionog pika i ivice apsorpcije ka većim talasnim dužinama (crveni pomeraj). Najveći crveni pomeraj kod ovih uzoraka na **Slici 30.č** je prisutan kod TiO_2 nanovlakana pri dodatku 5,0% i 10,0% Ni. Povećanje količine jona Ni^{2+} na 10,0%, dovodi do pomeranja ivice apsorpcije ka vidljivoj oblasti (do 438 nm). Takođe, Ni-dopirani TiO_2 uzorci nanovlakana pokazuju veći crveni pomeraj (preko 400 nm) u odnosu na Zr- i Sm-dopirana TiO_2 nanovlakana. Pored toga, kod Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana se pojavljuju dva apsorpciona pika na talasnoj dužini oko 280-320 nm i drugi na 330-350 nm, posebno kod uzorka sa malom količinom dopanta 0,5% i 1,0% Ni, koji će biti razmatrani u daljem tekstu.

Tabela 8. Vrednosti indirektnog energetskog procepa čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana.

Uzorak	E_g (eV)	Uzorak	E_g (eV)	Uzorak	E_g (eV)
TiO_2	3,16	TiO_2 -0,5% Ni	3,08	TiO_2 -0,5% Zr	3,12
TiO_2 -0,5% Sm	3,07	TiO_2 -1,0% Ni	3,06	TiO_2 -1,0% Zr	3,24
TiO_2 -1,0% Sm	3,11	TiO_2 -3,0% Ni	2,90	TiO_2 -3,0% Zr	3,10
TiO_2 -3,0% Sm	3,17	TiO_2 -5,0% Ni	2,89	TiO_2 -5,0% Zr	3,22
TiO_2 -5,0% Sm	3,11	TiO_2 -10,0% Ni	2,82		

Prema **Tabeli 8**, procenjena vrednost indirektnog energetskog procepa za TiO_2 , pretežno sačinjenog od anatas faze iznosi 3,16 eV i malo je niža u odnosu na vrednost koja je određena u ranijem istraživanju za *bulk* TiO_2 anatas (3,2 eV).¹⁸¹ Na osnovu **Slike 30.b**, ekstrapolacijom dobijenih krivi,

kod Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana, najnižu vrednost indirektnog energetskog procepa pokazuje uzorak TiO₂ dopiran sa 0,5% Sm (3,07 eV), što može ukazivati da ovako mala količina dopanta modifikuje elektronsku strukturu TiO₂, smanjujući njegov energetski procep, što znači da će i manje energije biti potrebno za pobuđivanje elektrona sa valentne u provodnu zonu ovog poluprovodnika, omogućavajući apsorpciju ka vidljivoj svetlosti, kao što je pokazano na primeru Ca-TiO₂ nanočestica.¹⁸⁵ Ovakvo ponašanje je poželjno kada je reč o daljoj fotokatalitičkoj primeni materijala, a na osnovu vrednosti u **Tabeli 8** može se takođe uočiti smanjenje energetskog procepa kod Zr- i Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana. Pored toga, smanjenje vrednosti energetskog procepa u prisustvu jona Sm³⁺, kao što je na primer kod 0,5% Sm (3,07 eV) u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna (3,16 eV), ukazuju da je ova količina jona uspešno dopirana u TiO₂.¹⁸³ Uzimajući u obzir i rezultate rendgenske difrakcione analize (iz **potpoglavlja 5.1.3.**), manje vrednosti energetskih procepa nastaju najverovatnije zbog niske kristalichnosti uzorka pri većem sadržaju Sm dopanta, kao što je primer kod uzorka TiO₂-5,0%Sm nanovlakna. Pored toga, najnižu vrednost indirektnog energetskog procepa za Zr-dopirana TiO₂ nanovlakna pokazuje uzorak dopiran sa 3,0% jona Zr⁴⁺ i iznosi 3,10 eV, a slična vrednost je dobijena za uzorak TiO₂ sa 0,5% jona Zr⁴⁺, 3,12 eV. Sa daljim povećanjem količine ovog dopanta na 1,0% Zr, uočeno je variranje praga apsorpcije, što je i ranije primećeno u pojedinim istraživanjima kod uzroka anatasa TiO₂ dopiranog Zr.¹⁸⁶

Procenjene vrednosti energetskog procepa za TiO₂ nanovlakna sa različitim sadržajem nikla (prema **Tabeli 8**) su značajno smanjene u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna i većinu Sm- i Zr-dopiranih TiO₂ uzorka. Nakon dopiranja jonima Ni²⁺ iznad 1,0%, vrednosti energetskog procepa TiO₂ se prilično smanjuju i to na 3,06 eV, 2,90 eV, 2,89 eV i 2,82 eV redom prilikom dodatka 1,0% Ni, 3,0% Ni, 5,0% Ni i 10,0% Ni. Najniža vrednost energetskog procepa je uočena kod nanovlakna TiO₂ dopiranim sa 10,0% jona Ni²⁺ i postoji nekoliko pristupa koji mogu da objasne ovakvo smanjenje indirektnog energetskog procepa nakon dopiranja, na osnovu istraživanja B. Choudhury i A. Choudhury.¹⁸⁷ Jedno od objašnjenja je da prilikom dopiranja ne dolazi do smanjenja stvarnog energetskog procepa u TiO₂, već se uvode srednja-bend gep stanja (eng. *mid-band gap states*), koja dovode do crvenog pomeraja u energetskom procepu.¹⁸⁷ Drugo objašnjenje se odnosi na sužavanje pojasa koje može nastati zbog *sp-d* interakcija, odnosno razmene koja se odvija između *sp*-elektrona domaćina sa *d*-elektronima dopanta.¹⁸⁷ U ovom istraživanju, to bi bili *d*-elektroni nikla, pri čemu bi ovi elektroni prema teoriji kristalnog polja bili podvrgnuti odbijanju od strane elektrona koji potiču od šest okolnih atoma kiseonika, kada se Ni²⁺ zameni jonima Ti⁴⁺. Kao rezultat toga, nastaje odvajanje *d*-orbitale Ni²⁺ što je povezano sa *d-d* elektronskim prelazom, a u zavisnosti od koordinacionog okruženja (oktaedarski, tetraedarski itd.) verovatnoća prelaza ovih dopanata može biti različita.¹⁸⁷ Kod TiO₂ anatasne strukture je pomenuto da je Ti⁴⁺ je okružen sa šest jona kiseonika u oktaedarskoj koordinaciji formirajući osnovni TiO₆ oktaedar, a kada jon Ni²⁺ zameni Ti⁴⁺ na mestu rešetke, joni Ni²⁺ će osetiti sile kristalnog polja od okolnih jona kiseonika.^{181,187,188} Može se pretpostaviti da je jon Ni²⁺ ušao unutar oktaedarskog okvira TiO₆, dajući na taj način *d*-elektronske prelaze, kao što je to predstavljeno na primeru TiO₂ nanočestica dopiranim jonima Co²⁺.¹⁸⁷ Prema tome, dva uočena regiona u vidljivom delu apsorpcionog spektra na **Sllici 30.ć** pri dopiranju 0,5% Ni i 1,0% Ni se mogu pripisati *d-d* elektronskim prelazima Ni²⁺ u TiO₂ reštici.¹⁸⁷ Dalje povećanje količine ovih dopanata povećava interakciju elektrona u *d*-stanjima Ni sa elektronima domaćina, pri čemu dolazi do smanjenja efektivnog energetskog procepa TiO₂,¹⁸¹ što može ukazivati na uvođenju novih elektronskih stanja u strukturu TiO₂.¹⁸⁸

Generalno, variranje vrednosti energetskih procepa u **Tabeli 8** je uočeno kod svih uzoraka, a pojavljuje se i u drugim istraživanjima, kao što je na primer kod Zr-dopiranih TiO₂ katalizatora.²⁰⁰ Kod Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana, primećen je isključivo crveni pomeraj ka većim vrednostima talasnih dužina (prema vidljivom delu spektra), dok je kod Sm- i Zr-TiO₂ dopiranih uzoraka primećen crveni, ali i blagi plavi pomeraj na **Sllici 30**, što se može povezati manjim vrednostima veličine kristalita sa povećanjem količine ovih dopanata. Ovaj plavi pomeraj je najviše uočen kod TiO₂ nanovlakana dopiranim sa 1,0% Zr (3,24 eV) i 3,0% Sm (3,17 eV), što ukazuje da ovi uzorci imaju i najveće vrednosti energetskog procepa. Od ranije je poznato da se smanjenjem veličine kristala povećava vrednost energetskog procepa.¹⁸⁹ Prema tome, dobijene vrednosti energetskog procepa ovih

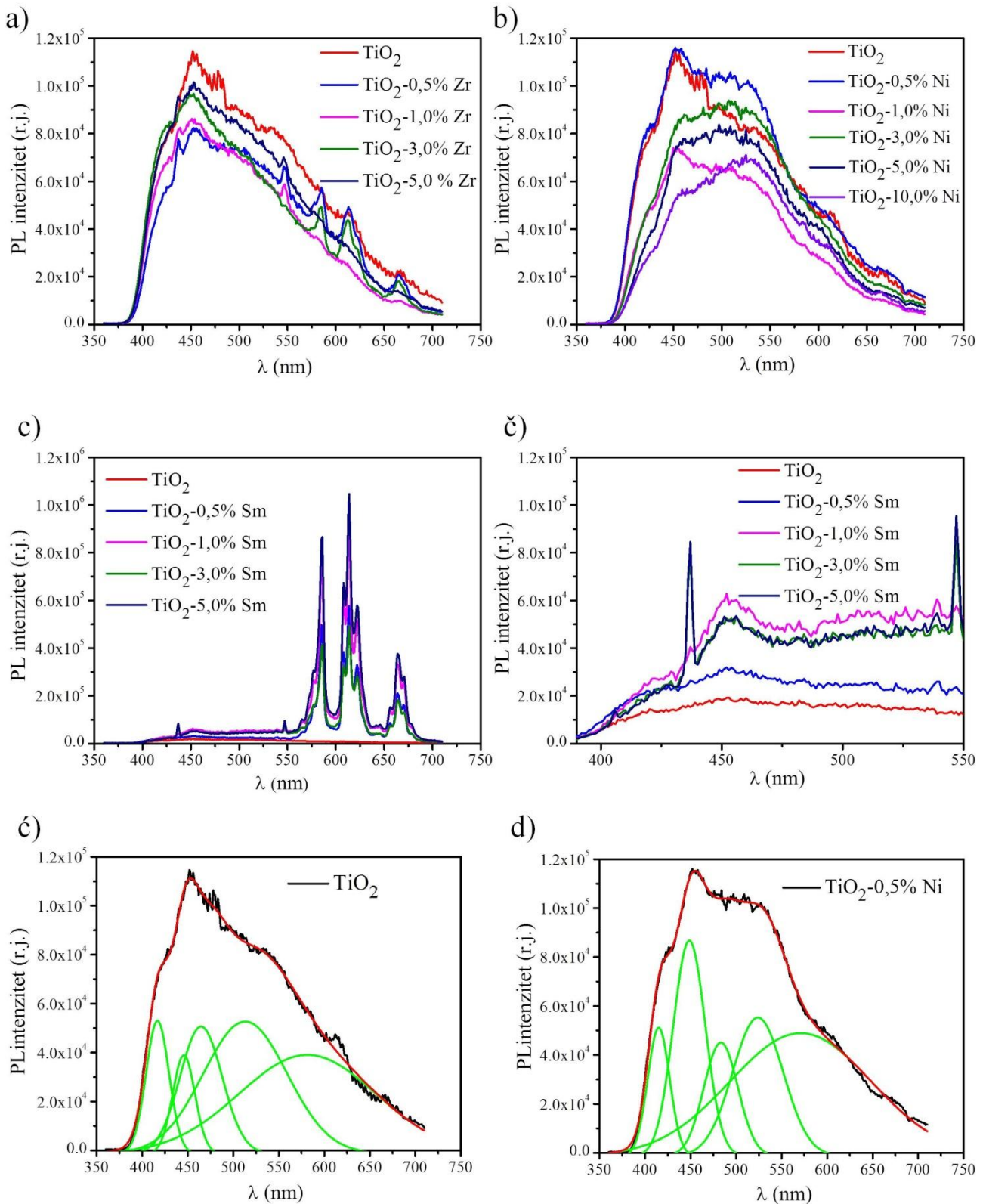
uzoraka nanovlakana ukazuju na relativno dobro slaganje sa rezultatima rendgenske difrakcije analize, uzimajući u obzir smanjenu kristaličnost, kao i prosečnu veličinu kristalita pri većem sadržaju Sm i Zr dopanata (iznad 0,5 mol. %). Kada se upoređi sa čistim ili nedopiranim TiO₂ nanovlaknima, proširenje ivice apsorpcije ka većim vrednostima talasnih dužina u prikazanim apsorpcionim spektrima na **Slici 30**, kao i sužavanje energetskog procepa je prisutno kod većine dopiranih uzoraka nanovlakana, posebno kod uzoraka dopiranih niklom, potom samarijumom i cirkonijumom, što može doprineti poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ nanovlakana u vidljivoj svetlosti. Pored toga, odnos anatasa i rutila može uticati na vrednost energetskog procepa i fotokatalitička svojstva materijala, što je prikazano u primeru istraživanja TiO₂ nanovlakana u radu *P.P. Sarngan* i njegovih saradnika.¹⁹⁰ Osim toga, dopiranje i kiseonične vakancije mogu zajedno uticati na smanjenje energetskog procepa, pri čemu dolazi do formiranja mini-trake neposredno ispod provodne zone.¹⁸⁸ Naime, sužavanje energetskog procepa je direktno proporcionalno fotokatalitičkoj aktivnosti i može ukazati na generisanje više parova elektrona-šupljina otvarajući mogućnost fotokatalitičke primene u vidljivoj svetlosti,^{188,191} o čemu će biti više reči u narednim potpoglavljima.

5.1.8. Ispitivanje fotoluminescentnih svojstava kalciniranih nanovlakana

Fotoluminescentna merenja kalciniranih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana predstavljena su na **Slici 31** i na osnovu dobijenih emisionih spektara u vidljivoj oblasti, ispitan je uticaj različitih količina jona dopanta Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺ na luminiscentna svojstva TiO₂ nanovlakana. Fotoluminescentna (FL) analiza se koristi i za ispitivanje optičkih svojstva nanovlakana i na osnovu dobijenih rezultata, može se razmatrati i brzina rekombinacija pobuđenih parova naelektrisanja (elektrona i šupljina (e^-h^+)) kod svih kalciniranih nanovlakana, što se dalje može odraziti i na fotokatalitičke svojstva ovih materijala.

Prema **Slikama 31.a i 31.b**, izmereni fotoluminescentni (FL) spektri kalciniranih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana u prisustvu različitih količina jona Zr⁴⁺ i Ni²⁺ pokazuju širok FL signal u vidljivom regionu, koji se prema ranijim istraživanjima pripisuje samozarobljenim ekscitonima i defektnim stanjima povezanim sa kiseonikom u titan dioksidu.¹⁹² Emisioni pikovi koji se javljaju u opsegu talasnih dužina od 420 do 500 nm mogu se pripisati kiseoničnim vakancijama, pri čemu se prvi značajan emisioni pik na oko 420 nm može pripisati radijativnoj rekombinaciji samozarobljenih eksitona lokalizovanih unutar TiO₆ oktaedara.^{192,193,206} Pored toga, dekonvolucijom FL spektara čistih TiO₂ nanovlakana i fitovanjem na Gauss-ovim krivama je ($R^2 = 0,9982$) je dodatno potvrđeno prisustvo pet karakterističnih emisionih pikova na talasnim dužinama: 416, 445, 464, 513 i 581 nm što je prikazano na **Slici 31.c**. Intenzivan emisioni pik koji se pojavljuje na 464 nm se može pripisati procesu transfera naelektrisanja, odnosno prelazu sa Ti³⁺ na O²⁻ jon koji se nalazi u oktaedarskom kompleksu TiO₆²⁻, dok se preostali emisioni pikovi (445, 513 i 581 nm) mogu prisati defektnim stanjima povezanim sa vakancijama kiseonika (ili slobodnim mestima kiseonika).¹⁹²

Širok FL signal je takođe prisutan i kod kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Zr⁴⁺ (na **Slici 31.a**). Pored toga, primećeni su slični FL emisioni pikovi kao kod čistih TiO₂ nanovlakana, gde nije došlo do značajnijih promena u njihovom položaju i obliku sa povećanjem sadržaja Zr, dok intenzitet varira sa promenom količine ovog dopanata. Može se uočiti da je FL intenzitet kod Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana niži nego kod čistih TiO₂ nanovlakana, a smanjen FL intenzitet je poželjan kad je reč o dopiranim uzorcima, jer ukazuje i na nižu rekombinaciju parova naelektrisanja, što kao rezultat daje i veću fotokatalitičku aktivnost.¹⁹⁴ Prema tome, dopiranje jonima Zr⁴⁺ (0,5-5,0 mol. %) uticalo je na smanjenje intenziteta emisionih pikova, što je posebno primećeno kod TiO₂ nanovlakana u prisustvu male količine ovog dopanta (0,5 i 1,0% Zr) na **Slici 31.a**.



Slika 31. Fotoluminescentni (FL) emisijski spektri čistih i dopiranih TiO_2 nanovlakana sa različitim količinama: jona Zr^{4+} (a), jona Ni^{2+} (b) i jona Sm^{3+} (c-č). Primer dekonvolucije PL spektara čistih TiO_2 nanovlakna (č) i Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakna sa 0,5% Ni (d).

Sa druge strane, najveći intenzitet emisijonog pika (na oko 450 nm) je uočen kod TiO_2 nanovlakana dopiranih sa 5,0% Zr, što ukazuje da je dodatak veće količine jona Zr^{4+} doveo do povećanja intenziteta FL emisije, ali i dalje manje nego kod čistih TiO_2 nanovlakana. Ako se uzmu u obzir i ranija fotoluminescentna ispitivanja anatasnih TiO_2 materijala, može se pretpostaviti da će kod kalciniranih

TiO₂-Zr nanovlakana na **Slici 31.a** sa dominantnom anatas fazom (prema XRD rezultatima), dobijeni FL signali u fotoluminescentnim spektrima odgovarati samozarobljenim ekscitonima, kiseoničnim vakancijama ili slobodnim mestima za kiseonik, kao i površinskim stanjima.²⁰⁷ Pored toga, rezultati dekonvolucije FL spektara i fitovanjem na Gauss-ovim krivama, ustanovljeno je i prisutno više emisijskih pikova u širokom opsegu od 400-700 nm, sa maksimumima oko 412 nm, 443 nm, 491 nm, 545 nm, 584 nm, 612 nm i 658 nm. Prema ranijim istraživanjima, emisijski pik koji se pojavljuje na oko 412 nm, može se pripisati samozarobljenim ekscitonima lokalizovanim na TiO₆ oktaedrima, a pik na oko 491 nm procesu prenosa naelektrisanja sa Ti³⁺ na TiO₆²⁻ oktaedre, dok se preostali emisijski pikovi na 443 nm, 545 nm, 584 nm, 658 nm pripisuju defektnim stanjima povezanim sa vakancijama kiseonika.^{192,193}

Ako pretpostavimo da će joni Zr⁴⁺ zameniti jone Ti⁴⁺ u TiO₂ rešetki, dolazi do nastajanja praznog mesta (vakancija kiseonika) kako bi se održala ova neravnoteža naelektrisanja, a elektron koji je zarobljen na praznom mestu dolazi u interakciji sa Ti⁴⁺ i daje Ti³⁺.¹⁹² Prema tome, uvođenje jona Zr⁴⁺ sprečava rekombinaciju nosilaca naelektrisanja i dovodi do povećanog naprezanja TiO₂ rešetke, pri čemu elektronegativniji joni Zr⁴⁺ mogu delovati kao zamke za elektrone u toku ekscitacije TiO₂, gde dolazi i do nastanka kiseoničnih vakancija, koji potiskuju rekombinaciju (e^- i h^+).^{48,195} Iznad 550 nm talasne dužine u FL spektru, u oblasti vidljive svetlosti na **Slici 31.a**, emisijski pikovi postaju izraženiji sa dopiranjem jona Zr⁴⁺, variranjem količine ovog dopanta. U radu *I. Singh* i saradnika je pokazano da može doći i do povećanja rekombinacije elektron-šupljina sa povećanim dopiranjem Zr, što dovodi i do prekomernog formiranja defekata.¹⁹⁵ U tom pogledu, nije poželjan dodatak jona Zr⁴⁺ u velikim količinama kako se to dalje ne bi odrazilo i na fotokatalitička svojstva TiO₂ materijala.

Na osnovu fotoluminescentnih merenja, može se ustanoviti da uzorci TiO₂-0,5% Zr i TiO₂-1,0% Zr (pretežno sačinjeni od anatasne faze), imaju značajno smanjenje FL intenziteta u odnosu na nedopirana ili čista TiO₂ nanovlakna, što se može dalje odraziti i na smanjenje brzine rekombinacije parova naelektrisanja (e^-h^+) i značajno poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti ovih uzoraka nanovlakana. Pored Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana, niži FL intenzitet je uočen i kod TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Ni²⁺ (iznad 1,0 %), što se može videti na **Slici 31.b**.

Kod kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopiranih Ni, zabeleženo je više promena kod FL emisijskih signala, kao što su promene u obliku, položaju i intenzitetu emisijskih pikova, uključujući njihovu visinu, širinu i površinu sa promenom količine ovog dopanta. Nakon ekscitacije na 310 nm, ustanovljeno je postojanje pet emisijskih pikova. Na početku, prisustvo male količine jona Ni²⁺ (0,5%) nije dovelo do smanjenja FL intenziteta u emisijskim spektrima na **Slici 31.b**, ali je zato dodatak 1,0% jona Ni²⁺ doveo do primetnog smanjenja intenziteta, koji može odraziti i na smanjenje brzine rekombinacije parova (elektron-šupljina). Kao i kod prethodnih uzoraka, najniži pik ka manjim talasnim dužinama, na oko 416 nm se može pripisati samozarobljenim ekscitonima lokalizovanim na TiO₆ oktaedrima, a njihova lokalizacija zavisi od dužine i kompaktnosti lanca oktaedara.¹⁹² Emisijski maksimumi iznad 450 nm se mogu pripisati defektnim stanjima vezanim za kiseonik, dok se emisijski pik na 491 nm odnosi na transfer naelektrisanja sa Ti³⁺ na TiO₆²⁻ oktaedre, kao što je primećeno kod prethodnih dopiranih uzoraka.¹⁸¹ Na većim talasnim dužinama, na **Slici 31.b**, sa povećanjem količine dopanta na 3,0% Ni, FL emisijski pikovi koji se odnose na defekte kiseonika postaju uočljiviji. U tom pogledu, kod Ni- i Zr-dopiranih uzoraka TiO₂ nanovlakana je primećeno prisustvo intenzivnih FL emisijskih pikova (na oko 550 nm u zelenoj oblasti spektra), koji ukazuju da prisustvo defekata na površini raste pri povećanoj količini jona Ni²⁺ i Zr⁴⁺, što je i ranije primećeno kod uzoraka kodopiranih niklom u radu *P. Renganathan* i saradnika na 560 nm.¹⁹⁶ U tom pogledu, koncentracija defekata i životni vek foto-generisanih parova (elektron-šupljina) su od velikog značaja u fotokatalizi,²¹⁰ a najveće smanjenje FL intenziteta na **Slici 31.b** je primećeno sa dodatkom 1,0% Ni (~100 wt.% anatas) i 10,0% Ni (sa 61,7 wt.% anatas i 38,3 wt.% rutila), što može ukazivati i na malu brzinu rekombinacije parova naelektrisanja i dobru fotokatalitičku aktivnost ovih uzoraka u vidljivoj svetlosti. Svi uzorci Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana zadržali su visoku kristaličnost prilikom dopiranja jona Ni²⁺, prema rezultatima rendgenske difrakcione analize, a pored kristalnih polimorfa (anatas, rutila), ustanovljeno je i da površina značajano utiče na fotokatalitičku aktivnost,⁸⁰ što je ovde najviše primećeno kod uzorka TiO₂-10,0%Ni nanovlakana sa 38,3 wt.% sadržajem rutilne faze,

velikom specifičnom površinom $49,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, smanjenom veličinom kristalitita i vrednosti energetskeg procepa ($2,82 \text{ eV}$). U radu *L. E. Oi* i saradnika je navedeno da se rutil bolje usklađuje sa rešetkom i ostvaruje bolju interakciju sa Pt, Ru i Ni nego sa antas fazom, čime se ostvaruje i veća katalitička aktivnost rutilne faze TiO_2 .⁸⁰ Uzimajući u obzir i rezultate optičkih svojstava Ni-dopiranih TiO_2 nanovakana iz prethodnog **potpoglavlja 5.1.7.**, ustanovljeno je da se dopiranjem jona Ni^{2+} značajno sužava energetskegi procep ovih nanovlakana u odnosu na čista TiO_2 nanovlakana, gde dolazi i do nastanka novih elektronskih stanja sa smanjenjem energetskeg procepa, čime se smanjuje i brzina rekombinacija, što dalje može da doprinese poboljšanju fotokatalitičke razgradnje ovih uzoraka, posebno TiO_2 -1,0% Ni i TiO_2 -10,0% Ni nanovlakana.

Sa druge strane, kalcinisana TiO_2 nanovlakna dopirana jonima Sm^{3+} na **Slici 31.c** i uvećanoj **Slici 31.č**, pokazuju jaku FL emisiju ka većim vrednostima talasnih dužina, posebno u narandžasto-crvenom regionu FL emisionog spektra, gde uočeno najviše emisionih pikova (iznad 560 nm). Ovakav tip emisije u narandžasto-crvenom regionu, najverovatnije nastaje zbog indirektnog pobuđivanja jona Sm^{3+} usled prenosa energije kroz parove naelektrisanja elektron-šupljina, koji su stvoreni u TiO_2 domaćinu.¹⁹⁷ S obzirom da joni retkih zemanja imaju značajan broj energetskih nivoa koje odgovaraju $4f$ stanjima, kao i delimično popunjene $4f$ orbitale (odgovorne za optička svojstva retkih zemalja), može se očekivati emitovanje svetlosti ka većim talasnim dužinama sa dodatkom ovih jona, i time omogućavati apsorpciju u širem spektru svetlosnog zračenja, što je takođe primećeno i kod TiO_2 nanovlakana u prisustvu jona Sm^{3+} (uvećana **Slika 31.č**).^{198,199} Prema tome, elementi retkih zemalja kao što je samarijum (Sm^{3+}) pokazuju intenzivnu luminescenciju zbog $4f$ prelaza elektrona i javljaju se tri glavna emisiona pika u FL spektrima ovih nanovlakana kojima se pripisuju $4G_{5/2} \rightarrow 6H_J$ $f-f$ prelazi jona Sm^{3+} u $4f^5$ konfiguraciji ($J=5/2, 7/2$ i $9/2$), gde emisionom piku na oko 560 nm odgovara $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$ $f-f$ prelaz, zatim piku na oko 610 nm $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$ $f-f$ prelaz i 660 nm $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}$ $f-f$ prelaz.^{211,214} FL trake emisije na ovim talasnim dužinama nastaju kao posledica cepanja nivoa 6H_J na $2J+1$ podnivoa u kristalnom polju, što ukazuje na inkorporaciju jona Sm^{3+} u datom okruženju, a može se pretpostaviti i da visoka kristaličnost kod Sm-dopiranih TiO_2 uzorka dovodi do intenzivne fluorescencije.^{212,214} U tom pogledu, najniži intenzitet u FL emisionim spektrima Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana je primećen kod uzorka sa 0,5% Sm, kod kojih je primećena i najveća kristaličnost na osnovu ranijih rezultata rendgenske difrakcione analize (u **potpoglavlju 5.1.3.**). Pored toga, može se pretpostaviti da će i manje vrednosti energetskeg procepa ($3,07 \text{ eV}$) kod TiO_2 -0,5% Sm nanovlakana značajno smanjiti vreme za koje potrebno da elektroni pređu sa valentne u provodnu zonu prilikom pobuđivanja, što ukazuje na smanjenu brzinu rekombinacije foto-generisanih parova elektron-šupljina. Emisioni pikovi nižeg intenziteta koji se javljaju na manjim talasnim dužinama (u plavoj oblasti) na oko 430 nm i 480 nm na **Slici 31.c** i **31.č** ukazuju na nižu energiju emisije, a potiču od prelaza unutar energetskeg procepa što bi moglo ukazivati na postojanje rešetke, ali i površinskih defekata, uključujući i vakancije kiseonika kod ovih uzoraka.²⁰⁰ Pored toga, preostale emisione trake koje se javljaju oko 660 nm (u crvenoj oblasti), mogu se pripisati čisto električno dipolnim prelazima.²⁰¹ Kao i kod prethodnih uzoraka nanovlakana, kada je reč o TiO_2 anatasnoj strukturi, FL emisija kod Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana (sa dominantnom anatas fazom) može biti izazvana samozarobljenim ekscitonima, kiseoničnim vakancijama i površinskim defektima.²¹⁴ Generalno, položaji i oblici FL emisionih pikova skoro ostaju nepromenjeni kod ovih Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana, dok se njihov intenzitet primetno menja sa variranjem količine jona Sm^{3+} i najintenzivniji pik kod ovih uzoraka je zabeležen na 608 nm .

Posmatrajući najintenzivniji pik na **Slici 31.c**, može se primetiti da prisustvo jona Sm^{3+} utiče na povećanje fotoluminescencije u datim FL emisionim spektrima, u odnosu na čista ili nedopirana TiO_2 nanovlakana. Na početku je došlo do povećane emisije u FL spektrima kod Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana od 0,5-1,0 mol. % Sm, gde je nakon 1,0% Sm došlo do smanjenja FL emisije, pri čemu je zadržan skoro nepromenjen oblik i položaj ovog pika sa variranjem sadržaja dopanta. Sa dodatkom male količine jona Sm^{3+} (0,5%), intenzitet emisije je slabiji, što je i očekivano s obzirom na manji broj aktivnih jona Sm^{3+} .¹⁹⁸ Međutim, pri dodatku 1,0% i 5,0% Sm, zabeležena je najveća emisija u FL spektrima. Ovako intenzivna fotoluminescencija svih Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana može ukazivati na dobru kristaličnost ovih uzoraka, a može se pretpostaviti da će joni Sm^{3+} većeg radijusa

zameniti jone Ti^{4+} manjeg radijusa u TiO_2 rešetki.¹⁹⁷ Pored toga, dobro definisani $^6\text{H}_J$ nivoi jasno pokazuju da su joni Sm^{3+} ugrađeni u ovu kristalnu rešetku, za razliku od amornog oblika.¹⁹⁸ Osim toga, u radu *D.J. Park-a* je pomenuto da joni Sm^{3+} mogu dovesti do distorzije oktaedarske strukture $\text{Ti}(\text{Sm})\text{O}_6$ zbog velike razlike jonskog radijusa i formiranja vakancija kiseonika usled supstitucije tj. zamene trovalentnih jona Sm^{3+} sa tetraivalentnim jonima Ti^{4+} .¹⁹⁷ Ako umemo u obzir i ranije rezultate TEM analize, očigledno je da su joni Sm^{3+} prisutni u strukturi vlakana, dok je rendgenska difrakciona analiza na prahu ukazala i na dobru kristaličnost ovih uzoraka, što se odrazilo i na visok intenzitet fotolumescencije ovih nanovlakana, sa dopiranjem jona retkih zemalja.

Na osnovu dobijenih fotoluminescentnih spektara, može se ustanoviti da uzorci TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Zr}$ i $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ kalciniranih nanovlakana pokazuju intenzivnu emisiju u plavoj i zelenoj oblasti FL spektra, dok uzorci $\text{TiO}_2\text{-Sm}$ nanovlakana pokazuju intenzivnu narandžastu i crvenu emisiju, što može ukazivati na poboljšanu fotokatalitičku aktivnost ovih materijala u vidljivoj oblasti.

5.1.9. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstva kalciniranih nanovlakana

U okviru ovog istraživanja ispitana je fotokatalitička aktivnost svih kalciniranih nanovlakana u razgradnji MB boje, nakon 180 min ozračivanja UV-Vis svetlosnim izvorom (halogenom lampom, 300 W) i snimljeni apsorpcioni spektri prikazani su na **Slikama 32-34**. Na ovaj način su ispitani pojedinačni uticaji jona dopanata Sm^{3+} , Zr^{4+} i Ni^{2+} na fotokatalitička svojstva TiO_2 nanovlakana i na **Slici 35** prikazani su rezultati fotokatalitičke razgradnje vodenog rastvora MB boje. Takođe, ispitana je degradacija same boje bez prisustva fotokatalizatora nanovlakana i rezultati fotolize vodenog rastvora MB boje su prikazani su na **Slici 34.d**, a ukazuju da je prisutna minimalna samo-razgradnja boje (nakon 180 min ozračivanja). Predstavljen je i mogući mehanizam fotokatalitičke razgradnje ove boje na **Slici 36**, a primenom kinetičkog modela pseudo prvog reda (prema **jednačini 25**) ispitana je i kinetika razgradnje MB boje (**Slika 37.a i 37.b**) i određena je konstanta brzine reakcije (k), pod pretpostavkom da je reč o prvom redu reakcije:¹³

$$\ln(C_0/C_t) = kt \dots \dots \dots (25)$$

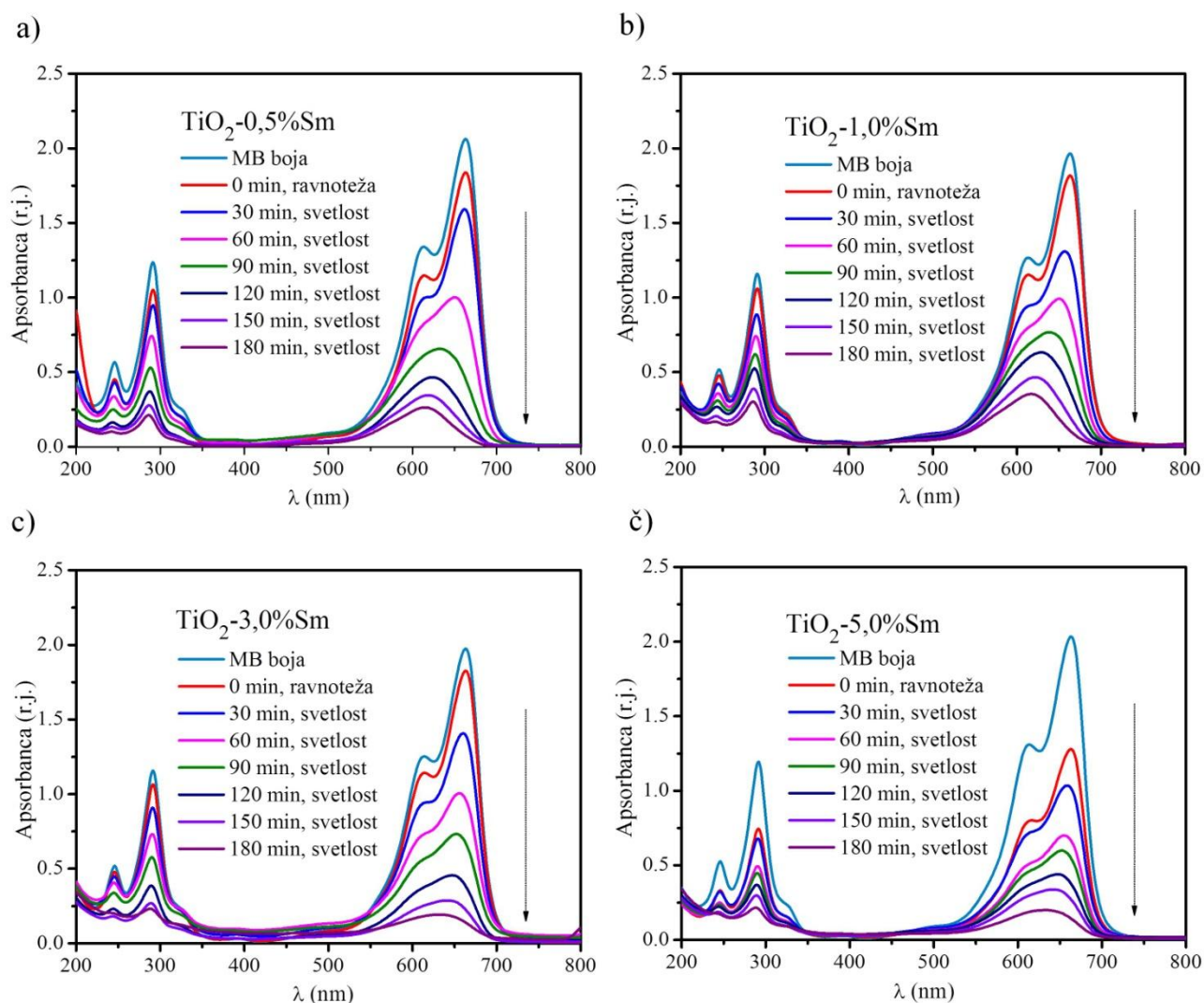
gde C_0 predstavlja koncentraciju u početnom trenutku, pre ozračivanja, dok je C_t koncentracija u trenutku t , nakon osvetljavanja lampom. Dodatno je ispitana i mogućnost ponovne upotrebe kalciniranih nanovlakana i rezultati su prikazani na **Slici 37**.

Prema dobijenim rezultatima na **Slici 35.a i 35.b**, sva kalcinirana TiO_2 nanovlakna dopirana jonima Sm^{3+} (0,5-5,0 mol. %) pokazuju poboljšanu fotokatalitičku efikasnost razgradnje MB boje u odnosu na čista TiO_2 nanovlakna, nakon 180 min ozračivanja UV-Vis svetlošću. Prema tome, ustanovljeno je da je dodatak Sm kao dopanta doveo do značajnog povećanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanovlakana. Među Sm-dopiranim TiO_2 uzorcima nanovlakana, najveća fotokatalitička aktivnost je zabeležena pri dodatku 0,5% jona Sm^{3+} (~97%), dok je razgradnja same MB boje (fotoliza), bez katalizatora izuzetno niska, nakon 180 min izlaganja UV-Vis zracenja. Naknadno povećanje količine jona Sm^{3+} (>1,0 %), dovodi do postepenog opadanja fotokatalitičke aktivnosti, pri čemu je najmanja fotokatalitička efikasnost razgradnje vodenog rastvora MB boje zabeležena u prisustvu 5,0% Sm, odnosno pri najvećem sadržaju ovog dopanta.

Na osnovu snimljenih difraktograma (iz **potpoglavlja 5.1.3.**), uzorak TiO_2 dopiran sa 0,5% Sm sadrži anatasnu i rutilnu fazu, dok je kod TiO_2 nanovlakana sa većom količinom jona Sm^{3+} , sadržaj rutila zanemarljiv. U tom pogledu, dodatak jona Sm^{3+} kod TiO_2 nanovlakana je uticao na odnos anatasne i rutilne faze, što se dalje odrazilo i na fotokatalitičku aktivnost ovih uzoraka. Objašnjenje za ovakvo ponašanje može da se pripiše sinergističkom efektu između dve faze u TiO_2 , a pominje se i u ranijim istraživanjima¹⁷. Naime, u istraživanju *Q. Xiao-a* i saradnika je ustanovljeno da prisustvo dve faze antasa i rutila, odnosno uzorak TiO_2 kalcinisan na 600°C, koji se sastoji od mešanih faza ima najveću fotokatalitičku aktivnost, što može da se pripiše sinergističkom efektu nastalom između prahova anatasu i rutila kod 0,5mol% Sm^{3+} -dopiranom TiO_2 uzorku nanokristala, prilikom pobuđivanja vidljivom svetlošću.¹⁷ Pored toga, u radu *J.C.A. Pérez* i saradnika je takođe ukazano na prednost dve faze, anatasu i rutila u TiO_2 , gde dodavanje jona retkih zemalja u materijale sa ovim

kristalnim fazama doprinosi rastu veličine kristala, usled prisustva Ti-O veza na granici između TiO_2 i formiranog oksida retkih zemalja.²⁰³

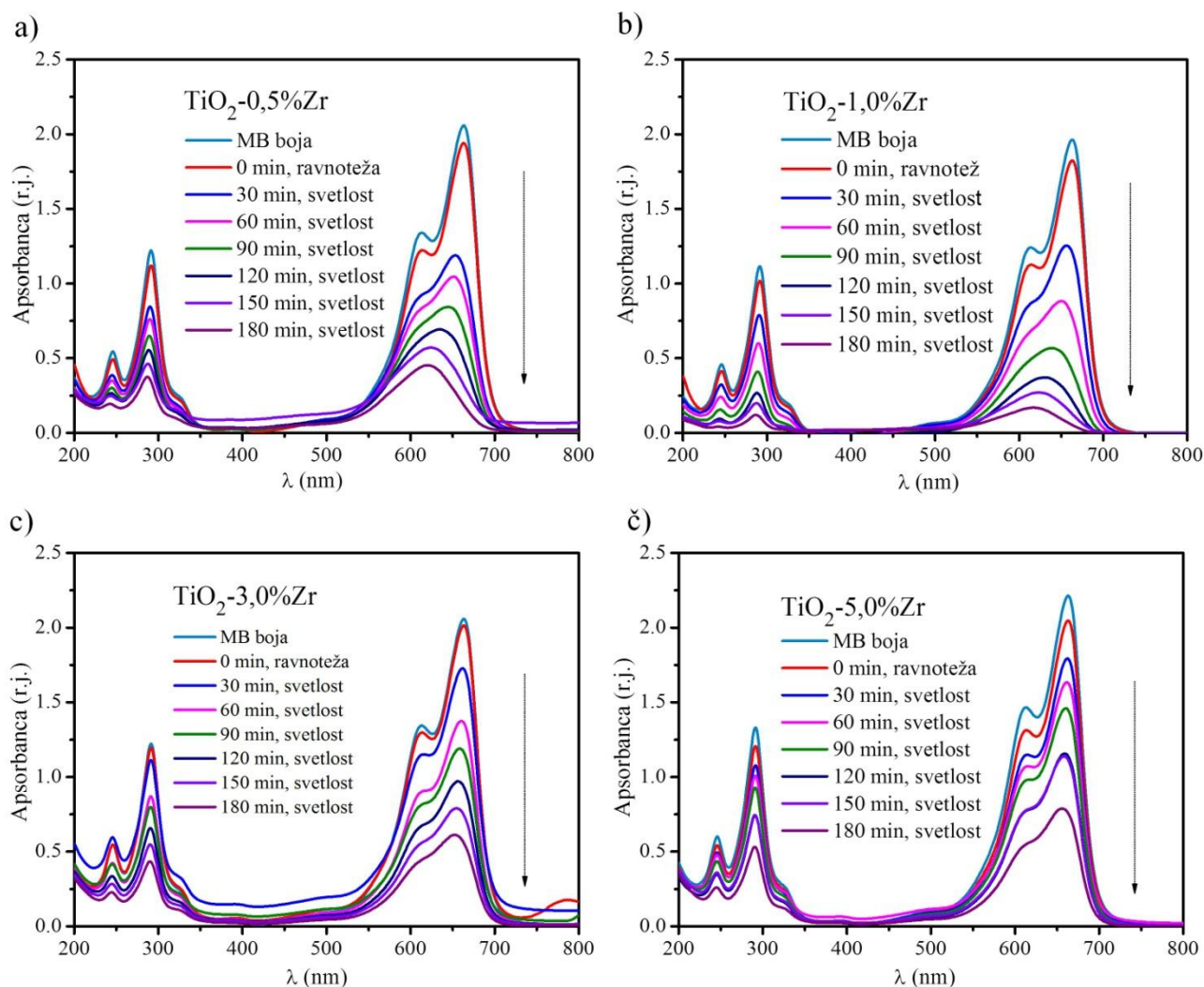
Karakteristično za jone retkih zemalja je da se adsorbuju na površini TiO_2 u obliku oksida i ubacivanje ovih jona (kao što je na primer lantana u TiO_2) ne može da zameni položaj Ti, jer su joni retkih zemalja veći u odnosu na Ti.²⁰² Pored toga, slično ponašanje je primećeno kod jona Sm^{3+} i ustanovljeno je da je veoma teško ubaciti ove jone u rešetku Ti, pošto je jonski radijus jona Sm^{3+} veći od jona Ti^{4+} .¹⁶ U tom pogledu, oksidi retkih zemalja na površini TiO_2 mogu delovati kao zamke elektronima, čime bi se poboljšalo razdvajanje nalektrisanja (elektrona i šupljina), a fotogenerisani elektroni bi mogli sa lakoćom da pređu iz unutrašnjosti na površinu katalizatora, što podstiče fotokatalitičku reakciju.²⁰⁴



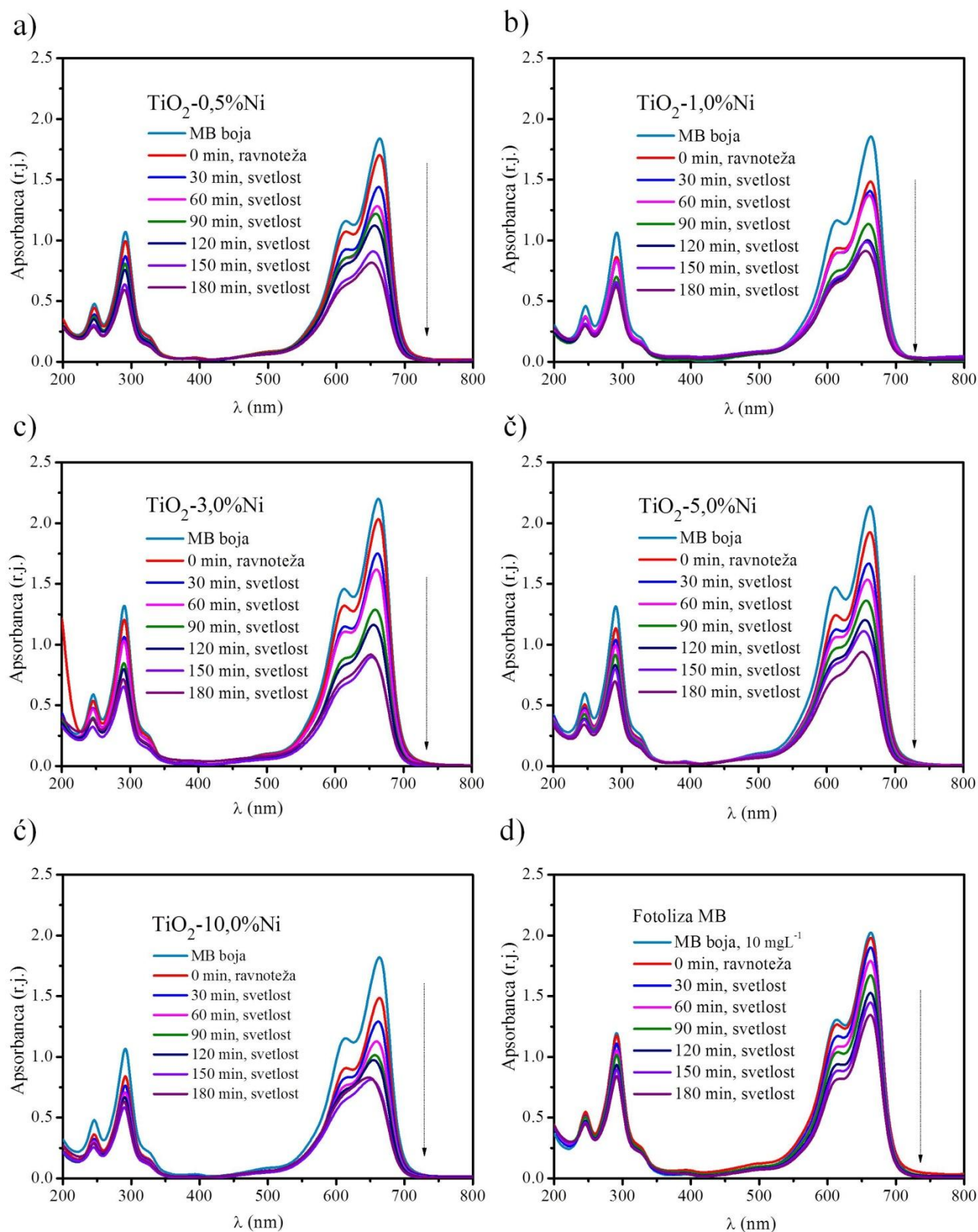
Slika 32. ApSORPCIONI spektri vodenog rastvora MB boje ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) u prisustvu TiO_2 nanovlakana dopiranih različitim količinama jona Sm^{3+} (a-č), nakon 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja (halogena lamp, 300W), snimljeni u opsegu 200-800 nm.

Jedan od primera mogućih mehanizama fotokatalitičke razgradnje u prisustvu jona Sm^{3+} je predstavljen u radu V.A. Dinkar i saradnika, koji takođe ukazuje na formiranje oksida retkih zemalja i da joni Ti^{4+} mogu da uđu u rešetku formiranog Sm-oksida (Sm_2O_3), gde zapravo dolazi do zamene Ti^{4+} sa jonima Sm^{3+} , stvarajući kristalne defekte, više hidroksilnih jona (adsorbovanih na površini TiO_2) i na taj način doprinosi povećanju fotokatalitičke aktivnosti.¹⁶ Pored toga, u istraživanju Y. Chena i saradnika je pomenuto da dopiranje samarijumom dovodi do nastanka defekata u uzorcima, povećanog formiranja superoksidnog anjonskog radikala, kao i više slobodnih mesta za kiseonik

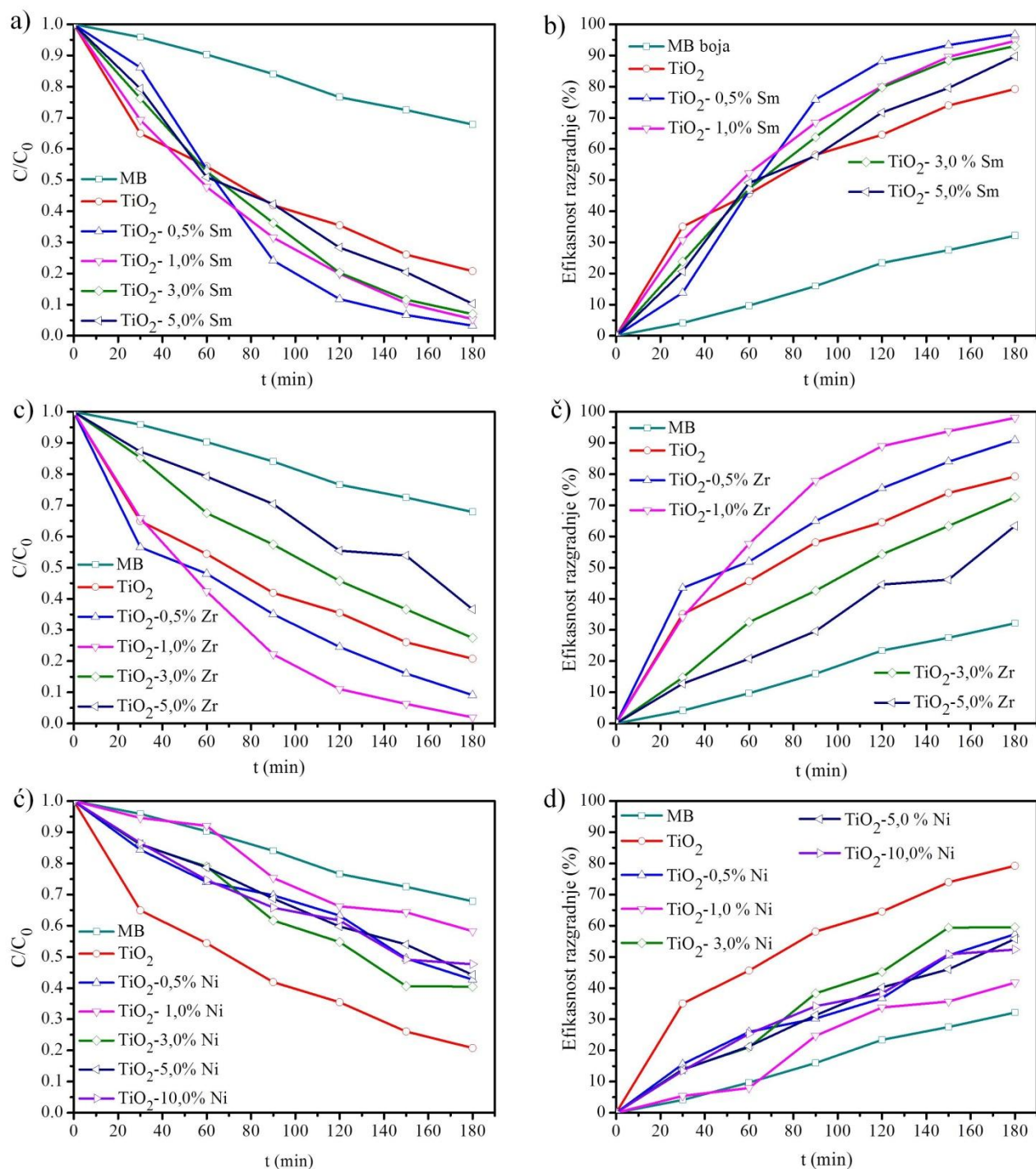
(vakancija kiseonika), što doprinosi poboljšanju fotokatalitičke atkivnosti TiO_2 .²⁰⁵ Dalje, sa odgovarajućom količinom kiseoničnih vakancija dolazi i do formiranja novog energetskog nivoa između valentne i provodne zone, a elektroni na novom energetskom nivou mogu ubrzati razdvajanje fotogenerisanih naelektrisanja i reagovati sa kiseonikom (O_2), što bi dovelo do nastanka superoksidnog anjonskog radikala.²⁰⁵ Na **Slici 36** je predstavljen mogući mehanizam fotokatalitičke razgradnje organske boje MB pod dejstvom simulirane svetlosti u prisustvu Sm-dopiranih TiO_2 i Zr-dopiranih TiO_2 nanovlakana u ulozi fotokatalizatora.



Slika 33. ApSORPCIONI spektri vodenog rastvora MB boje ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) u prisustvu TiO_2 nanovlakana dopiranim različitim količinama jona cirkonijuma: 0,5% Zr^{4+} (a), 1,0% Zr^{4+} (b), 3,0% Zr^{4+} (c) i 5,0% Zr^{4+} (č) nakon 180 min pod dejstvom UV-Vis zračenja (halogena lamp, 300W), snimljeni u opsegu 200-800 nm.



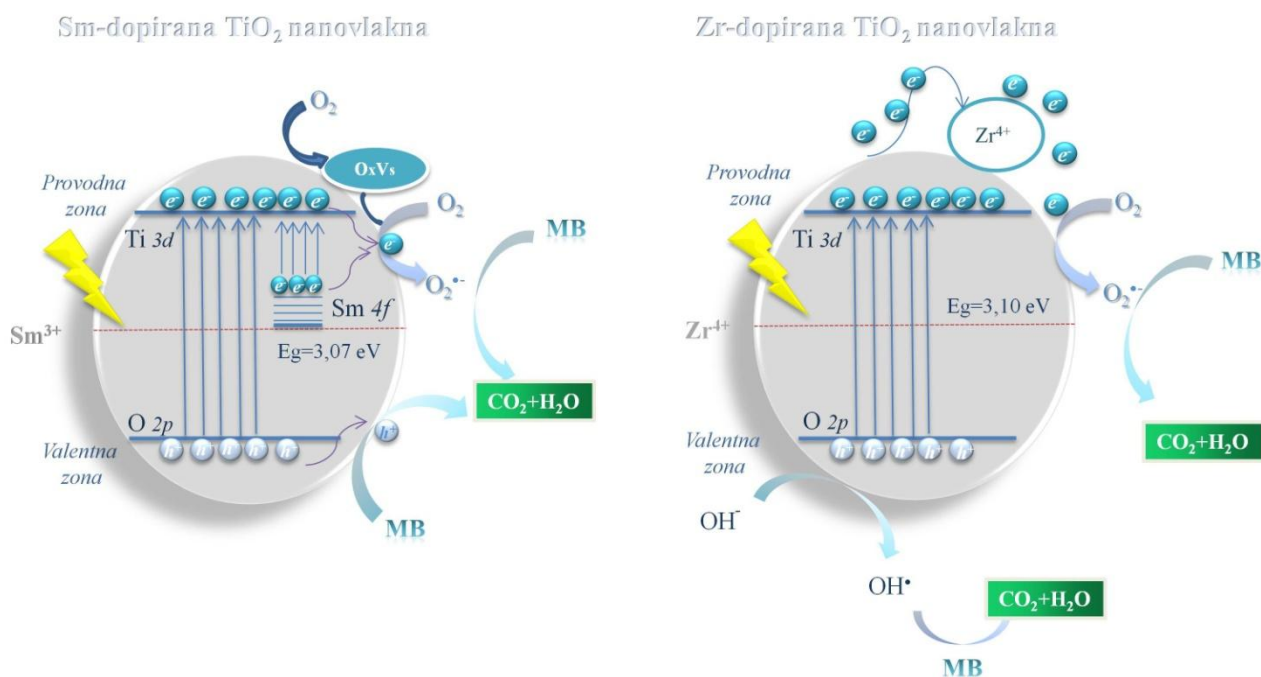
Slika 34. Apsorpcioni spektri vodenog rastvora MB boje ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dopiranih TiO_2 nanovlakana sa 0,5% jona Ni^{2+} (a), 1,0% jona Ni^{2+} (b), 3,0% jona Ni^{2+} (c), 5,0% jona Ni^{2+} (č) i 10,0% jona Ni^{2+} (ć), kao i fotoliza vodenog rastvora MB boje (d) nakon 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja (halogena lampa, 300W), snimljeni u opsegu 200-800 nm.



Slika 35. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti i efikasnosti kalciniranih TiO₂ nanovlakana dopiranih različitim količinama jona jona Sm³⁺ (a-b), Zr⁴⁺ (c-č) i Ni²⁺ (e-f) u razgradnji MB boje, tokom 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja (halogena lampa, 300W).

Nakon pobuđivanja fotonima odgovarajuće energije ($h\nu$), elektroni prelaze sa valentne u provodnu zonu TiO₂ i nastaju šupljine u valentnoj zoni.²⁰⁴ Na taj način dolazi do stvaranja parova naelektrisanja (elektron-šupljina) na površini TiO₂ (kada je energija fotona veća ili jednaka energiji energetskog procepa) i rekombiacije elektrona i šupljina prema ranije opisanom mehanizmu (u **potpoglavlju 2.2.2.**) na primeru čistog TiO₂.^{195,206} Međutim, prilikom dopiranja jonima retkih zemalja, dolazi do uvođenja nepopunjenog 4f nivoa energije, kao i promene stanja energetskog nivoa TiO₂, gde elektroni u valentnoj zoni apsorbiraju manju energiju kako bi bili pobuđeni sa nivoa O 2p na 4f energetski nivo jona retkih zemalja (Sm³⁺), što je prikazano na **Slici 36**, a na taj način više elektrona i šupljina

učestvuje u reakciji.^{206,207}



Slika 36. Mogući mehanizam fotokatalitičke razgradnje organske boje MB u prisustvu Sm-dopiranih TiO₂ nanovlakana (a) i Zr-dopiranih TiO₂ nanovlakana (b), pod dejstvom simulirane svetlosti.

Dalje, nosioci naelektrisanja, elektroni i šupljine difunduju na površini TiO₂ i stupaju u reakciji sa adsorbovanim kiseonikom (O₂), molekulima vode (H₂O) i hidroksidnom grupom (OH⁻) na površini, što vodi i do stvaranja aktivnih vrsta kiseonika, poput hidroksilnog radikala (OH[•]) i superoksidnog anjonskog radikala (O₂^{•-}), koji razgrađuju MB boju, kao što je prikazano i na **Slici 36**.^{195,204,207} Pored toga, dopiranjem može nastati i više kiseoničnih vakancija ili slobodnih mesta za kiseonik na površini, koji mogu da adsorbuju više molekula kiseonika (O₂), koji će sa elektronima da stvore više superoksidnih anjonskih radikala, a što je više ovih superoksidnih radikala, katalizator će imati i veću oksidacionu sposobnost za razgradnju organskih zagađujućih supstanci.²⁰⁷ Kada je fotokatalizator sačinjen od dve faze, fotogenerisani elektroni na površini anatase faze reaguju sa adsorbovanim kiseonikom (O₂) na površini katalizatora i dolazi do formiranja anjona superoksidnih radikala, a prilikom reakcije fotogenerisanih šupljina na površini rutilne faze sa molekulima H₂O ili OH⁻ jonima, nastaju hidroksilni radikali.^{207,208} Naime, superoksidni anjon i hidroksilni radikal predstavljaju dva jaka oksidativna sredstva i čine najvažnije reaktivne kiseonične vrste, koje se formiraju na površini TiO₂, a koje mogu da stupe u reakciji za organskim jedinjenjem kao što je organska boja MB i razlože je do krajnjih proizvoda, vodu (H₂O) i ugljen dioksid (CO₂), što je prikazano i na **Slici 36**.^{206,208}

Na osnovu dobijenih rezultata, svi Sm-dopirani TiO₂ uzorci nanovlakana pokazuju poboljšana fotokatalitička svojstva u odnosu na čista TiO₂ nanovlakana, što može da se pripiše i većem apsorpcionom kapacitetu ovih uzoraka, kao i nastanku većeg broja kiseoničnih vakancija na površini, što je i ranije detektovano kod Sm-TiO₂ uzoraka prilikom razgradnje organskih boja.²⁰⁷ Pored toga, uvođenje novog energetskog nivoa prilikom dopiranja jona retkih zemalja može da se odrazi i na pomeranje ivice apsorpcije ka većim talasnim dužinama,²⁰⁶ što je i primećeno sa dodatkom 0,5% jona Sm³⁺ u TiO₂, na osnovu analize optičkih svojstava nanovlakana. Kao rezultat toga nastaje povećana fotokatalitička aktivnost, a prema istraživanju M.S. Hassan-a i saradnika, veći crveni pomeraj ukazuje da nanovlakna mogu apsorbovati više fotona.²⁰⁴ Pored toga, značajno povećanje specifične površine uzoraka TiO₂-0,5% Sm nanovlakana u odnosu na nedopirana TiO₂ nanovlakna ukazuje na veći broj aktivnih mesta za adsorpciju reaktanata.¹⁷

Kako je primećeno da TiO₂ nanovlakna u prisustvu 0,5% Sm pokazuju i nizak FL intenzitet u

fotoluminescentnim spektrima među svim Sm-dopiranim TiO₂ nanovlaknima, to može ukazivati na smanjenu rekombinaciju parova naelektrisanja, a potom i na poboljšanje njihove fotokatalitičke aktivnosti. Na osnovu toga, moglo se i očekivati da će uzorci TiO₂ nanovalakana dopirani sa 0,5%Sm pokazivati i najveću apsorpciju MB boje nakon 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja (**Slika 35.a i 35.b**). Značajno poboljšana fotokatalitička svojstva, velika specifična površina (47,1 m²g⁻¹), kao i smanjenje energetskeg procepa (3,07 eV) u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna (3,16 eV), mogu ukazivati da ova količina jona dopanta Sm³⁺ (0,5 mol. %) predstavlja optimalnu količinu jona sa kojom se ostvaruje skoro potpuna razgradnja (dekolorizacija MB boje) nakon 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja (97%). Takođe, u ranijim istraživanjima je već primećeno da je u prisustvu ove količine jona Sm³⁺ (0,5 mol. %) ostvarena poboljšana fotokatalitička aktivnost TiO₂ uzoraka u razgradnji vodenog rastvora MB.¹⁷

Dodatno su kod uzoraka sa poboljšanom fotokatalitičkom aktivnošću (TiO₂ nanovlakana dopirana jonima Sm³⁺ i Zr⁴⁺), na osnovu dijagrama $\ln(C_0/C)=f(t)$ na **Slici 37.a**, određene i vrednosti konstante brzine (k) iz nagiba i rezultati su predstavljeni u **Tabeli 9**, zajedno sa vrednostima koeficijenta R^2 i fotokatalitičke efikasnosti razgradnje MB boje u toku 180 min ozračivanja.

Tabela 9. Vrednosti fotokatalitičke efikasnosti razgradnje MB boje i kinetičkih parametara, uključujući konstantu brzine reakcije (k^{-1}) i koeficijent R^2 kod čistih TiO₂ nanovlakana, kao i TiO₂-Sm i TiO₂-Zr nanovlakana, nakon 180 min ozračivanja pod UV-Vis svetlošću.

Uzorak	Efikasnost (%)	Konstanta brzine, k (min ⁻¹)	R^2
TiO ₂	79,2	0,00900	0,99325
TiO ₂ -0,5% Sm	96,7	0,01768	0,98102
TiO ₂ -1,0% Sm	94,6	0,01489	0,99001
TiO ₂ -3,0% Sm	93,0	0,01382	0,98892
TiO ₂ -5,0% Sm	89,7	0,01128	0,98739
TiO ₂ -0,5% Zr	90,9	0,01258	0,99320
TiO ₂ -1,0% Zr	98,0	0,01939	0,98479
TiO ₂ -3,0% Zr	72,5	0,00678	0,99648
TiO ₂ -5,0% Zr	63,4	0,00481	0,97593

Najveća konstanta brzine među Sm-dopiranim TiO₂ nanovlaknima je zabeležena kod uzorka TiO₂-0,5%Sm ($k=0,01768$ min⁻¹), gde su postignute i visoke vrednosti koeficijenta R^2 od 0,97 do 0,99, što je približno 1 i ukazuju da je fotokatalitička reakcija ovih uzoraka pseudo-prvog reda.^{13,221} Međutim, dalje povećanje jona Sm³⁺ (>1,0 %) je dovelo je do postepenog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti, što je u skladu sa vrednostima konstante brzine ovih nanovlakana, kao i sa ranijim rezultatima analize optičkih i fotoluminescentnih svojstava nanovlakana (u **potpoglavlju 5.1.7 i 5.1.8**). Naime, TiO₂ nanovlakna dopirana sa većom količinom jona Sm³⁺ (3,0% i 5,0% Sm) i povećanim vrednostima energetskeg procepa (3,17 eV za 3,0% Sm i 3,11 eV za 5,0% Sm), pokazuju i viši FL emisijski intenzitet (prema **Slici 31.c**) u odnosu na dopirana TiO₂ nanovlakna sa manjom količinom Sm (0,5 i 1,0%), što se dalje odražava na veću brzinu rekombinacije elektrona i šupljina, a potom i na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti ovih uzoraka. Ovakvo ponašanje se može objasniti da sa dodatkom velike količine jona samarijuma dolazi do prezasićenja, a u radu *J.Li*-u i saradnika je pomenuto da višak jona retkih zemalja može formirati rekombinacione centre, što utiče na smanjenje aktivnosti katalizatora.²⁰⁷ Pored toga, može se pretpostaviti da su joni Sm³⁺ raspoređeni veoma blizu jedan drugog u TiO₂ rešetki i da se elektroni i šupljine rekombinuju pre nego što stignu do površine TiO₂, čime se aktivnost smanjuje, jer se reakcija odvija samo na njenoj površini, kao što je na navedeno

u radu B. Zhaoa i saradnika pilikom dopiranja jona Fe^{3+} , takođe većeg radijusa u odnosu na jone Ti^{4+} .²⁰⁸

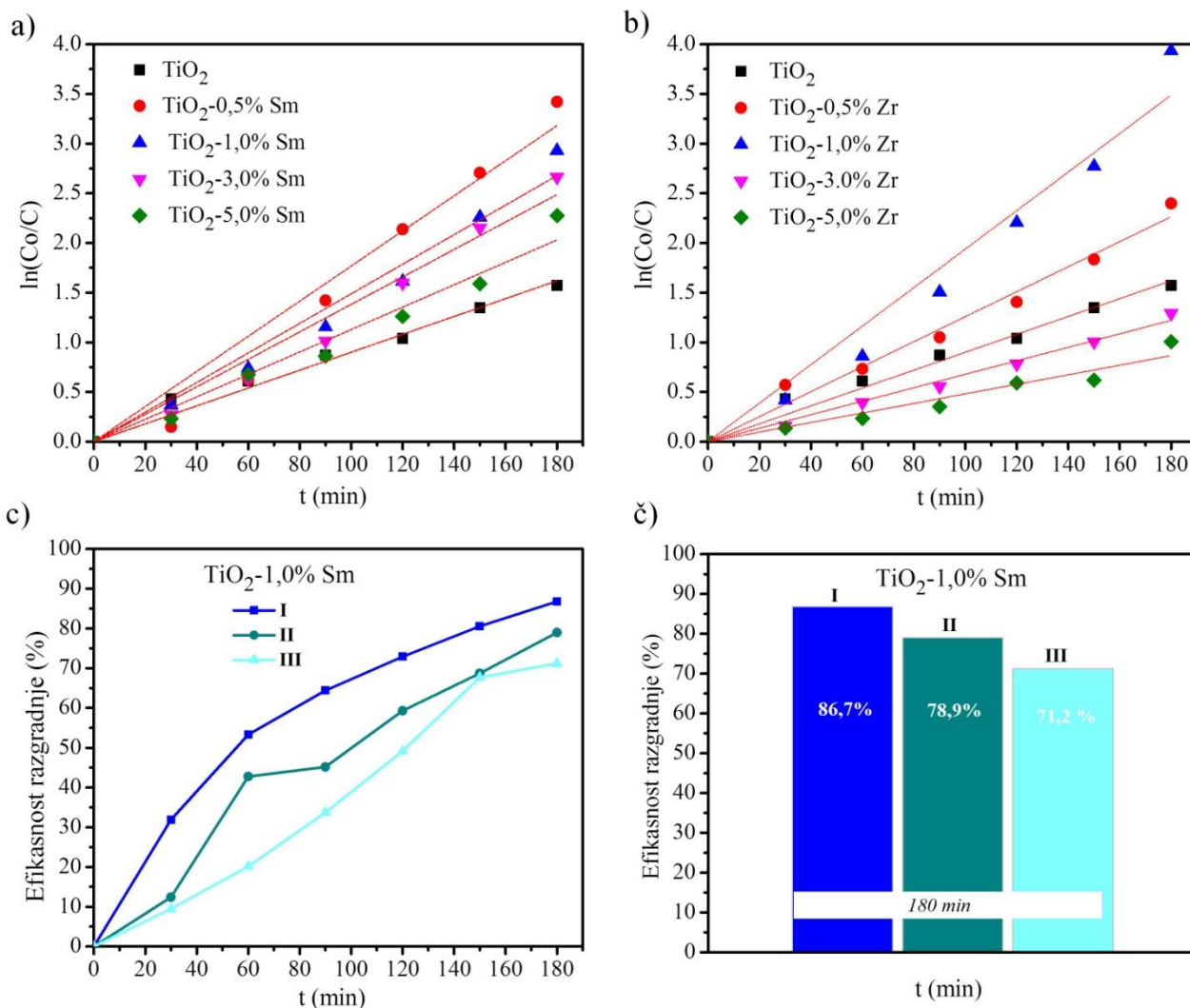
Kada je reč o Zr-dopiranim TiO_2 nanovlaknima (na **Slici 35.c i 35.č**) najveća fotokatalitička aktivnost je zabeležena kod TiO_2 nanovlakana dopiranih sa 1,0% Zr (98%), što je potvrđuje i najveća konstanta brzine ovih uzoraka ($k=0,01939 \text{ min}^{-1}$). Pored toga, uzorak TiO_2 -0,5%Zr nanovlakana pokazuje takođe visoku fotokatalitičku aktivnost, što ukazuje da dodatak male količine Zr (0,5-1,0 mol. %) značajno poboljšava efikasnost fotokatalitičke razgradnje vodenog rastvora MB boje pod dejstvom UV-Vis zračenja, nakon 180 min ozračivanja. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima prethodne FL analize na **Slici 31.a**, gde je primećen nizak FL intenzitet u spektrima nanovlakana sa malom količinom cirkonijuma (TiO_2 -0,5% Zr i TiO_2 -1,0% Zr) u odnosu na čista TiO_2 nanovlakna, što ukazuje na smanjenu rekombinaciju elektrona i šupljina, a zatim i na poboljšanu fotokatalitičku aktivnost ovih uzoraka. Pored toga, u radu I. Singh-a i saradnika je takođe ustanovljeno da dopiranje Zr dovodi do usporavanja radijativne rekombinacije elektrona i šupljina, što najverovatnije odgovara stvaranju vakancija kiseonika (ili slobodnim mestima za kiseonik).¹⁹⁵ Pored toga, velika specifična površina pri dodatku 1,0% Zr u odnosu na čista TiO_2 nanovlakna, može ukazivati i na veći broj aktivnih mesta za adsorpciju reaktanata,¹⁷ doprinoseći većoj fotokatalitičkoj aktivnosti ovih uzoraka, a primećeno je i pri dodatku 0,5% Sm.

Ako se uzme u obzir postignuta fotokatalitička aktivnost TiO_2 -1,0%Zr nanovlakana, pretpostavljeni mehanizam fotokatalitičke razgradnje MB boje u prisustvu UV-Vis svetlosti može izgledati slično kao kod prethodnih uzoraka i prikazan je na **Slici 36**. Prilikom pobuđivanja TiO_2 -Zr fotokatalizatora, može se takođe pretpostaviti da dolazi do formiranja hidroksilnog radikala i superoksidnog anjonskog radikala, moćne oksidacione vrste, koje su ranije predstavljene u **potpoglavlju 2.2.2**.²²³ Značajno poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti u prisustvu Zr dopanta je zabeleženo i u radu J. Song-a i saradnika, gde dobijene meke Zr-dopirane TiO_2 (TZ) nanofibrozne membrane, sastavljene od dobro međusobno povezanih nanovlakana, pokazuju dobra fotokatalitička svojstva u razgradnji MB boje u poređenju sa TiO_2 , kao i komercijalnim katalizatorom (P25).¹³ Takođe, njihovi smanjeni intenziteti emisije (TZ) ukazuju da dopiranje cirkonijumom može efikasno potisnuti rekombinaciju, a objašnjenje leži u tome da površinske hidroksilne grupe favorizuju hvatanje šupljina, pri čemu nastaju hidroksilni radikali, što može doprineti poboljšanoj efikasnosti razdvajanja fotogenerisanih parova elektron-šupljina.¹³ Pored toga, može se pretpostaviti da joni cirkonijuma Zr^{4+} deluju kao zamka elektronima i šupljinama, što doprinosi smanjenju rekombinacije foto-generisanih parova naelektrisanja, što je i ranije primećeno u prisustvu drugih dopanata, na primer Fe.²⁰⁸

Uzimajući u obzir i rezultate XRD analize (iz **potpoglavlja 5.1.3.**), može se pretpostaviti da je došlo do zamene manjih jona Ti^{4+} sa jonima Zr^{4+} većeg jonskog radijusa, dok je i na osnovu HRTEM analize Zr najverovatnije dopiran u susstituciona mesta TiO_2 rešetke. Kako je mala razlika u veličini ovih jona, odnosno jonski radijus Ti^{4+} je približno isti sa jonima Zr^{4+} ,²⁰⁹ može se pretpostaviti da će većina jona Zr^{4+} zameniti jone Ti^{4+} i ući u kristalnu rešetku TiO_2 , kao što je pretpostavljeno u ranijim istraživanjima pri dopiranju jona Fe^{3+} (koji je sličnog radijusa kao Ti^{4+}).²⁰⁸ Pored toga, zamena ovih jona Ti^{4+} i Zr^{4+} , dovodi do naprezanja TiO_2 rešetke i pojave strukturnih defekata, dok je dodatak male količine jona Zr^{4+} kao dopanta, najverovatnije doprineo formiranju većeg broja slobodnih mesta za kiseonik ili kiseoničnih vakancija na površini katalizatora.^{192,195} Na taj način, uvođenje jona Zr^{4+} sprečava rekombinaciju nosilaca naelektrisanja i dolazi do povećanog naprezanja TiO_2 rešetke i nastanka kiseoničnih vakancija, smanjenje rekombinacije elektrona i šupljina, što dalje doprinosi poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 .^{48,195}

Sa dodatkom veće količine jona Zr^{4+} , primećeno je smanjenje fotokatalitičke aktivnosti, što se može videti na **Slici 35.c i 35.č** kod TiO_2 dopiranim sa najvećom količinom jona Zr^{4+} (5,0 mol. %), što je u skladu sa dobijem rezultatima FL analize (i najvećim intenzitetom fotoluminescencije), kao i pojačanom rekombinacijom ovih uzoraka nanovlakana. Prema tome, u ovom istraživanju, može se smatrati da je 1,0 mol. % Zr u TiO_2 optimalna količina cirkonijuma sa kojom se ostvaruje skoro potpuna fotokatalitička razgradnja MB boje (dekolorizacija), nakon 180 min izlaganja UV-Vis zračenju. Prema tome, naknadno povećanje količine jona Zr^{4+} nije poželjno, što pokazuju i prethodni

FL rezultati, kao i apsorpcioni spektri TiO_2 nanovlakana dopirani sa 3,0% i 5,0% Zr, a primećeno je i postepeno opadanje njihove fotokatalitičke aktivnosti u odnosu na uzorke TiO_2 sa manjim sadržajem ovog dopanta. Na osnovu prethodnih istraživanja, povećano dopiranje Zr može dovesti i do pojačane rekombinacije parova elektron-šupljina, što doprinosi i prekomernom formiranju defekata,¹⁹⁵ što dalje može da se odrazi i na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti nanovlakana u prisustvu veće količine Zr (3,0 i 5,0 mol. %). Povećana količina jona Zr^{4+} deluje kao rekombinacioni centar, što je prethodno primećeno i pri dodatku veće količine jona Sm^{3+} , a za posledicu ima smanjenje fotokatalitičke efikasnosti katalizatora.^{195,207}



Slika 37. Ispitivanje kinetike fotokatalitičke razgradnje boje metilensko plave (MB) kod uzoraka TiO_2 -Sm (a) i TiO_2 -Zr (b) nanovlakana. Praćenje efikasnosti fotokatalitičke razgradnje tokom tri ciklusa uzoraka TiO_2 nanovlakana dopiranim sa 1,0% Sm (c-č).

Rezultati ispitivanja kinetike fotokatalitičke reakcije TiO_2 -Sm i TiO_2 -Zr nanovlakana ukazuju da dobijene vrednosti konstante brzine reakcije na **Slici 37.b.** (iz linearne funkcije, $\ln(C/C_0)=f(t)$) prate rezultate fotokatalitičke efikasnosti ovih uzoraka (**Tabela 9**). Na osnovu dobijenih kinetičkih parametara, potvrđeno je da uzorci TiO_2 -0,5%Sm i TiO_2 -1,0%Zr nanovlakana poseduju najveću konstatnu brzine i najveću fotokatalitičku efikasnost u razgradnji vodenog rastvora MB boje, što je i u skladu sa FL rezultatima. Pored značajnog smanjenja FL intenziteta kod TiO_2 -0,5%Sm i TiO_2 -1,0%Zr nanovlakana, koji ukazuju na smanjenu brzinu rekombinacije elektrona i šupljina, dobijene su i velike vrednosti specifične površine ovih uzoraka u odnosu na čista TiO_2 nanovlakna, što značajno doprinosi poboljšanju fotokatalitičke aktivnosti. Osim toga, zabeležena je i visoka

kristaličnost ovih uzoraka nanovlakana (pri manjem sadržaju dopanta), što je takođe jedan od razloga za povećanu fotokatalitičku aktivnost.¹⁹⁵

Prema ranijim rezultatima FL analize i vrednostima energetske procepa (E_g), moglo se očekivati da će TiO_2 nanovlakana dopirana jonima Ni^{2+} pokazati značajno povećanu fotokatalitičku aktivnost, međutim, dobijeni rezultati na **Slici 35.č i 35.d** ukazuju na drugačije ponašanje. Naime, Ni se ovde kao dopant, pod primenjenim eksperimentalnim uslovima, nije pokazao kao dobar fotokatalizator za degradaciju MB boje, u poređenju sa Sm- i Zr-dopiranim TiO_2 nanovlaknima. Najveća fotokatalitička efikasnost među Ni-dopiranim TiO_2 nanovlaknima je zabeležena u prisustvu 3,0% Ni na **Slici 35.d** i dostiže oko 60%, nakon 180 min osvetljavanja halogenom lampom, što ukazuje da su Ni-dopirana TiO_2 nanovlakna u pogledu efikasnosti, bliža čistim TiO_2 nanovlaknima. Prema XRD rezultatima, sadržaj anatasne i rutilne faze kod nanovlakana TiO_2 -3,0%Ni (sa 79,2 wt.% anatasu i 20,8 wt.% rutila) je blizak vrednostima uzoraka koji pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost, kao što su nanovlakna TiO_2 -0,5%Sm (sa ~84 wt.% anatasu i ~16 wt.% rutila) i TiO_2 -0,5%Zr (sa ~86 wt.% anatasu i ~14 wt.% rutila). Generalno, kombinacija anatasu i rutila je ujedno i najviše proučavana kod TiO_2 fotokatalizatora, a na osnovu dobijenih rezultata fotokatalitičke efikasnosti razgradnje organske boje MB, može se smatrati da je sadržaj anatasu sa oko 85 wt.% i rutila sa oko 15 wt.% najpogodniji kada je reč o fotokatalitičkim svojstvima nanovlakana. U tom pogledu, uvođenje Ni kao dopanta u cilju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nije lak izazov, a smanjenje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanovlakana dopiranim jonima Ni^{2+} može da se pripiše različitim faktorima poput količine i vrste dopanta, načina dopiranja, oksidacionog stanja, elektronske konfiguracije, sposobnosti stabilizacije anatasne faze u procesu dopiranja, kristaličnosti i morfologije TiO_2 , vrste organskog jedinjenja, pH rastvora, temperature kalcinacije, kao i mnogim drugim.²⁰⁸

Prema ranijim rezultatima, prisustvo jona nikla (Ni^{2+}) je dovelo do značajnijeg uticaja na promenu TiO_2 rešetke anatasu, gde je na osnovu EELS mapiranja, otkriveno da Ni kao dopant nije homogeno raspoređen po celom vlaknu, već je više koncentrisan na ili oko određenih kristalita ili zrna, što ovim TiO_2 -Ni nanovlaknima daje jezgro-ljuska strukturu, gde je rutil skoncentrisan više u jezgru, a anatasu ka ljuski, što može biti jedan od razloga za drugačije ponašanje ovog dopanta. Sa druge strane, kod TiO_2 nanovlakana dopiranih jonima Sm^{3+} i Zr^{4+} nije primećena ovakva struktura i ustanovljeno je da su ovi joni homogeno raspoređeni po TiO_2 vlaknu. Međutim, to ne znači da Ni-dopirana TiO_2 nanovlakna ne bi pokazala dobra fotokatalitička svojstva u razgradnji drugih polutanata. Jedan od primera istraživanja u kojem je dobijena jezgro-ljuska struktura jeste u radu *M.-C. Wu* i saradnika, gde je primenjen drugačiji način sinteze, odnosno sintetisana su TiO_2 nanovlakna heterostrukture jezgro-ljuska uzastopnim hidrotermalnim procesima, procesima kalcinacije i impregnacije, a koja su pokazala značajnu fotokatalitičku aktivnost u razgradnji boje metil oranž.¹⁷⁷ Pored toga, u slučaju kada je uzorak TiO_2 modifikovan jonima Ni^{2+} (5 % Ni/ TiO_2 nanočestice) u istraživanju *R.H. Waghchaure* i saradnika, pokazana su značajna fotokatalitička svojstva za razgradnju anjonske boje eozin plave (EB),²¹³ dok su Ni- TiO_2 nanočestice u radu *B. Guan*-a i saradnika, dobijene pomoću zelene hidrotermalne sinteze, pokazale visoku fotokatalitičku aktivnost u razgradnji MB boje pod vidljivom svetlošću, što ukazuje da način sinteze ima značajan uticaj na fotokatalitičku efikasnost materijala.⁴⁹ Pored toga, potrebno je da primenjena tehnika sinteze bude dobro kontrolisana, kako bi se dobili TiO_2 fotokatalizatori visoke efikasnosti, a poželjno je da fotokatalizatori poseduju stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe (eng. *reusability*).⁴⁹

Kada se uporede dobijeni rezultati fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanovlakana dopiranih jonima Sm^{3+} i Zr^{4+} , sa dostupnim literaturnim podacima fotokatalitičke razgradnje MB boje u **Tabeli 2** (na strani 9), još jednom potvrđuju da su sintetisana nanovlakna u okviru ovog istraživanja postigla odlična fotokatalitička svojstva, što daje mogućnost da se široko primenjuju kao fotokatalizatori. Pored toga, dodatno je ispitana njihova stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe u fotokatalitičkoj razgradnji organske boje, a kao primer, testiran je uzorak TiO_2 -1,0%Sm i rezultati fotokatalitičke razgradnje MB nakon tri ciklusa, prikazani su na **Slici 37**. Nakon prvog ciklusa, efikasnost fotokatalitičke razgradnje MB boje iznosi 86,7%, a zatim se smanjuje nakon druge i treće upotrebe do 71,2%, što ukazuje da su ovi uzorci zadržali dobru stabilnost. Mali gubitak ovog materijala, odnosno razlika između prvog i trećeg ciklusa od 15,5% je najverovatnije povezana sa gubitkom dela

fotokatalizatora u toku recikliranja, odnosno nakon centrifugiranja, ispiranja, sušenja, posle svakog ciklusa, kao i mogućeg prolaska manjih čestica kroz filter, a pominje se i u drugim istraživanjima, što može dodatno da utiče na smanjenje performansi fotokatalizatora.²¹¹⁻²¹³

Na osnovu dobijenih rezultata, ustanovljeno je da kalcinirani uzorci $\text{TiO}_2\text{-0,5\%Sm}$ i $\text{TiO}_2\text{-1,0\%Zr}$ nanovlakna pokazuju odličnu fotokatalitičku efikasnost u razgradnji organske boje (MB) nakon 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja, a ujedno pokazuju i dobru stabilnost i sposobnost recikliranja. Pored toga, ovi uzorci su zadržali visoku kristaličnost nakon dopiranja, a poseduju i mnoge prednosti, poput velike specifične površine, smanjene rekombinacije parova elektron-šupljina (na osnovu smanjenog intenziteta FL emisije), kao i smanjene vrednosti energetskog procepa u poređenju sa nedopiranim ili čistim uzorcima TiO_2 nanovlakana.

6. Zaključak

U okviru ovog istraživanja, uspešno su sintetisana čista ili nedopirana TiO₂ nanovlakna i dopirana TiO₂ nanovlakna sa različitim količinama jona dopanata Sm³⁺ (0,5-5,0 mol. %), Zr⁴⁺ (0,5-5,0 mol. %) i Ni²⁺ (0,5-10,0 mol. %), korišćenjem metode elektropredenja i optimizacijom različitih parametara u toku sinteze. Prilikom analize morfologije predenih vlakana, ustanovljeno je da su sva nekalcinisana vlakna prava, glatka i neprekidna i da je prosečan prečnik svih Sm-, Zr- i Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakana povećan u odnosu na čista TiO₂ nanovlakana.

Rezultati termijske analize ukazuju da iznad 490 °C nije primećen dalji gubitak mase kod predenih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana, pri čemu svi uzorci pokazuju slično ponašanje i nisu uočene neke veće promene pri dodatku različitih količina jona dopanta (Sm³⁺, Zr⁴⁺ i Ni²⁺). Prema tome, može se zaključiti da je temperatura kalcinacije od 500 °C (tokom 1 h, sa brzinom zagrevanja od 2 °min⁻¹) predstavlja dobar izbor za sintezu svih čistih i dopiranih TiO₂ nanovlakana.

Nakon kalcinacije na 500 °C, nanovlakna postaju glatka, lomljiva i nasumično orijentisana, a njihov prečnik je značajno smanjen u odnosu na predena nanovlakna (pre kalcinacije), najverovatnije zbog isparavanja rastvarača, razgradnje PVP polimera, prekursora, gubitka organske materije i nastanka čistog oksida, TiO₂, što potvrđuju i dobijeni FTIC spektri svih kalciniranih uzoraka, u kojima je primećeno značajno smanjenje intenziteta mnogih traka nakon kalcinacije, a koje se mogu pripisati korišćenim prekursorima i rastvaračima.

Rezultati rendgenske difrakcije analize na prahu ukazuju na visoku kristaličnost uzoraka, kao i prisustvo dve faze kod TiO₂ nanovlakana, anatasa i rutila, pri čemu je anatas faza najdominantnija kod svih uzoraka. Kod uzoraka TiO₂ nanovlakna dopiranih jonima Sm³⁺ i Zr⁴⁺, primećeno je da se sadržaj rutila značajno smanjuje sa dodatkom veće količine ovih jona, što ukazuje na sprečavanje transformacije anatasne u rutilnu fazu kod ovih uzoraka. Kod TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Ni²⁺, anatasna faza je najdominantnija u prisustvu 1,0% Ni (~100 wt.%), a sa daljim dopiranjem dolazi do povećanja rutilne faze, posebno kod uzorka TiO₂ nanovlakana dopiranih sa 10,0% Ni.

Ramanski spektri su pokazali prisustvo intenzivne anatasne trake E_{1g} moda na oko 144 cm⁻¹ kod svih uzoraka nanovlakana, koja je najintenzivnija kod čistih TiO₂ nanovlakana, kao i kod uzoraka sa visokim sadržajem anatasne faze, kao što je uzorak TiO₂ sa 1,0% Ni, kao i pri dodatku male količine jona Sm³⁺ i Zr⁴⁺ (0,5% i 1,0%), što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcije analize na prahu. Pored toga, prisutne su i trake koje potiču od rutila u Ramanskim spektrima, a posebno kod Ni-dopiranih TiO₂ nanovlakanima, što ukazuje na dobro slaganje sa snimljenim difraktogramima.

Na osnovu detaljnije morfološke, strukturne i elementarne analize, potvrđena je visoka kristalna struktura TiO₂ nanovlakana sa dominantnom anatas fazom, pri čemu su Ti, Sm i Zr homogeno raspoređeni po vlaknu TiO₂, dok Ni nije homogeno raspoređen po celom vlaknu, već je više koncentrisan na ili oko određenih kristalita ili zrna. Pored toga, HRTEM analiza je pokazala da prisustvo jona Sm³⁺ nije uticalo na kristalnu rešetku TiO₂, verovatno zbog činjenice da veoma mala količina samarijuma ulazi u rešetku, dok su joni Zr⁴⁺ dopirani u supstituciona mesta u kristalnoj rešetki anatasa, što je dovelo do povećanja razmaka kristalne rešetke, na osnovu HRTEM mikrofografija i međuravanskog rastojanja, a potvrđeno je i SAED spektrima odabranog područja vlakana. Sa druge strane, prisustvo jona Ni²⁺ je značajnije uticalo na promenu rešetke anatasa TiO₂, gde je ustanovljeno da Ni-dopirana TiO₂ nanovlakna imaju strukturu nalik jezgro-ljuska strukturi, sa rutilom više skoncentrisanim ka jezgru, a anatasom ka ljusci (što je potvrđeno i EELS mapiranjem).

Kod UV-Vis DRS apsorpcionih spektara TiO₂-Ni nanovlakana dominantan je crveni pomeraj, pri čemu dodatak male količine jona Ni²⁺ (0,5 mol. %) dovodi do najvećeg pomeranja praga apsorpcije ka većim talasnim dužinama. Kod TiO₂ nanovlakana dopiranih jonima Sm³⁺ i Zr⁴⁺ primećen je crveni i blagi plavi pomeraj, što se odražava i na vrednosti energetske procepa ovih uzoraka. Naime, pokazano je da sužavanje energetske procepa može da utiče i na fotokatalitičku aktivnost nanovlakana, što je posebno primećeno pri dodatku 0,5% Sm (E_g=3,07 eV) u odnosu na čista TiO₂ nanovlakna (E_g=3,16 eV).

Prilikom ispitivanja fotoluminescentnih svojstava nanovlakana TiO₂ u prisustvu jona Sm³⁺,

zabeležena je jaka FL emisija u narandžasto-crvenom regionu ka većim talasnim dužinama, dok prisustvo male količine jona Zr^{4+} dovodi do smanjenja intenziteta FL emisionih pikova, koji ukazuju na nižu rekombinaciju parova naelektrisanja, što za rezultat daje veću fotokatalitičku aktivnost. Prilikom dopiranja TiO_2 nanovlakana sa različitim količinama jona Ni^{2+} primećeno je više promena u FL signalima, odnosno promene oblika, položaja i intenziteta pika u FL spektrima, uključujući i njihovu visinu, širinu i površinu sa promenom količine ovog dopanta, a najveće smanjenje FL intenziteta je primećeno pri dodatku 1,0% i 10,0% jona Ni^{2+} . Međutim, svi uzorci TiO_2 dopirani jonima Ni^{2+} sintetisani na ovaj način, pokazuju nisku fotokatalitičku efikasnost u razgradnji MB boje. Međutim, značajna optička svojstva Ni-dopiranih TiO_2 nanovlakana, smanjene vrednosti energetske procepa i nizak intenzitet u FL spektrima, mogu ukazivati na to da će ovi uzorci pokazivati značajnu fotokatalitičku aktivnost pod nekim drugim uslovima ili u razgradnji drugih polutanata. U tom pogledu, TiO_2 -Ni nanovlakna mogu da se dalje unapređuju, ispituju i sintetišu, variranjem različitih parametara u toku elektropredenja, otvarajući na taj način mogućnost za dalja istraživanja i širu fotokatalitičku primenu.

Prilikom ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti Sm-dopiranih TiO_2 nanovlakana u ulozi fotokatalizatora za razgradnju vodenog rastvora MB boje, najveća fotokatalitička efikasnost je zabeležena pri dodatku 0,5% jona Sm^{3+} (97%), što potvrđuje i konstanta brzine ovih uzoraka, dok je dalje povećanje količine jona Sm^{3+} (iznad 1,0%), dovelo do postepenog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti, gde je najmanja fotokatalitička efikasnost razgradnje boje zabeležena pri dodatku 5,0% Sm, sa najvećim sadržajem ovog dopanta. Prema tome, ustanovljeno je da je dodatak jona Sm^{3+} doprineo značajnom povećanju fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 nanovlakana, a poboljšane karakteristike TiO_2 -0,5%Sm nanovlakana, poput velike specifične površine ($47,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i smanjenje energetske procepa (3,07 eV) u odnosu na čista TiO_2 nanovlakana ($E_g=3,16 \text{ eV}$, $S_{BET}=19,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ukazuju da ova količina jona Sm^{3+} (0,5 mol.%) predstavlja optimalnu količinu jona sa kojom se ostvaruje skoro potpuna razgradnja (dekolorizacija MB boje) i visoka fotokatalitička efikasnost nakon 180 min osvetljavanja, pod dejstvom UV-Vis zračenja. Pored toga, odlična fotokatalitička aktivnost je postignuta i kod TiO_2 nanovlakana dopiranih sa 1,0 % jona Zr^{4+} (98%), što potvrđuje i najveća konstanta brzine ovih uzoraka nakon 180 min, pod dejstvom UV-Vis zračenja. Sa dodatkom male količine jona Zr^{4+} (0,5-1,0 mol. %), ustanovljeno je značajno poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti u razgradnji vodenog rastvora MB boje, što je u skladu sa ostvarenim rezultatima FL analize, gde je prisutan nizak intenzitet fotoluminescencije u spektrima dopiranih TiO_2 nanovlakana sa malom količinom jona Zr^{4+} , u odnosu na čista TiO_2 nanovlakna, što dalje ukazuje i na smanjenu rekombinaciju parova elektron-šupljina. Pored toga, kalcinirani uzorci TiO_2 -1,0%Zr nanovlakana pokazuju i dobru stabilnost nakon tri ciklusa i sposobnost recikliranja, što je još jedna poželjna osobina kod fotokatalizatora.

Prikazani rezultati ukazuju da TiO_2 nanovlakna dopirana jonima Sm^{3+} i Zr^{4+} , dobijena metodom elektropredenja i ispitana u okviru ove doktorske disertacije mogu biti uspešno primenjena u fotokatalitičkoj razgradnji organske boje metilensko plave, pod dejstvom UV-Vis zračenja. U tom pogledu, dobijena su nova funkcionalna nanovlakna koja pokazuju značajna optička, fotokatalitička i fotoluminescentna svojstva, koja mogu predstavljati osnov za buduća istraživanja u polju fotokatalize, u tretmanu otpadnih voda i uklanjanju različitih vrsta polutanata.

7. Literatura

1. Singh, S.; Sharma, A.; Malviya, R. Industrial Wastewater: Health Concern and Treatment Strategies. *The Open Biology Journal* **2021**, *9*, 1-10.
<http://dx.doi.org/10.2174/1874196702109010001>
2. Hanafi, M.F.; Sapawe, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *31*, A141-A150.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>
3. Khasawneh, O.F.S.; Palaniandy, P. Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. *Environmental Technology & Innovation* **2021**, *21*, 101230.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101230>
4. Fito, J.; Abewaa, M.; Mengistu, A.; Angassa, K.; Ambaye, A.D.; Moyo, W.; Nkambule, T. Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater using activated carbon developed from Rumex abyssinicus plant. *Scientific Reports* **2023**, *13*, 5427.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-32341-w>
5. Kakhki, R.M.; Tayebbe, R.; Ahsani, F. New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, *28*, 5941-5952.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6268-5>
6. Al-Tohamy, R.; Ali, S.S.; Li, F.; Okasha, K.M.; Mahmoud, Y.A.-G.; Elsamahy, T.; Jiao, H.; Fu, Y.; Sun, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2022**, *231*, 113160.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
7. Nur, A.S.M.; Sultana, M.; Mondal, A.; Islam, S.; Robel, F.N.; Islam, A.; Sumi, Mst.S.A. A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV-vis irradiation. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *47*, 102728.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102728>
8. Orizu, G.E.; Ugwuoke, P.E.; Asogwa, P.U.; Offiah, S.U. A review on the inference of doping TiO₂ with metals/non-metals to improve its photocatalytic activities. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2023**, *1178*, 012008.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1178/1/012008>
9. Aqeel, M.; Ikram, M.; Imran, M.; Ul-Hamid, A.; Kumar, U.; Shahbaz, A.; Ikram, M.; Saeed, A. TiO₂ Co-doped with Zr and Ag shows highly efficient visible light photocatalytic behavior suitable for treatment of polluted water. *RSC Advances* **2020**, *10*, 42235-42248.
<https://doi.org/10.1039/d0ra08718a>
10. Tijjing, L.D.; Yao, M.; Ren, J.; Park, C.-H.; Kim, C.S.; Shon, H.K. Nanofibers for Water and Wastewater Treatment: Recent Advances and Developments. In: Bui, X.T., Chiemchaisri, C., Fujioka, T., Varjani, S. (eds) *Water and Wastewater Treatment Technologies. Energy, Environment, and Sustainability*. Springer, Singapore. **2019**, 431-468.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-3259-3_20
11. Secundino-Sánchez, O.; Mendoza-Álvarez, J.G.; Díaz-Reyes, J.; Sánchez-Ramírez, J.F.; Zaca-Moran, O.; Herrera-Pérez, J.L. Structural and optical characterization of electrospun TiO₂ nanofibers using titanium tetrabutoxide and titanium isopropoxide as precursors for photocatalytic applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*

Aspects **2022**, 649, 129505.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129505>

12. Chen, W.-J.; Hsu, K.-C.; Fang, T.-H.; Lee, C.-I.; Chen, T.-H.; Hsieh, T.-H. Structural, optical characterization and photocatalytic behavior of Ag/TiO₂ nanofibers. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **2021**, 16, 1227-1234.

<https://doi.org/10.15251/DJNB.2021.164.1227>

13. Song, J.; Wang, X.; Yan, J.; Yu, J.; Sun, G.; Ding, B. Soft Zr-doped TiO₂ Nanofibrous Membranes with Enhanced Photocatalytic Activity for Water Purification. *Scientific reports* **2017**, 7, 1636. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01969-w>

14. Petcu, G.; Papa, F.; Atkinson, I.; Baran, A.; Apostol, N.G.; Petrescu, S.; Richaudeau, L.; Blin, J.-L.; Parvulescu, V. Co- and Ni-Doped TiO₂ Nanoparticles Supported on Zeolite Y with Photocatalytic Properties. *Nanomaterials* **2023**, 13, 2200.

<https://doi.org/10.3390/nano13152200>

15. Amritha, C.; Kurian, S.; Raguram, T.; Rajni, K.S. Structural, Optical, Functional, Morphological and Compositional Analysis of Ni - doped TiO₂ Nanofibers Prepared by Electrospinning Technique. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, 577, 012073. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/577/1/012073>

16. Dinkar, V.A.; Shridhar, S.J.; Madhukar, E.N.; Anil, E.A.; Nitin, H.K. Sm-Doped TiO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity for ARS Dye Under Visible Light Synthesized by Ultrasonic Assisted Sol-Gel Method. *Oriental Journal of Chemistry* **2016**, 32, 933-940.

<http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320219>

17. Xiao, Q.; Z., Si, Z., Yu, Qiu, G. Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, 137, 189-194.

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.11.011>

18. Methneni, N.; Morales-González, J.A.; Jaziri, A.; Mansour, H.B.; Fernandez-Serrano, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. *Environmental Research* **2021**, 196, 110956.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956>

19. Lellis, B.; Fávaro-Polonio, C.Z.; Pamphile, J.A.; Polonio, J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation* **2019**, 3, 275-290.

<https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

20. Dutta, S.; Adhikary, S.; Bhattacharya, S.; Roy, D.; Chatterjee, S.; Chakraborty, A.; Banerjee, D.; Ganguly, A.; Nanda, S.; Rajak, P. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *Journal of Environmental Management* **2024**, 353, 120103.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>

21. Rocha, R.L.P.; Honório, L.M.C.; Bezerra, R.D.d.S.; Trigueiro, P.; Duarte, T.M.; Fonseca, M.G.; Silva-Filho, E.C.; Osajima, J.A. Light-Activated Hydroxyapatite Photocatalysts: New Environmentally-Friendly Materials to Mitigate Pollutants. *Minerals* **2022**, 12, 525.

<https://doi.org/10.3390/min12050525>

22. Chowdhury, S.; Khan, N.; Kim, G.-H.; Harris, J.; Longhurst, P.; Bolan, N.S. Chapter 22 - Zeolite for Nutrient Stripping From Farm Effluents, Editor (s): M.N.V. Prasad, Kaimin Shih, *Environmental Materials and Waste*, Academic Press **2016**, ISBN 9780128038376, 569-589.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00022-6>

23. Mukhopadhyay, A.; Duttagupta, S.; Mukherje, A. Emerging organic contaminants in global community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10*, 107560. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107560>
24. Gnanasekaran, L.; Hemamalini, R.; Saravanan, R.; Ravichandran, K.; Gracia, F.; Gupta, V.K. Intermediate state created by dopant ions (Mn, Co and Zr) into TiO₂ nanoparticles for degradation of dyes under visible light. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *223*, 652-659. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.105>
25. Jaramillo, M.F.; Restrepo, I. Wastewater Reuse in Agriculture: A Review about Its Limitations and Benefits. *Sustainability* **2017**, *9*, 1734. <https://doi.org/10.3390/su9101734>
26. Rajasulochana, P.; Preethy, V.; Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water - A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies* **2016**, *2*, 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.09.004>
27. Chen, D.; Cheng, Y.; Zhou, N.; Chen, P.; Wang, Y.; Li, K.; Huo, S.; Cheng, P.; Peng, P.; Zhang, R.; Wang, L.; Liu, H.; Liu, Y.; Ruan, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *268*, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
28. Altowayti, W.A.H.; Shahir, S.; Othman, N.; Eisa, T.A.E.; Yafooz, W.M.S.; Al-Dhaqm, A.; Soon, C.Y.; Yahya, I.B.; Che Rahim, N.A.N.b.; Abaker, M.; Ali, A. The Role of Conventional Methods and Artificial Intelligence in the Wastewater Treatment: A Comprehensive Review. *Processes* **2022**, *10*, 1832. <https://doi.org/10.3390/pr10091832>
29. Ghime, D.; Ghosh, P. Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects. [Internet] *IntechOpen* **2020**. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.90192>
30. Gupta, B.K.; Kedawat, G.; Agrawal, Y.; Kumar, P.; Dwivedi, J.; Dhawan, S.K. A novel strategy to enhance ultraviolet light driven photocatalysis from graphene quantum dots infilled TiO₂ nanotube arrays. *RSC Advances* **2015**, *5*, 10623-10631. <https://doi.org/10.1039/C4RA14039G>
31. Mokhbi, Y.; Korichi, M.; Akchiche, Z. Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment. *Applied Water Science* **2019**, *9*, 35. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0916-x>
32. Zhu, D.; Zhou, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* **2019**, *12*, 100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>
33. Feliczak-Guzik, A. Nanomaterials as Photocatalysts-Synthesis and Their Potential Applications. *Materials* **2023**, *16*, 193. <https://doi.org/10.3390/ma16010193>
34. Lizhuo, W.; Jinhui, Z.; Huimin, L.; Jun, H. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2018**, *93*, 590-602. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.004>
35. Chonga, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. Recent developments in photocatalytic

water treatment technology: A review. *Water Research* **2010**, 44, 2997-3027.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

36. Mancuso, A.; Iervolino, G. Synthesis and Application of Innovative and Environmentally Friendly Photocatalysts: A Review. *Catalysts* **2022**, 12, 1074.

<https://doi.org/10.3390/catal12101074>

37. Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D.W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 9919-9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>

38. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

39. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, 44, 8269-8285.

<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>

40. Rengifo-Herrera, J.A.; Pulgarin, C. Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis, especially on TiO₂, has not yet driven to water disinfection and detoxification applications? Critical review of drawbacks and challenges. *Chemical Engineering Journal* **2023**, 477, 146875.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146875>

41. Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Fan, C.; Zhang, C.; He, X.; He, Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* **2015**, 79, 128-146.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>

42. Haq, A. ul; Saeed, M.; Khan S.G.; Ibrahim, M. Photocatalytic Applications of Titanium Dioxide (TiO₂). *Titanium Dioxide-Advances and Applications*. [Internet] *IntechOpen* **2021**.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.99598>

43. Moma, J.; Baloyi, J. Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. *Photocatalysts - Applications and Attributes*. [Internet] *IntechOpen* **2019**.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.79374>

44. Nasirian, M.; Mehrvar, M. Modification of TiO₂ to enhance photocatalytic degradation of organics in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 4, Part A, 4072-4082. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.008>

45. Park, B.-G. Photocatalytic Activity of TiO₂-Doped Fe, Ag, and Ni with N under Visible Light Irradiation. *Gels* **2022**, 8, 14.

<https://doi.org/10.3390/gels8010014>

46. Kang, X.; Liu, S.; Dai, Z.; He, Y.; Song, X.; Tan, Z. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. *Catalysts* **2019**, 9, 191.

<https://doi.org/10.3390/catal9020191>

47. Khlyustova, A.; Sirotkin, N.; Kusova, T.; Kraev, A.; Titova, V.; Agafonova, A. Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances* **2020**, 1, 1193-1201. <https://doi.org/10.1039/D0MA00171F>

48. Mbiri, A.; Taffa, D.H.; Gatebe, E.; Wark, M. Zirconium doped mesoporous TiO₂ multilayer thin films: Influence of the zirconium content on the photodegradation of organic pollutants. *Catalysis Today* **2019**, 328, 71-78.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.043>

49. Guan, B.; Yu, J.; Guo, S.; Yu, S.; Han, S. Porous nickel doped titanium dioxide

- nanoparticles with improved visible light photocatalytic activity. *Nanoscale Advances* **2020**, 2, 1352-1357. <https://doi.org/10.1039/C9NA00760A>
50. Gao, B.; Lim, T.M.; Subagio, D.P.; Lim, T.-T. Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 375, 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.025>
51. Saqib, N.u.; Adnan, R.; Shah, I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* **2016**, 23, 15941–15951. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>
52. Ma, Y.; Zhang, J.; Tian, B.; Chen, F.; Wang, L. Synthesis and characterization of thermally stable Sm,N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 182, 386-393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.045>
53. Kumar, A.; Pandey, G. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Science & Engineering International Journal* **2017**, 1, 106-114. <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>
54. Etacheri, V.; Valentin, C.D.; Schneider, J.; Bahnemann, D.; Pillai, S.C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, 25, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
55. Eddy, D.R.; Permana, M.D.; Sakti, L.K.; Sheha, G.A.N.; Solihudin; Hidayat, S.; Takei, T.; Kumada, N.; Rahayu, I. Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials* **2023**, 13, 704. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>
56. Ibhaddon, A.O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, 3, 189-218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
57. Jiang, D.; Otitoju, T.A.; Ouyang, Y.; Shoparwe, N.F.; Wang, S.; Zhang, A.; Li, S. A Review on Metal Ions Modified TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Catalysts* **2021**, 11, 1039. <https://doi.org/10.3390/catal11091039>
58. Li, M.; Yin, J.-J.; Wamer, W.G.; Lo, Y.M. Mechanistic characterization of titanium dioxide nanoparticle-induced toxicity using electron spin resonance. *Journal of Food and Drug Analysis* **2014**, 22, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.006>
59. Ding, L.; Li, M.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Shang, J.; Zhong, J.; Sheng, H.; Chen, C.; Zhao, J. The vital role of surface Brönsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free ·OH radicals. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 266, 118634. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118634>
60. Zhang, J.; Nosaka, Y. Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, 10824-10832. <https://doi.org/10.1021/jp501214m>
61. Nosaka, Y.; Nosaka, Y.A. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews* **2017**, 117, 11302-11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
62. Nasikhudin; Diantoro, M; Kusumaatmaja, A.; Triyana, K. Study on Photocatalytic

Properties of TiO₂ Nanoparticle in various pH condition. *Journal of Physics: Conference Series* **2018**, 1011, 012069.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1011/1/012069>

63. Amakiri, K.T.; Angelis-Dimakis, A.; Canon, A.R. Recent advances, influencing factors, and future research prospects using photocatalytic process for produced water treatment. *Water Science and Technology* **2022**, 85, 769-788.

<https://doi.org/10.2166/wst.2021.641>

64. Reza, K.M.; Kurny, A.; Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science* **2017**, 7, 1569-1578.

<https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>

65. Bubacz, K.; Choina, J.; Dolat, D.; Morawski A.W. Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO₂. *Polish Journal of Environmental Studies* **2010**, 19, 685-691.

66. Ling, C.M.; Mohamed, A.R.; Bhatia, S. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere* **2004**, 57, 547-554.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.011>

67. Mishra, S.; Sundaram, B. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings* **2024**, 102, 393-409.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>

68. Sen, P.; Bhattacharya, P.; Mukherjee, G.; Ganguly, J.; Marik, B.; Thapliyal, D.; Verma, S.; Verros, G.D.; Chauhan, M.S.; Arya, R.K. Advancements in Doping Strategies for Enhanced Photocatalysts and Adsorbents in Environmental Remediation. *Technologies* **2023**, 11, 144.

<https://doi.org/10.3390/technologies11050144>

69. Yang, L.; Liu, Z. Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy. *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, 882-889. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.023>

70. Gaya, U.I.; Abdullah, 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* **2008**, 9, 1-12.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

71. Shi, H.; Magaye, R.; Castranova, V.; Zhao, J. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology* **2013**, 10, 15.

<https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-15>

72. Mhadhbi, M.; Abderazzak, H.; Avar, B. Synthesis and Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles. Updates on Titanium Dioxide. [Internet] *IntechOpen* **2023**.

<http://doi.org/10.5772/intechopen.111577>

73. Huang, F., Yan, A.; Zhao, H. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst. *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. [Internet] *IntechOpen* **2016**.

<http://dx.doi.org/10.5772/63234>

74. Soussi, A.; Hssi, A.A.; Boujnah, M.; Boulkadat, L.; Abouabassi, K.; Asbayou, A.; Elfanaoui, A.; Markazi, R.; Ihlal, A.; Bouabid, K. Electronic and Optical Properties of TiO₂ Thin Films: Combined Experimental and Theoretical Study. *Journal of Electronic Materials* **2021**, 50, 4497-4510.

<https://doi.org/10.1007/s11664-021-08976-8>

75. Liu, G.; Yang, H.G.; Pan, J.; Yang, Y.Q.; (Max) Lu, G.Q.; Cheng, H.-M. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. *Ceramics International* **2014**, *114*, 9559-9612.
<https://doi.org/10.1021/cr400621z>
76. Ayorinde, T.; Sayes, C.M. An updated review of industrially relevant titanium dioxide and its environmental health effects. *Journal of Hazardous Materials Letters*. **2023**, *4*, 100085.
<https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100085>.
77. Gázquez, M.J.; Bolívar, J.P.; Garcia-Tenorio, R.; Vaca, F. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications* **2014**, *5*, 441-458.
<https://doi.org/10.4236/msa.2014.57048>
78. Boutillier, S.; Fourmentin, S.; Laperche, B. History of titanium dioxide regulation as a food additive: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2022**, *20*, 1017-1033.
<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01360-2>
79. El Khalloufi, M.; Drevelle, O.; Soucy G. Titanium: An Overview of Resources and Production Methods. *Minerals* **2021**, *11*, 1425.
<https://doi.org/10.3390/min11121425>
80. Oi, L.E.; Choo, M.-Y.; Lee, H.V.; Ong, H.C.; Hamid, S.B.A.; Juan, J.C. Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Advances* **2016**, *6*, 108741-108754.
<https://doi.org/10.1039/C6RA22894A>
81. Liao, Y.; Que, W.; Jia, Q.; He, Y.; Zhang, J.; Zhong, P. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutilenanorods array. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 7937-7944.
<https://doi.org/10.1039/C2JM16628C>
82. Siddiqui, H. Modification of Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) by Ion Implantation for Dye Sensitized Solar Cells. *Ion Beam Techniques and Applications*. [Internet] *IntechOpen* **2020**.
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.83566>
83. Tian, M.; Liu, C.; Ge, J.; Geohegan, D.; Duscher, G.; Eres, G. Recent progress in characterization of the core-shell structure of black titania. *Journal of Materials Research* **2019**, *34*, 1138-1153. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.46>
84. Noman, M.T.; Ashraf, M.A.; Ali, A. Synthesis and applications of nano-TiO₂:a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 3262-3291.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z>
85. Kong, E.D.H.; Chau, J.H.F.; Lai, C.W.; Khe, C.S.; Sharma, G.; Kumar, A.; Siengchin, S.; Sanjay, M.R. GO/TiO₂-Related Nanocomposites as Photocatalysts for Pollutant Removal in Wastewater Treatment. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3536.
<https://doi.org/10.3390/nano12193536>
86. Prathan, A.; Sanglao, J.; Wang, T.; Bhoomanee, C.; Ruankham, P.; Gardchareon, A.; Wongratanaphisan, D. Controlled Structure and Growth Mechanism behind Hydrothermal Growth of TiO₂ Nanorods. *Scientific Reports* **2020**, *10*, 8065.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-64510-6>
87. Zhao, W.; Li, Y.; Shen, W. Tuning the shape and crystal phase of TiO₂ nanoparticles for catalysis. *Chemical Communications* **2021**, *57*, 6838-6850.
<https://doi.org/10.1039/D1CC01523K>
88. Taudul, B.; Tielens, F.; Calatayud, M. On the Origin of Raman Activity in Anatase TiO₂ (Nano)Materials: An Ab Initio Investigation of Surface and Size Effects. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 1856. <https://doi.org/10.3390/nano13121856>

89. Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
90. Opra, D.P.; Gnedenkov, S.V.; Sinebryukhov, S.L. Recent efforts in design of TiO₂(B) anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review. *Journal of Power Sources* **2019**, *442*, 227225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227225>
91. Yan, X.; Chen, X. Titanium Dioxide Nanomaterials. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., **2015**, 1-38. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>
92. Ola, O.; Maroto-Valer, M.M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *24*, 16-42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
93. Kim, S.A.; Hussain, S.K.; Abbas, M.A.; Bang, J.H. High-temperature solid-state rutile-to-anatase phase transformation in TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry* **2022**, *315*, 123510. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123510>
94. Maver, K.; Arčon, I.; Fanetti, M.; Emin, S.; Valant, M.; Štanger, U.L. Improved photocatalytic activity of anatase-rutile nanocomposites induced by low-temperature sol-gel Sn-modification of TiO₂. *Catalysis Today* **2021**, *361*, 124-129. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.045>
95. Song, M.; Lu, Z.; Li, D. Phase transformations among TiO₂ polymorphs. *Nanoscale* **2020**, *12*, 23183-23190. <https://doi.org/10.1039/D0NR06226J>
96. Penn, R.L.; Banfield, J.F. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. *American Mineralogist* **1999**, *84*, 871-876.
97. Zhang, H.; Banfield, J.F. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *American Mineralogist* **1999**, *84*, 528-535.
98. Dudziak, S.; Kowalkińska, M.; Zielińska-Jurek, A. Crystal Facet Engineering of TiO₂ from Theory to Application. Updates on Titanium Dioxide. [Internet] *IntechOpen* **2023**. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.111565>
99. Pan, J.; Liu, G. Chapter Ten - Facet Control of Photocatalysts for Water Splitting. *Semiconductors and Semimetals* **2017**, *97*, 349-391. <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2017.04.003>
100. Chu, L.; Qin, Z.; Yang, J.; Li, X. Anatase TiO₂ Nanoparticles with Exposed {001} Facets for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 12143. <https://doi.org/10.1038/srep12143>
101. Liu, M.; Piao, L.; Zhao, L.; Ju, S.; Yan, Z.; He, T.; Zhou, C.; Wang, W. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1664-1666. <https://doi.org/10.1039/B924172H>
102. Mamakhel, A.; Yu, J.; Søndergaard-Pedersen, F.; Hald, P.; Iversen, B.B. Facile synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles. *Chemical Communications* **2020**, *56*, 15084-15087. <https://doi.org/10.1039/D0CC06795D>
103. Ashby, M.F.; Ferreira, P.J.; Schodek, D.L. Nanomaterials, nanotechnologies and design, An introduction for engineers and architects. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd. **2009**.

ISBN: 978-0-7506-8149-0.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8149-0.X0001-3>

104. Mekuye, B.; Abera, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select* **2023**, *4*, 486-501.

<https://doi.org/10.1002/nano.202300038>

105. Afshari, M. Electrospun nanofibers. Published by Woodhead Publishing in association with The Textile Institute, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier **2017**, 186.

ISBN: 978-0-08-100907-9 (print). ISBN: 978-0-08-100911-6 (online).

106. Paras; Yadav, K.; Kumar, P.; Teja, D.R.; Chakraborty, S.; Chakraborty, M.; Mohapatra, S.S.; Sahoo, A.; Chou, M.M.C.; Liang, C.-T.; Hang, D.-R. A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 160.

<https://doi.org/10.3390/nano13010160>

107. Trotta, F.; Mele, A. Chapter 1. Nanomaterials: Classification and Properties. Nanosponges: Synthesis and Applications, First Edition. Edited by Francesco Trotta and Andrea Mele. Published **2019** by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

108. Saleh, T.A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation* **2020**, *20*, 101067.

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>

109. Tahir, M.B.; Sohaib, M.; Sagir, M.; Rafique, M. Role of Nanotechnology in Photocatalysis. *Encyclopedia of Smart Materials* **2022**, *2*, 578-589.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00006-1>

110. Pathak, J.; Pandey, B.; Singh, P.; Kumar, R.; Kaushik, S.; Sahu, I. P.; Thakur, T. K.; Kumar, A. Exploring the Paradigm of Phyto-Nanofabricated Metal Oxide Nanoparticles: Recent Advancements, Applications, and Challenges. *Molecular Biotechnology* **2023**.

<https://doi.org/10.1007/s12033-023-00799-8>

111. Li, X.; Yu, M.; Hou, Z.; Wang, W., Li, G., Cheng, Z.; Chai, R; Lin, J. Preparation and luminescence properties of Lu₂O₃:Eu³⁺ nanofibers by sol-gel/electrospinning process. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *349*, 166-172.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.053>

112. Wang, S.; Zhou, L.; Zheng, Y.; Li, L.; Wu, C.; Yang, H.; Huang, M.; An, X. Synthesis and biocompatibility of two-dimensional biomaterials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *583*, 124004.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124004>

113. Altammar, K.A. A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in microbiology* **2023**, *14*, 1155622.

<https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>

114. Xiong, Y.; Rao, Y.; Hu, J.; Luo, Z.; Chen, C. Nanoparticle-Based Photothermal Therapy for Breast Cancer Noninvasive Treatment. *Advanced Materials* **2023**, 2305140.

<https://doi.org/10.1002/adma.202305140>

115. Mahato, S.S.; Mahata, D.; Panda, S.; Mahata, S. Perspective Chapter: Sol-Gel Science and Technology in Context of Nanomaterials - Recent Advances. Sol-Gel Method - Recent Advances. [Internet] *IntechOpen* **2023**.

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.111378>

116. Bokov, D.; Jalil, A.T.; Chupradit, S.; Suksatan, W.; Ansari, M.J.; Shewael, I. H.; Valiev, G. H.; Kianfar, E. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* **2021**, *2021*, 21.

<https://doi.org/10.1155/2021/5102014>

117. Yang, K.; Wei, D.; Jia, C.; Li, J. A Calcination-Free Sol-Gel Method to Prepare TiO₂-Based Hybrid Semiconductors for Enhanced Visible Light-Driven Hydrogen Production. *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202300172 (1-8).

<https://doi.org/10.1002/cplu.202300172>

118. Ullattil, S.G.; Periyat, P. Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide. In: Pillai, S., Hehir, S. (eds) Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications. *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer, Cham. **2017**, 271-283.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-50144-4_9

119. Marien, C.B.D.; Marchal C.; Koch, A.; Robert, D.; Drogui, P. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 12582-12588. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7681-2>

120. Aussawasathien, D.; Sancaktar, E. Nickel Nanofibers Manufactured via Sol-Gel and Electrospinning Processes for Electrically Conductive Adhesive Applications. *ChemEngineering* **2020**, *4*, 26.

<https://doi.org/10.3390/chemengineering4020026>

121. Bayrak. E. Nanofibers: Production, Characterization, and Tissue Engineering Applications. 21st Century Nanostructured Materials - Physics, Chemistry, Classification, and Emerging Applications in Industry, Biomedicine, and Agriculture. [Internet] *IntechOpen* **2022**.

<https://doi.org/doi:10.5772/intechopen.102787>

122. Islam, M.S.; Ang, B.C; Andriyana A.; Afifi, A.M. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *SN Applied Sciences* **2019**, *1*, 1248.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1288-4>

123. Rafiei, S.; Maghsoodloo, S.; Noroozi, B.; Mottanghitalab, V.; Haghi, A.K. Mathematical modeling in electrospinning process of nanofibers: a detailed review. *Cellulose Chemistry and Technology* **2013**, *47*, 323-338.

124. Marinho, B.A.; de Souza, S.M.A.G.U.; de Souza, A.A.U.; Hotza, D. Electrospun TiO₂ nanofibers for water and wastewater treatment: a review. *Journal of Materials Science* **2021**, *56*, 5428-5448. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05610-6>

125. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 5298-5415.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

126. Tucker N.; Stanger, J.J., Staiger M.P.; Razzaq, H.; Hofman, K. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2012**, *7*. <https://doi.org/10.1177/155892501200702S10>

127. Keirouz, A.; Wang, Z.; Reddy, V.S.; Nagy, Z.K.; Vass, P.; Buzgo, M.; Ramakrishna, S.; Radacsi, N. The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. *Advanced Materials Technologies* **2023**, *8*, 2201723.

<https://doi.org/10.1002/admt.202201723>

128. Sharma, G.K.; James, N.R. Electrospinning: The Technique and Applications. Recent Developments in Nanofibers Research. [Internet] *IntechOpen* **2023**.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.105804>

129. Utkarsh; Hegab, H.; Tariq, M.; Syed, N.A.; Rizvi, G. Pop-Iliev, R. Towards Analysis and Optimization of Electrospun PVP (Polyvinylpyrrolidone) Nanofibers. *Advances in Polymer*

Technology **2020**, 2020, 9.

<https://doi.org/10.1155/2020/4090747>

130. Ajith, G.; Tamilarasi, G.P.; Sabarees, G.; Gouthaman, S.; Manikandan, K.; Velmurugan, V.; Alagarsamy, V.; Solomon, V.R. Recent Developments in Electrospun Nanofibers as Delivery of Phytoconstituents for Wound Healing. *Drugs Drug Candidates* **2023**, 2, 148-171.

<https://doi.org/10.3390/ddc2010010>

131. Kim, W.-T.; Park, D.-C.; Yang, W.-H.; Cho, C.-H.; Choi W.-Y. Effects of Electrospinning Parameters on the Microstructure of PVP/TiO₂ Nanofibers. *Nanomaterials* **2021**, 11, 1616.

<https://doi.org/10.3390/nano11061616>

132. Yang, G.-Z.; Li, H.-P.; Yang, J.-H.; Wan, J.; Yu, D.-G. Influence of Working Temperature on The Formation of Electrospun Polymer Nanofibers. *Nanoscale Research Letters* **2017**, 12, 55. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1824-8>

133. Xu, X.; Lv, H.; Zhang, M.; Wang, M.; Zhou, Y.; Liu, Y.; Yu, D.-G. Recent progress in electrospun nanofibers and their applications in heavy metal wastewater treatment. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2023**, 17, 249-275.

<https://doi.org/10.1007/s11705-022-2245-0>

134. Amariei, N.; Manea, L.R.; Berteau, A.P.; Berteau, A.; Popa, A. The Influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2017**, 209, 012092.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/209/1/012092>

135. Casper, C.L.; Stephens, J.S.; Tassi, N.G.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process. *Macromolecules* **2004**, 37, 573-578.

<https://doi.org/10.1021/ma0351975>

136. Al-Abduljabbar, A.; Farooq, I. Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. *Polymers* **2023**, 15, 65.

<https://doi.org/10.3390/polym15010065>

137. Jain, R.; Shetty, S.; Yadav, K.S. Unfolding the electrospinning potential of biopolymers for preparation of nanofibers. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **2020**, 57, 101604. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101604>

<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101604>

138. Greiner, A.; Wendorff, J.H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 5670-5703.

<https://doi.org/10.1002/anie.200604646>

139. Kariduraganavar, M.Y.; Kittur, A.A.; Kamble, R. R. Chapter 1 - Polymer Synthesis and Processing. Editor(s): Sangamesh G. Kumbar, Cato T. Laurencin, Meng Deng. *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*. Elsevier, **2014**, 1-31. ISBN 9780123969835.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396983-5.00001-6>

140. Kurakula, M.; Rao, G.S.N.K. Moving polyvinyl pyrrolidone electrospun nanofibers and bioprinted scaffolds toward multidisciplinary biomedical applications. *European Polymer Journal* **2020**, 136, 109919.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109919>

141. Aristanti, Y.; Supriyatna, Y.I.; Masduki, N.P.; Soepriyanto, S. Effect of calcination temperature on the characteristics of TiO₂ synthesized from ilmenite and its applications for photocatalysis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018**, 478, 012019.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/478/1/012019>

142. Pascariu, P.; Cojocaru, C.; Homocianu, M.; Samoila, P.; Dascalu, A.; Sucnea, M. New

- La³⁺ doped TiO₂ nanofibers for photocatalytic degradation of organic pollutants: Effects of thermal treatment and doping loadings. *Ceramics International* **2022**, 48, 4953-4964.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.033>
- 143.** Mahanta, D.; Manna, U.; Madras, G.; Patil, S. Multilayer Self-Assembly of TiO₂ Nanoparticles and Polyaniline-Grafted-Chitosan Copolymer (CPANI) for Photocatalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, 3, 84-92.
<https://doi.org/10.1021/am1009265>
- 144.** Chang, M.; Sheng, Y.; Song, Y.; Zheng, K.; Zhoua, X.; Zoua, H. Luminescence properties and Judd–Ofelt analysis of TiO₂:Eu³⁺ nanofibers via polymer-based electrospinning method. *RSC Advances* **2016**, 6, 52113-52121.
<https://doi.org/10.1039/C6RA07509F>
- 145.** Mohamed, I.M.A.; Dao, V.-D.; Barakat, N.A.M.; Yasin, A.S.; Yousef, A.; Choi, H.-S. Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells by use of ZrO₂-doped TiO₂ nanofibers photoanode. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, 476, 9-19.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.051>
- 146.** Protić, M.; Miltojević, A.; Zoraja, B.; Raos, M.; Krstić, I. Application of Thermogravimetry for Determination of Carbon Content in Biomass Ash as an Indicator of the Efficiency of the Combustion Process. *Tehnički vjesnik* **2021**, 28, 1762-1768.
<https://doi.org/10.17559/TV-20200508110940>
- 147.** Kassem, A.; Abbas, L.; Coutinho, O.; Opara, S.; Najaf, H.; Kasperek, D.; Pokhrel, K.; Li, X.; Tiquia-Arashiro, S. Applications of Fourier Transform-Infrared spectroscopy in microbial cell biology and environmental microbiology: advances, challenges, and future perspectives. *Frontiers in Microbiology* **2023**, 14, 1304081.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1304081>
- 148.** Vu, D.; Li, X.; Li, Z.; Wang, C. Phase-Structure Effects of Electrospun TiO₂ Nanofiber Membranes on As(III) Adsorption. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, 58, 71-77.
<https://doi.org/10.1021/je301017q>
- 149.** Sadeghi-Niaraki, S.; Ghasemi, B.; Habibolahzadeh, A.; Ghasemi, E.; Ghahari, M. Nanostructured Fe₂O₃@TiO₂ pigments with improved NIR reflectance and photocatalytic ability. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, 235, 121769.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121769>
- 150.** Vasiljević, Z. Ž.; Dojčinović, M. P.; Vujančević, J.D.; Spreitzer, M.; Kovač, J.; Bartolić, D.; Marković, S.; Janković-Čaštan, I.; Tadić, N. B.; Nikolić, M.V. Exploring the impact of calcination parameters on the crystal structure, morphology, and optical properties of electrospun Fe₂TiO₅ nanofibers. *RSC Advances* **2021**, 11, 32358-32368.
<https://doi.org/10.1039/D1RA05748K>
- 151.** Chang, W.; Xu, F.; Mu, X.; Ji, L.; Ma, G.; Nie, J. Fabrication of nanostructured hollow TiO₂ nanofibers with enhanced photocatalytic activity by coaxial electrospinning. *Materials Research Bulletin* **2013**, 48, 2661-2668.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.03.035>
- 152.** Koo, C.M.; Ham, H.T.; Choi, M.H.; Kim, S.O.; Chung, I.J. Characteristics of polyvinylpyrrolidone-layered silicate nanocomposites prepared by attrition ball milling. *Polymer* **2003**, 44, 681-689.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00803-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00803-0)
- 153.** Ali, A.; Chiang, Y.W.; Santos, R.M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals* **2022**, 12, 205.

<https://doi.org/10.3390/min12020205>

154. Bunaciu, A.A.; Udriștioiu, E.G.; Aboul-Enein, H.Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2015**, *45*, 289-299.

<https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

155. Dhal, J.P.; Sahoo, S.K.; Padhiari, S.; Dash, T.; Dash, T.; Hota, G. In-situ synthesis of mixed phase electrospun TiO₂ nanofibers: a novel visible light photocatalyst. *SN Applied Sciences* **2019**, *1*, 243.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0261-6>

156. Xiao, Q.; Si, Z.; Zhang, J.; Xiao, C.; Tan, X. Photoinduced hydroxyl radical and photocatalytic activity of samarium-doped TiO₂ nanocrystalline. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *150*, 62-67.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.045>

157. Liao, X.; Ren, H.-T.; Shen, B.; Lin, J.-H.; Lou, C.-W.; Li, T.-T. Enhancing mechanical and photocatalytic properties by surface microstructure regulation of TiO₂ nanofiber membranes. *Chemosphere* **2023**, *313*, 137195.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137195>

158. Ganesh, I.; Gupta, A.K.; Kumar, P.P.; Sekhar, P.S.C.; Radha, K.; Padmanabham, G.; Sundararajan, G. Preparation and Characterization of Ni-doped TiO₂ Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications. *The Scientific World Journal* **2012**, *2012*, 127326. <https://doi.org/10.1100/2012/127326>

159. Komaraiah, D.; Radha, E.; James, J.; Kalarikkal, N.; Sivakumar, J.; Reddy, M.V.R.; Sayanna, R. Effect of particle size and dopant concentration on the Raman and the photoluminescence spectra of TiO₂:Eu³⁺ nanophosphor thin films. *Journal of Luminescence* **2019**, *211*, 320-333.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.050>

160. Frank, O.; Zukalova, M.; Laskova, B.; Kürti, J.; Koltai, J.; Kavan, L. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 14567-14572.

<https://doi.org/10.1039/C2CP42763J>

161. Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, *7*, 321-324.

<https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>

162. Mazza, T.; Barborini, E.; Piseri, P.; Milani, P.; Cattaneo, D.; Bassi, A.L.; Bottani, C.E.; Ducati, C. Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals. *Physical Review B* **2007**, *75*, 045416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.045416>

163. Chanda, A.; Rout, K.; Vasundhara, M.; Joshi, S.R.; Singh, J. Structural and magnetic study of undoped and cobalt doped TiO₂ nanoparticles. *RSC Advances* **2018**, *8*, 10939-10947.

<https://doi.org/10.1039/c8ra00626a>

164. Kubiak, A. Comparative study of TiO₂-Fe₃O₄ photocatalysts synthesized by conventional and microwave methods for metronidazole removal. *Scientific Reports* **2023**, *13*, 12075.

<https://doi.org/10.1038/s41598-023-39342-9>

165. Wan, F.; Shi, H.; Chen, W.; Gu, Z.; Du, L.; Wang, P.; Wang, J.; Huang, Y. Charge Transfer Effect on Raman and Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Furfural Molecules. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 210.

<https://doi.org/10.3390/nano7080210>

166. Vega, M.P.B., Hinojosa-Reyes, M., Hernández-Ramírez, A.; Mar, J.L.G.; Rodríguez-

- González, V.; Hinojosa-Reyes, L. Visible light photocatalytic activity of sol–gel Ni-doped TiO₂ on *p*-arsanilic acid degradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2018**, *85*, 723-731. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4579-0>
167. Tuschel, D. Stress, Strain, and Raman Spectroscopy. *Spectroscopy* **2019**, *34*, 10-21.
168. Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-Y.; Kim, S.S. Synthesis of Aligned TiO₂ Nanofibers Using Electrospinning. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 309. <https://doi.org/10.3390/app8020309>
169. Širc, J.; Hobzová, R.; Kostina, N.; Munzarová, M.; Jukličková, M.; Lhotka, M.; Kubinová, Š.; Zajícová, A.; Michálek, J. Morphological Characterization of Nanofibers: Methods and Application in Practice, *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 14. <https://doi.org/10.1155/2012/327369>
170. Nuansing, W.; Ninmuang, S.; Jareenboon, W.; Maensiri, S.; Seraphin, S. Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *131*, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.030>
171. Chung, H.Y.; Wu, X.; Amal, R.; Ng, Y. H. Balancing the crystallinity and specific surface area of bismuth tungstate for photocatalytic water oxidation. *Molecular Catalysis* **2020**, *487*, 110887. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110887>
172. Alijani, M.; Ilkhechi, N.N. Effect of Ni Doping on the Structural and Optical Properties of TiO₂ Nanoparticles at Various Concentration and Temperature. *Silicon* **2018**, *10*, 2569-2575. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9792-5>
173. Abebe, B.; Murthy, H.C.A.; Amare, E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* **2018**, *8*, 225-255. <https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84012>
174. Langwald, S.V.; Ehrmann, A.; Sabantina, L. Measuring Physical Properties of Electrospun Nanofiber Mats for Different Biomedical Applications. *Membranes* **2023**, *13*, 488. <https://doi.org/10.3390/membranes13050488>
175. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
176. Wang, J.; Yu, Y.; Li, S.; Guo, L.; Wang, E.; Cao, Y. Doping Behavior of Zr⁴⁺ Ions in Zr⁴⁺-Doped TiO₂ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 27120-27126. <https://doi.org/10.1021/jp407662d>
177. Wu, M.-C.; Hsiao, K.C.; Chang, Y.-H.; Kordás, K. Core-Shell Heterostructures of Rutile and Anatase TiO₂ Nanofibers for Photocatalytic Solar Energy Conversion. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2*, 1970-1979. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00005>
178. Fragalà, M.E.; Cacciotti, I.; Aleeva, Y.; Nigro, R.L.; Bianco, A.; Malandrino, G.; Spinella, C.; Pezzotti, G.; Gusmano, G. Core-shell Zn-doped TiO₂-ZnO nanofibers fabricated via a combination of electrospinning and metal-organic chemical vapour deposition. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3858-3865. <https://doi.org/10.1039/C004157B>
179. Xu, C.; Liu, Y.; Huang, B.; Li, H.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y. Preparation, characterization, and photocatalytic properties of silver carbonate. *Applied Surface Science*

- 2011, 257, 8732-8736. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.060>
180. Blachowicz, T.; Ehrmann, A. Optical Properties of Electrospun Nanofiber Mats. *Membranes* **2023**, *13*, 441. <https://doi.org/10.3390/membranes13040441>
181. Choudhury, B.; Choudhury, A. Tailoring luminescence properties of TiO₂ nanoparticles by Mn doping. *Journal of Luminescence* **2013**, *136*, 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.011>
182. Ruzimuradov, O.; Musaev, K.; Mamatkulov, S.; Butanov, K.; Gonzalo-Juan, I.; Khoroshko, L.; Turapov, N.; Nurmanov, S.; Razzokov, J.; Borisenko, V.; Riedel, R. Structural and optical properties of sol-gel synthesized TiO₂ nanocrystals: Effect of Ni and Cr (co)doping. *Optical Materials* **2023**, *143*, 114203. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114203>
183. Khade, G.V.; Suwarnkar, M.B.; Gavade, N.L.; Garadkar, K.M. Sol-gel microwave assisted synthesis of Sm-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity for the degradation of Methyl Orange under sunlight. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, *27*, 6425-6432. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4581-7>
184. Rahulan, K.M.; Stephen, L.D.; Kanakam, C.C. Spectral and nonlinear optical transmission studies of Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science* **2013**, *266*, 326-331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.019>
185. Tasisa, Y. E.; Sarma, T. K.; Krishnaraj, R.; Sarma, S. Band gap engineering of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles prepared via green route and its visible light driven for environmental remediation. *Results in Chemistry* **2024**, *11*, 101850. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101850>
186. Jedidi, W.; Arfaoui, J.; Caudillo-Flores, U.; Muñoz-Batista, M.J.; Ksibi, Z.; Kubacka, A.; Ghorbel, A.; Fernández-García, M. Photodegradation of 2-propanol in gas phase over zirconium doped TiO₂: Effect of Zr content. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2022**, *427*, 113774. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113774>
187. Choudhury, B.; Choudhury, A. Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Luminescence* **2012**, *132*, 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.020>
188. Akshay, V.R.; Arun, B.; Mandal, G.; Vasundhara, M. Structural, optical and magnetic behavior of sol-gel derived Ni-doped dilute magnetic semiconductor TiO₂ nanocrystals for advanced functional applications. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 2519-2532. <https://doi.org/10.1039/c8cp06875e>
189. SAYYED, S.A.A.R.; BEEDRI, N.I.; KADAM, V.S.; PATHAN, H. M. Rose bengal-sensitized nanocrystalline ceria photoanode for dye-sensitized solar cell application. *Bulletin of Materials Science* **2016**, *39*, 1381-1387. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1279-7>
190. Sarngan, P.P.; Lakshmanan, A.; Sarkar, D. Influence of Anatase-Rutile Ratio on Band Edge Position and Defect States of TiO₂ Homojunction Catalyst. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131692>
191. Khan, M.M.; Ansari, S.A.; Pradhan, D.; Ansari, M. O.; Han, D. H.; Lee, J.; Cho, M.H. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 637-644.

<https://doi.org/10.1039/C3TA14052K>

192. Ahmed, S.A. Ferromagnetism in Cr-, Fe-, and Ni-doped TiO₂ samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 442, 152-157.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.108>

193. Lei, Y.; Zhang, L.D.; Meng, G.W.; Li, G.H.; Zhang, X.Y.; Liang, C.H.; Chen, W.; Wang, S.X. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, 1125-1127.

<https://doi.org/10.1063/1.1350959>

194. Ghafoor, S.; Ata, S.; Mahmood, N.; Arshad, S.N. Photosensitization of TiO₂ nanofibers by Ag₂S with the synergistic effect of excess surface Ti³⁺ states for enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight. *Scientific Reports* **2017**, 7, 255.

<https://doi.org/10.1038/s41598-017-00366-7>

195. Singh, I.; Kumar, R.; Birajdar, B.I. Zirconium doped TiO₂ nano-powder via halide free non-aqueous solvent controlled sol-gel route. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5, 2955-2963.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.046>

196. Renganathan, P.; Marimuthu, S.; Kanniah, R.; Karthikeyan, V.; Sundaram, G.A. Synthesis and characterizations of Ni-SnO₂-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic application. *Results in Chemistry* **2022**, 4, 100557.

<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100557>

197. Park, D.J.; Sekino, T.; Tsukuda, S.; Hayashi, A.; Kusunose, T.; Tanaka, S.-I. Photoluminescence of samarium-doped TiO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, 184, 2695-2700. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.012>

198. Cao, Y.; Zhao, Z.; Yi, J.; Ma, C.; Zhou, D.; Wang, R.; Li, C.; Qiu, J. Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 554, 12-20.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.149>

199. Colpani, G.L.; Zanetti M.; Zeferino, R.C.F.; Silva, L.L.; de Mello, J.M.M.; Riella, H.G.; Padoin, N.; Fiori, M.A.; Soares, C. Lanthanides Effects on TiO₂ Photocatalysts. Photocatalysts - Applications and Attributes. [Internet] *IntechOpen* **2019**.

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80906>

200. Vranješ, M.; Kuljanin-Jakovljević, J.; Ahrenkiel, S.P.; Zeković, I.; Mitrić, M.; Šaponjić, Z.; Nedeljković, J.M. Sm³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized from nanotubular precursors-luminescent and structural properties. *Journal of Luminescence* **2013**, 143, 453-458.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.022>

201. Radha, E.; Komaraiah, D.; Sayanna, R.; Sivakumar, J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films. *Journal of Luminescence* **2022**, 244, 118727.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118727>

202. Dhabbe, R.; Kadam, A.; Korake, P.; Kokate, M.; Waghmare, P.; Garadkar, K. Synthesis and enhanced photocatalytic activity of Zr-doped N-TiO₂ nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, 26, 554-563.

<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2434-9>

203. Pérez; J.C.A.; Torres, J.G.T.; Romero, D. de la C.; Perez-Vidal, H.; Rocha, M.A.L.; López, I.C.; Uribe, A.C.; Que, Z.G. Photocatalytic Treatment of Pesticides Using TiO₂ Doped with Rare Earth. Water and Wastewater Treatment. [Internet] *IntechOpen* **2019**.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.84677>

204. Hassan, M.S.; Amna, T.; Yang, O.-B.; Kim, H.-C.; Khil, M.-S. TiO₂ nanofibers doped with rare earth elements and their photocatalytic activity. *Ceramics International* **2012**, *38*, 5925-5930. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.043>

205. Chen, Y.; Wang, L.; Zhong, J.; Li, M.; Fan, H.; Tian, C. Sm-doped TiO₂ with boosted photocatalytic detoxification activity benefited from the accelerated separation of photogenerated carriers. *Desalination and Water Treatment* **2021**, *235*, 200-208. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27586>

206. Peng, F.; Lai, Q.; Chang, W.; Cui Y. Preparation, Characterization and Visible Light Photocatalytic Activities of Samarium-Doped Mixed Crystalline Phase TiO₂ Nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, *562*, 012031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/562/1/012031>

207. Li, J.; Chu, B.; Xie, Z.; Deng, Y.; Zhou, Y.; Dong, L.; Li, B.; Chen, Z. Mechanism and DFT Study of Degradation of Organic Pollutants on Rare Earth Ions Doped TiO₂ Photocatalysts Prepared by Sol-Hydrothermal Synthesis. *Catalysis Letters* **2022**, *152*, 489-502. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03634-4>

208. Zhao, B.; Mele, G.; Pio, I.; Li, J.; Palmisano, L.; Vasapollo, G. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176*, 569-574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.066>

209. Bartkowiak, A.; Korolevych, O.; Chiarello, G.L.; Makowska-Janusik, M.; Zalas, M. How Can the Introduction of Zr⁴⁺ Ions into TiO₂ Nanomaterial Impact the DSSC Photoconversion Efficiency? A Comprehensive Theoretical and Experimental Consideration. *Materials* **2021**, *14*, 2955. <https://doi.org/10.3390/ma14112955>

210. Musial, J.; Krakowiak, R.; Frankowski, R.; Spychala, M.; Długaszewska, J.; Dobosz, B.; Bendzinska-Berus, W.; Krzyminiewski, R.; Tykarska, E.; Zgoła-Grześkowiak, A.; Goslinski, T.; Mlynarczyk, D.T.; Stanisław, B. J. Simple modification of titanium(IV) oxide for the preparation of a reusable photocatalyst. *Materials Science and Engineering: B* **2022**, *276*, 115559. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115559>

211. Shafei, A.; Sheibani, S. Visible light photocatalytic activity of Cu doped TiO₂-CNT nanocomposite powder prepared by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* **2019**, *110*, 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.035>

212. Tumbelaka, R.M.; Istiqomah, N.I.; Kato, T.; Oshima, D.; Suharyadi, E. High reusability of green-synthesized Fe₃O₄/TiO₂ photocatalyst nanoparticles for efficient degradation of methylene blue dye. *Materials Today Communications* **2022**, *33*, 104450. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104450>

213. Waghchaure, R.H.; Koli, P.B.; Adole, V.A.; Jagdale, B.S. Exploration of photocatalytic performance of TiO₂, 5% Ni/TiO₂, and 5% Fe/TiO₂ for degradation of eosine blue dye: Comparative study. *Results in Chemistry* **2022**, *4*, 100488. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100488>

Biografija autora

Sanita Ahmetović, doktorant i master fizikohemičar, rođena je 9. decembra 1992. godine u Prizrenu. Osnovnu školu „OŠ Vasa Pelagić” i srednju „Medicinsku školu” na Zvezdari (sa odličnim uspehom) završila je u Beogradu. Na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu je diplomirala 2017. godine, odbranivši diplomski rad sa ocenom 10, koji nosi naziv „Elektrofotokatalitičko ponašanje ZnO”, pod mentorstvom profesorke dr Ivane Stojković Simatović. Zvanje master fizikohemičar stekla je 2018. godine, kada je odbranila svoj master rad pod nazivom „Strukturne, morfološke i optičke karakteristike čestica ZnO sintetisanih mikrotalasnim procesiranjem u prisustvu površinski aktivnih supstanci”, sa ocenom 10, pod mentorstvom dr Ivane Stojković Simatović i naučnog savetnika dr Smilje Marković.

Nakon završenih master studija, 2018. godine upisuje doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu i doktorsku disertaciju izrađuje na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, pod mentorstvom profesora dr Nikole Cvjetićanina i višeg naučnog saradnika dr Zorke Vasiljević. Na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, je zaposlena od 2019. godine kao istraživač pripravnik, a potom stiče zvanje istraživač saradnik. Prethodno radno iskustvo je stekla kao nastavnik fizike u tri osnovne škole, pri čemu je najviše vremena radila u „OŠ Jovan Popović” i „OŠ Vasa Pelagić” u Beogradu. Od 2019. godine do danas, doktorant je bio učesnik na dva domaća projekta na Institutu za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu i trenutno je član Društva za keramičke materijale Srbije i Centra za zelene tehnologije. Pored toga, učestvovala je na nekoliko naučnih konferencija, seminara, obuka i poseduje sertifikat o pohađanju kursa u okviru dve radionice Water Workshop, Škola za zaštitu životne sredine „Kvalitet voda”, na Prirodno-matematičko fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu, koja se održala 2019. godine u organizaciji Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Udruženja za unpređenje zaštite životne sredine, Novi Sad i Fondacija „Docent dr Milena Dalmacija”, a potom i 2023. godine, u organizaciji Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Edukativni centar EDEN, Novi Sad i Fondacija „Docent dr Milena Dalmacija”.

U laboratoriji departmana nauke o materijalima, Instituta za multidisciplinarna istraživanja, Univerziteta u Beogradu, rađena je sinteza svih uzoraka nanovlakana TiO₂ metodom elektropredenja (elektrospiningom). Doktorant se trenutno bavi sintezom, karakterizacijom i ispitivanjem TiO₂ nanovlakana koji bi mogli da imaju široku fotokatalitičku primenu. Posebno je interesuju naučna istraživanja u polju poluprovodničke fotokatalize, fizičke hemije nanomaterijala, elektrohemije i obnovljivih izvora energije (solarnih ćelija, baterija).

Naučni radovi i saopštenja proistekli iz doktorske disertacije

• Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

Sanita Ahmetović, Zorka Ž. Vasiljević, Vladimir Rajić, Dragana Bartolić, Mirjana Novaković, Nenad B. Tadić, Nikola Cvjetićanin, Maria Vesna Nikolić. Examination of the doping effects of samarium (Sm³⁺) and zirconium (Zr⁴⁺) on the photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds* 930 (2023) 167423.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167423>.....2023.godina

Sanita Ahmetović, Zorka Ž. Vasiljević, Jugoslav B. Krstić, Matjaž Finšgar, Dmytro Solonenko, Dragana Bartolić, Nenad B. Tadić, Goran Mišković, Nikola Cvjetićanin, Maria Vesna Nikolić. Looking into how nickel doping affects the structure, morphology, and optical properties of TiO₂ nanofibers. *Surfaces and Interfaces* 49 (2024) 104434.

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104434>.....2024.godina

- **Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):**

Sanita Ahmetović, Zorka Ž. Vasiljević, Vladimir Rajić, Dragana Bartolić, Mirjana Novaković, Nenad B. Tadić, Nikola Cvjetičanin, Maria Vesna Nikolić. Synthesis and characterization of Pure, and Sm-, Zr-doped TiO₂ nanofibers and its photocatalytic activity. *7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials* (2023).

ISBN: 978-86-80109-24-4.....2023.godina

Sanita Ahmetović, Zorka Ž. Vasiljević, Vladimir Rajić, Dragana Bartolić, Mirjana Novaković, Nenad B. Tadić, Nikola Cvjetičanin, Maria Vesna Nikolić. Investigating the effects of Zr doping on the titanium dioxide nanofibers. *15th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics Programe and Book of Abstracts* (2023).

ISBN: 978-86-6253-174-2.....2023.godina

Sanita Ahmetović, Zorka Ž. Vasiljević, Nikola Cvjetičanin, Jelena Vujančević, Nenad B. Tadić, Vladimir B. Pavlović, Maria Vesna Nikolić. Synthesis of Samarium and Zirconium-doped TiO₂ nanofibers with improved photocatalytic activity. *Nineteenth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering: Program and the Book of Abstracts* (2021).

ISBN: 978-86-80321-36-3.....2021.godina

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Санита Ахметовић

Број индекса 2018/0308

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Испитивање утицаја допаната Ni^{2+} , Sm^{3+} и Zr^{4+} на структурна, морфолошка и оптичка својства нановлакана титан(IV)-оксида добијених електроспининг методом са применом у фотокатализи

- 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.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Санита Ахметовић

Број индекса 2018/0308

Студијски програм докторске академске студије Физичке хемије

Наслов рада Испитивање утицаја допаната Ni^{2+} , Sm^{3+} и Zr^{4+} на структурна, морфолошка и оптичка својства нановлакана титан(IV)-оксида добијених електроспининг методом са применом у фотокатализи

Ментор др Никола Цвјетићанин, редовни професор и
др Зорка Васиљевић, виши научни сарадник

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, _____

Изјава о коришћењу

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

Испитивање утицаја допаната Ni^{2+} , Sm^{3+} и Zr^{4+} на структурна, морфолошка и оптичка својства нановлакана титан(IV)-оксида добијених електроспининг методом са применом у фотокатализи

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, _____

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.