

UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET

Hristina V. Šalipur, master hemičar

**DOBIJANJE VODONIKA FOTOKATALITIČKIM
RAZLAGANJEM VODE KORIŠĆENJEM DOPIRANIH
TITANATNIH NANOKATALIZATORA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Hristina V. Šalipur, Master of Science in Chemistry

**PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION VIA
WATER SPLITTING USING DOPED TITANATE
NANOCATALYSTS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2024

Mentori:

dr Dragan Manojlović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Davor Lončarević, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Institut od nacionalnog
značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

dr Goran Roglić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Dalibor Stanković, docent
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Jasmina Dostanić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Institut od nacionalnog
značaja za Republiku Srbiju

DATUM ODBRANE _____

Posvećeno mom ocu Vidu

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u laboratorijama Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju pod mentorstvom redovnog profesora dr Dragana Manojlovića sa Hemijskog fakulteta i dr Davora Lončarevića, naučnog savetnika iz IHTM-a.

Pre svega, želim da izrazim zahvalnost profesoru dr Draganu Manojloviću na ukazanom poverenju da započnem sa istraživačkim radom i da napravim prvi korak u nauci, kao i na svim savetima i sugestijama.

Veliku zahvalnost mentoru, dr Davoru Lončareviću, dugujem na ogromnom strpljenju, trudu, pomoći, sugestijama i motivaciji da ova disertacija dobije finalni oblik. Vođena Vašim vizijama i entuzijazmom, mogla sam da naučim mnogo o katalitičkim sistemima, počevši od koncipiranja eksperimentalnog rada, pristupa različitim instrumentalnim metodama, heterogenoj fotokatalizi i samoj nauci.

Zahvalnost dugujem dr Jasmini Dostanić, naučnom savetniku, kao saradniku na institutu i članu Komisije, na pomoći u poboljšanju dizajna i razumljivosti naučnih radova i prezentacija, Vaši saveti i percepcija su podigli kvalitet mog istraživanja. Zahvalna sam što ste Vašom inicijativom omogućili da produbim svoje znanje i veštine tokom istraživačke prakse na institutima u Sloveniji i Nemačkoj.

Zahvalnost iskazujem i članovima Komisije dr Goranu Rogliću i dr Daliboru Stankoviću, na svim korisnim savetima, podršci i što ste mi pomogli da svoje znanje stečeno tokom studija primenim i u istraživačkoj praksi.

Želim da se zahvalim svim kolegama iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo na pomoći, razgovorima, i podršci tokom istraživačkog rada, posebno dr Stefanu Pavloviću, dr Jugoslavu Krstiću, dr Sanji Marinović, dr Mariji Ajduković i dr Predragu Bankoviću.

Neizostavno bih se zahvalila kolegincama dr Gordani Stevanović, Kseniji Milošević i Višnji Kosić, što su bile podrška, ohrabrenje i inicijatori stvaranja prijatnog ambijenta tokom svakodnevnog rada. Duboko cenim vaše prijateljstvo koje mi je dalo snage da prebrodim mnoge izazovne situacije.

Želim da se zahvalim svojim prijateljima, Nikoliji Antonić, Snežani Aleksić, Jovani Todorović, na druženju i podršci. Hvala što ste me imali na umu tokom dugih sati provedenih u laboratoriji.

Na kraju, ali ne i najmanje važno, želim da pomenem svoju porodicu, posebno roditelje Vida i Slavicu, sestru Anastasiju, brata Stefana, tetku Biljanu, dedu Milenka i babu Jelenku. Zahvalna sam za svu vašu ljubav i neizostavnu podršku koju ste mi pružali svaki dan mog života. Hvala vam na vašem beskrajnom i neprocenjivom strpljenju i ohrabrenjima koja su bila osnova za moja dostignuća.

Naslov teze:

Dobijanje vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode korišćenjem dopiranih titanatnih nanokatalizatora

SAŽETAK

Cilj ove doktorske disertacije bio je sinteza katalitičkih materijala na bazi titanatnih i dopiranih titanatnih nanokatalizatora i ispitivanje njihove primene u proizvodnji vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode. Prekursori katalizatora su sintetisani hidrotermalnom sintezom, nakon čega je izvršeno dopiranje nemetalima (azot ili ugljenik), i metalima (nikl ili platina). Pomoću temperaturno-programirane redukcije (TPR) je obezbeđena potpuna redukcija metalnih vrsta, pri čemu su dobijeni finalni katalizatori. Strukturna, morfološka, teksturalna, hemijska i optička svojstva sintetisanih katalizatora okarakterisana su primenom različitih fizičko-hemijskih metoda kao što su: rendgensko-difrakciona analiza (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisio-elektronska mikroskopija u režimu skenirajuće transmisije (STEM), niskotemperaturna fizisorpcija N_2 , fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS), difuziono-refleksiona spektroskopija (DRS), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom u režimu difuzione refleksije (DRIFTS), temperaturno-programirana redukcija i desorpcija (TPRD). Takođe su postavljeni dodatni ciljevi: utvrđivanje reakcionog mehanizma fotokatalitičkog razlaganja vode uz upotrebu različitih alkohola kao žrtvenog agensa (engl. *sacrificial agent*) i parametra koji utiču na deaktivaciju katalizatora. Izvršena je optimizacija sinteze kako bi se dizajnirala svojstva katalizatora koje doprinose većoj efikasnosti u proizvodnji vodonika na sledeći način kroz ispitivanje (i) uticaja jonske izmene, (ii) uticaja sadržaja nikla, (iii) uticaja temperature redukcije.

Rezultati ispitivanja proizvodnje vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode su potvrdili da dopiranje niklom i platinom, kao i azotom, značajno poboljšava aktivnost katalizatora. Prevedeno, korišćenjem azot dopiranih titanatnih katalizatora sa metalnim ko-katalizatorima postignuta je najveća efikasnost u proizvodnji vodonika, zahvaljujući smanjenoj rekombinaciji elektron/šupljina, anatas kristalnoj strukturi kao i optimalnom sadržaju azota i natrijuma koji su prisutni u strukturi katalizatora. Ispitivanjem uticaja strukture alkohola na fotokatalitičku proizvodnju vodonika potvrđeno je da dužina lanca alkohola utiče na brzinu reakciju. Potvrđeno je da alkoholi sa kraćim lancem formiraju manji broj proizvoda i desorbuju se na nižim temperaturama, čime ostavljaju reaktivna mesta dostupna za sledeći korak reakcije. Rezultati temperaturno-programirane desorpcije sa masenom spektrometrijom (TPD-MS) su potvrdili predloženi mehanizam dekompozicije alkohola na površini katalizatora, pružajući bolji uvid u reakcije fotokatalitičkog razlaganja vode. XPS rezultati su ukazali na parametre koji utiču na deaktivaciju katalizatora, poput defekata u strukturi katalizatora i promenu oksidacionih stanja platine, ugljenika i titanijuma. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćenjem jednostavne alkalne hidrotermalne metode sintetisani su titanatni katalizatori i njihovom daljom modifikacijom uspešno primenjeni u proizvodnji vodonika. Postignuto poboljšanje efikasnosti procesa fotokatalitičkog razlaganja vode ključni je faktor za razvoj održivih energetske rešenja.

Ključne reči: fotokataliza, razlaganje vode, proizvodnja vodonika, TiO_2 , titanati, nikl, platina.

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK broj:

Title:

Photocatalytic hydrogen production via water splitting using doped titanate nanocatalysts

ABSTRACT

The aim of this doctoral dissertation was to develop catalytic materials based on titanate and doped titanate nanocatalysts and to evaluate their hydrogen production efficiency via photocatalytic water splitting. The catalyst precursors were synthesized via hydrothermal synthesis, followed by doping with non-metals (nitrogen or carbon) and metals (nickel or platinum). Complete reduction of the metal species was achieved using temperature-programmed reduction (TPR), resulting in the final catalysts. Structural, morphological, textural, chemical, and optical properties of the synthesized catalysts were characterized by employing various physico-chemical methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), scanning transmission electron microscopy (STEM), low-temperature nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), and temperature-programmed reduction and decomposition (TPRD). Additionally, other objectives were: elucidation of the reaction mechanism of the photocatalytic water splitting using different alcohols as sacrificial agents, and uncovering the parameters affecting the deactivation of the catalysts. The synthesis optimization was conducted to design the highly efficient catalysts for hydrogen production by varying following parameters: (i) ion exchange, (ii) different nickel content, (iii) different reduction temperature.

The results of evaluation of hydrogen production through photocatalytic water splitting confirmed that doping with nickel and platinum, as well as nitrogen, significantly enhanced the activity of the catalysts. Notably, using the nitrogen doped titanate catalyst with metal co-catalyst achieved the highest efficiency in hydrogen production due to the reduced electron-hole recombination, anatase crystal structure, and optimal content of nitrogen and sodium in the catalyst structure. The evaluation of alcohol structure on photocatalytic hydrogen production confirmed that the alcohol chain length influences the reaction rate. Alcohols with shorter chains form fewer products and desorb at lower temperatures, thereby leaving reactive sites available for the next reaction step. Temperature-programmed desorption with mass spectrometry (TPD-MS) results further confirmed the decomposition mechanism of alcohols on the catalyst surface, providing better insight into the reactions of photocatalytic water splitting. The XPS results indicated the parameters influencing catalyst deactivation, such as defects in the catalyst structure and the oxidation states of platinum, carbon, and titanium. This doctoral dissertation demonstrated that simple alkaline hydrothermal synthesis can yield titanate catalysts, which can be further modified and successfully used for photocatalytic hydrogen production. This enhancement of the efficiency of the photocatalytic water splitting process is a key factor for the development of sustainable energy solutions.

Keywords: photocatalysis, water splitting, hydrogen production, TiO₂, titanate, nickel, platinum.

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical Chemistry

UDC number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Fosilni goriva i obnovljivi izvori energije.....	3
2.2. Istorijat vodonika.....	5
2.3. Tehnologije proizvodnje vodonika.....	6
2.3.1. Proizvodnja vodonika iz fosilnih goriva.....	7
2.3.1.1. Reforming vodenom parom	8
2.3.1.2. Parcijalna oksidacija	8
2.3.1.3. Piroliza fosilnih ugljovodonika.....	9
2.3.1.4. Gasifikacija uglja	9
2.3.2. Proizvodnja vodonika iz obnovljivih izvora.....	9
2.3.2.1. Proizvodnja vodonika iz vode.....	10
2.3.2.2. Proizvodnja vodonika iz biomase	11
2.4. Kataliza i fotokataliza.....	12
2.5. Fotokatalitičko razlaganje vode.....	14
2.5.1. Opšti principi	14
2.5.2. Termodinamički izazovi reakcije fotokatalitičkog razlaganja vode.....	15
2.5.3. Kinetički izazovi reakcije fotokatalitičkog razlaganja vode.....	16
2.5.4. Fotoreforming oksigenata.....	17
2.5.4.1. Transformacije oksigenata tokom fotoreforminga.....	18
2.6. Poluprovodnički materijali	20
2.7. TiO ₂	24
2.8. Titanati.....	26
2.9. Uloga i funkcija ko-katalizatora	28
2.10. Modifikacije TiO ₂	29
2.10.1. Dopiranje metalima	30
2.10.2. Dopiranje nemetalima.....	30
2.10.3. Formiranje TiO ₂ kompozita.....	31
2.10.4. Senzibilizacija bojama.....	31
2.10.5. Heterospojevi i kuplovanje poluprovodnika.....	32
2.10.6. Modifikacija morfologije.....	32
2.11. Metode sinteze materijala titanati/ko-katalizator	33
2.11.1. Alkalna hidrotermalna metoda	33

2.11.2. Metode nanošenja ko-katalizatora	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	35
3.1. Sinteza nanokatalizatora.....	35
3.1.1. Sinteza prekursora titanatnih nanokatalizatora i titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom.....	35
3.1.2. Sinteza nikel-titanatnih nanokatalizatora (Ni-TNT).....	36
3.1.3. Sinteza nikel-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom (Ni,N-TNT).....	36
3.1.4. Sinteza platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom (Pt,N-TNT).....	37
3.1.5. Sinteza platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora dopiranih ugljenikom (Pt-C/TiO ₂)	37
3.2. Metode ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka	38
3.2.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha XRD	38
3.2.2. Niskotemperaturna fizisorpcija azota	39
3.2.3. Temperaturno-programirana redukcija i desorpcija	39
3.2.4. Morfološka svojstva.....	39
3.2.5. Difuziono-refleksiona spektroskopija.....	40
3.2.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom u režimu difuzne refleksije	40
3.2.7. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima	40
3.2.8. Elektrohemijska karakterizacija.....	40
3.2.9. Pulsna hemisorpcija ugljenik(II)-oksidom CO PA.....	41
3.3. Ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti katalizatora u proizvodnji vodonika	41
3.3.1. Gasna hromatografija.....	41
3.3.2. Fotokatalitički testovi	42
4. REZULTATI I DISKUSIJA	45
4.1. Mehanizam formiranja nanostrukturnih titanata	45
4.2. Rezultati karakterizacije	45
4.2.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha.....	45
4.2.2. Pulsna hemisorpcija sa CO	49
4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija SEM.....	50
4.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija u režimu skenirajuće transmisije STEM	53
4.2.5. Teksturalna svojstva nanokatalizatora	54
4.2.6. DRIFTS.....	57
4.2.7. Elektrohemijska karakterizacija nikel-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom	59
4.2.8. DRS.....	60
4.2.9. Temperaturno-programirana redukcija TPR.....	61

4.2.10. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima	62
4.2.11. TPD analiza	65
4.2.11.1. Mehanizam dekompozicije alkohola	69
4.3. Rezultati fotokatalitičkih testova.....	71
4.3.1. Fotokatalitičko dobijanje vodonika pomoću nikel-titanatnih nanokatalizatora i nikel-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom	71
4.3.1.1. Testovi stabilnosti	74
4.3.1.2. Mehanizam fotokatalitičke proizvodnje H ₂	77
4.3.2. Fotokatalitičko dobijanje vodonika pomoću platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora dopiranih ugljenikom i ispitivanje deaktivacije	78
4.3.2.1. Mehanizam proizvodnje H ₂ i ispitivanja deaktivacije katalizatora.....	82
4.3.3. Uticaj alkohola na fotokatalitičko dobijanje vodonika pomoću platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom.....	84
5. ZAKLJUČAK	89
6. LITERATURA.....	91
Biografija	108
Prilog 1	109
Prilog 2.....	112
Prilog 3.....	113
Prilog 4.....	114

1. UVOD

Rast globalne potražnje za energijom, zajedno sa ozbiljnim ekološkim problemima kao što su globalno zagrevanje, klimatske promene i razne vrste zagađenja životne sredine uzrokovane korišćenjem fosilnih goriva, podstakao je istraživanja usmerena na razvoj alternativnih goriva. Vodonik se sve više prepoznaje kao alternativno gorivo zbog svojih jedinstvenih svojstava i potencijala da doprinese dekarbonizaciji energetskega sektora. Kao najobilniji element u svemiru, vodonik ima visoku energetska gustinu i može se koristiti za proizvodnju energije putem sagorevanja ili u gorivnim ćelijama, gde se hemijska energija direktno pretvara u električnu energiju uz minimalne emisije štetnih gasova. Kada se vodonik koristi u gorivnim ćelijama, jedini nusproizvod je voda, što ga čini čistim i ekološki prihvatljivim izvorom energije [1].

Vodonik se u najvećoj meri proizvodi iz fosilnih goriva kroz reforming prirodnog gasa i gasifikaciju uglja, ali može da se dobije iz obnovljivih izvora poput vode, biomase i otpadnih materijala kroz procese poput fotokatalize, elektrolize, ili biološke konverzije. Kako bi vodonik zaista postao održiva alternativa, potrebno je da se proizvodi na način koji je ekološki prihvatljiv i ekonomski isplativ. Uvođenje vodonika kao goriva zahteva dodatni razvoj i prilagođavanje postojeće infrastrukture, uključujući skladištenje, distribuciju i mrežu stanica za punjenje ovim gorivom. Vodonik kao gorivo predstavlja ključnu komponentu u prelasku na održive energetske sisteme [1, 2].

Razvoj ekološki prihvatljive energetske strategije uključuje uvođenje tehnologija zasnovanih na upotrebi obnovljivih izvora energije, među kojima su najznačajniji solarna energija, voda, biomasa i vetar. Pretvaranje solarne energije u goriva predstavlja inovativan pristup iskorišćavanju neograničenog potencijala Sunca za potrebe proizvodnje energije. Proces dobijanja solarnih goriva uključuje konverziju solarne energije u hemijsku energiju koja se skladišti u molekulima goriva, poput vodonika ili ugljovodonika. Kroz ovu tehnologiju moguće je direktno skladištiti solarnu energiju u obliku hemijskih veza, omogućavajući njeno korišćenje u različitim sektorima, od transporta do proizvodnje električne energije. Razvojem ovih tehnologija otvaraju se mogućnosti za čistije i održivije izvore energije, čime se značajno smanjuje emisija CO₂ i drugih štetnih gasova koji doprinose „efektu staklene bašte” [3, 4].

Jedan od ekološki održivih procesa dobijanja vodonika je fotokataliza, pri čemu se koristi sunčeva svetlost za aktiviranje fotokatalizatora i odvijanja reakcije redukcije i oksidacije pri čemu nastaju vodonik i kiseonik, a takođe može da uključuje reakcije koje pretvaraju CO₂ u tečna goriva (poput metanola). Ovaj pristup ima potencijal da proizvodi goriva sa minimalnim ili bez emisije štetnih gasova, čime bi se smanjio uticaj na životnu sredinu i povećala energetska sigurnost. Heterogena fotokataliza, proces u kojem se koriste čvrsti poluprovodnički fotokatalizatori, pruža tehnološki jednostavan način za direktno pretvaranje solarne energije u hemijsko gorivo [5, 6, 7]. Za razliku od solarnih fotonaponskih sistema koji proizvode električnu energiju (npr. za elektrolizu vode), fotokatalitički procesi omogućavaju direktno korišćenje sunčeve svetlosti, izbegavajući potrebu za posrednom proizvodnjom električne energije. Efikasno pretvaranje solarne energije u hemijska goriva zahteva iskorišćavanje što većeg dela solarnog spektra. To podrazumeva upotrebu poluprovodničkog fotokatalizatora sa energetska procepom koji može da apsorbuje vidljivu svetlost [8]. Titanijum(IV)-oksid (TiO₂) je široko korišćen fotokatalizator zbog svojih stabilnih hemijskih svojstava, dostupnosti i relativno niske cene. TiO₂ ima širok energetska procep od oko 3,2 eV za anatas i 3,0 eV za rutil fazu, što znači da može apsorbovati samo ultraljubičasti (UV) deo solarnog spektra, koji čini manje od 5 % ukupne sunčeve energije koja dopire do površine Zemlje. Zbog toga, TiO₂ u svojoj prirodnoj formi nije efikasan u korišćenju energije sunčeve svetlosti, od koje vidljiva oblast čini oko 45 % ukupne sunčeve energije. Da bi se povećala efikasnost fotokatalizatora u vidljivoj oblasti, često se koristi dopiranje - proces ugrađivanja stranih atoma u kristalnu rešetku TiO₂. Dopiranje može biti izvedeno s različitim nemetalima (poput N, C, F) ili metalima (poput Pt, Ni, Cu, Ag) kao ko-katalizatorima [1, 9]. Tokom fotokatalitičke proizvodnje vodonika neophodno je sprečavanje povratnih reakcija i razdvajanje visoko reaktivnih gasnih smeša koje nastaju tokom procesa [10, 11, 12]. Reakcija izdvajanja vodonika se može odigravati

istovremeno sa fotokatalitičkom degradacijom organskog materijala do CO₂, koristeći supstrate poput biomase ili zagađujućih supstanci iz prirodnih i industrijskih otpadnih voda [13, 14]. Zbog sličnosti raspodele proizvoda u gasnoj fazi termokatalitičkog reforminga, ovaj povezani fotokatalitički proces gde se istovremeno proizvodi vodonik i degradiraju organski materijali i oksigenati nazvan je „fotoreforming“ [15]. Fotoreforming oksigenata omogućava proizvodnju vodonika uz dodatnu korist za životnu sredinu, kroz mineralizaciju sastojaka otpadnih voda. Ovaj proces koristi sunčevu svetlost i otpadne vode kao resurse, dok se nastali CO₂ može dalje iskoristiti u različitim hemijskim procesima uz primenu tehnologija hvatanja i skladištenja [14]. Alkoholi poput glicerola iz transesterifikacije triglicerida, npr. tokom proizvodnje biodizela (oko 1,8 miliona tona vodenog, sirovog glicerola godišnje) se mogu koristiti kao sirovinski materijali [16]. Dosadašnja istraživanja su bila usmerena na razvoj poluprovodnika koji efikasno apsorbuju svetlost u vidljivom delu spektra, kao i na strategije razdvajanja nosilaca naelektrisanja, s ciljem smanjenja rekombinacionih reakcija i unapređenja fotokatalitičkih svojstava. Ipak, nedostatak detaljnog razumevanja mehanizma ovih reakcija ograničava uspeh u dizajniranju odgovarajućih fotokatalizatora i procesa koji uključuju razlaganje vode i fotoreforming.

U ovoj disertaciji detaljno je istražena fotokatalitička proizvodnja vodonika putem razlaganja vode uz korišćenje poluprovodničkih titanatnih i TiO₂ materijala, koji u svojoj strukturi sadrže ko-katalizatore platinu (Pt) ili nikl (Ni), i dopirane nemetale poput azota (N) i ugljenika (C). Disertacija je podeljena na tri dela. **TEORIJSKI DEO** obuhvata istorijat vodonika, pregled tehnologija proizvodnje vodonika, osnovne principe fotokatalize u procesu razlaganja vode, poluprovodničke materijale poput TiO₂ i titanata, metode modifikacije i sinteze. **EKSPERIMENTALNI DEO** prikazuje detaljno eksperimentalna ispitivanja koja su vršena tokom izrade ove doktorske disertacije. Predstavljene su metode sinteze fotokatalizatora, proces formiranja nanostrukturnih titanatnih katalizatora tokom hidrotermalne sinteze, metode dopiranja nemetala i metala, kao i detaljan proces fotokatalitičkog razlaganja vode. Deo **REZULTATI I DISKUSIJA** se sastoji od dve celine. Prva celina detaljno prikazuje fizičko-hemijsku karakterizaciju prekursora i katalizatora koju čine: rendgensko-strukturna, morfološka, teksturalna, optička i elektrohemijaska analiza, kao i analiza hemijskog stanja elemenata i elektronske strukture materijala. Druga celina prikazuje ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti katalizatora u proizvodnji vodonika koja je podeljena na tri poglavlja. Prvo poglavlje prikazuje ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti nikl-titanatnih nanokatalizatora i nikl-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom, i to kroz analizu (a) uticaja sadržaja nikla i azota, (b) uticaja temperature redukcije, (c) provere stabilnosti katalizatora. Drugo poglavlje prikazuje ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora dopiranih ugljenikom kroz analizu faktora koji utiču na deaktivaciju poput (a) vrste upotrebljenog zračenja (solarnog i vidljivog) tokom fotokatalitičke reakcije, (b) defekata na površini katalizatora i (c) intermedijera koji nastaju tokom reakcije. Na osnovu kvalitativne analize tečne i gasne faze, diskutovan je reakcioni mehanizam. Treće poglavlje prikazuje ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom u proizvodnji vodonika kako bi se utvrdili katalitički reakcioni putevi i mehanizmi fotoreforminga različitih alkohola (C1-C4). Dekompozicija alkohola kroz analizu temperaturno-programirane desorpcije dala je uvid u mehanizme reakcije dekarbonilacije, dehidrogenacije i dehidratacije. Uticaj dužine lanca alkohola na selektivnost reakcije ispitan je sistematski.

Glavni cilj ove doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija titanatnih i dopiranih titanatnih nanokatalizatora koji su efikasni u procesu fotokatalitičkog razlaganja vode. Katalizatori su sintetisani hidrotermalnom metodom, dok je dopiranje azotom i ugljenikom izvršeno tokom sinteze. Metalni ko-katalizatori, nikl i platina, su nanošeni metodom impregnacije ili precipitacije, a zatim pomoću temperaturno-programirane redukcije obezbeđena je potpuna redukcija metalnih vrsta, nakon čega su dobijeni finalni katalizatori. Ispitivan je uticaj različitih parametara poput sadržaj nikla i azota, temperatura redukcije, kao i parametri koji utiču na deaktivaciju katalizatora. Istraživanja su bila usmerena na utvrđivanje reakcionog mehanizma u fotokatalitičkim procesima (uključujući razlaganje vode i fotoreforming). Takođe je analiziran uticaj alkohola kao žrtvenog agensa na brzinu fotokatalitičke proizvodnje vodonika.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Fosilni goriva i obnovljivi izvori energije

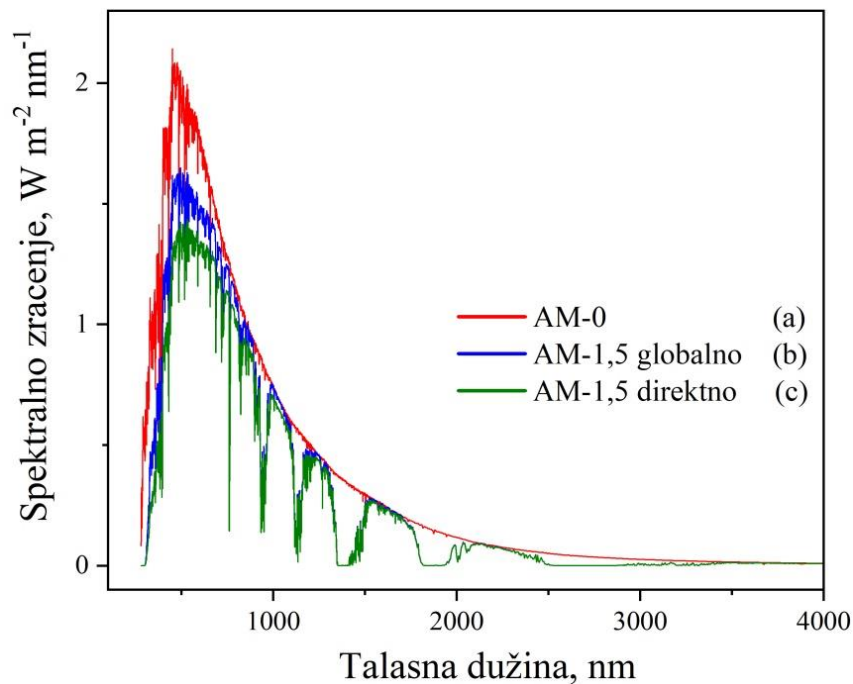
Globalna potražnja za energetske izvorima je u porastu i iznosi 1,3 % godišnje, što je posledica globalnog ekonomskog rasta, povećanja broja stanovnika i masovnog napretka tehnologije. Fosilna goriva (nafta, prirodni gas i ugalj) su i dalje primarni izvori u proizvodnji energije i predviđa se da će ostati dominantni izvor energije do 2050. godine. Upotrebom fosilnih goriva za proizvodnju energije i hemikalija oslobađaju se štetni gasovi poput CO₂, NO, NO₂ i drugih jedinjenja u atmosferu, koji doprinose „efektu staklene bašte” i globalnim klimatskim promenama [17]. Trenutno, goriva na bazi ugljenika pokrivaju 85 % ukupne količine svetske potražnje za energijom. Više od 36 milijardi tona CO₂ se svake godine oslobodi u atmosferu, pri čemu preko 90 % CO₂ potiče od fosilnih goriva [17].

Pored značajnog uticaja na životnu sredinu, zalihe fosilnih goriva se sve više smanjuju, a cene nafte postaju nestabilne, što utiče na profitabilnost industrija koje proizvode i koriste naftu, kao i na mogućnost krajnjih potrošača da pristupe energetske uslugama. Stoga se sve veći fokus stavlja na razvoj i upotrebu obnovljivih izvora energije. Dva ključna elementa energetske strategije Evropske unije (EU) predstavljaju smanjenje potrošnje energije za najmanje 11,7 % u odnosu na predviđanja očekivane potrošnje za 2030. godinu, kao i smanjenje emisije CO₂ za 55 % do 2030. godine, u poređenju sa nivoima iz 1990. godine [18]. Uočeni su neposredni efekti pandemije COVID-19 na energetske sistem u 2020. godini, sa smanjenjem od 5 % u globalnoj potražnji za energijom, 7 % u emisiji CO₂ i 18 % ulaganjima u energetske sektor. Pokazalo se da je energetske sistem članica EU koje su koristile obnovljive izvore energije pretrpeo manje posledice pandemije u poređenju sa drugim zemljama koje su se oslanjale na fosilna goriva kao primarni izvor energije.

Međunarodna agencija za energiju, (engl. *International Energy Agency (IEA)*) je predstavila novi plan u „Svetski energetske izgledi 2020” (engl. *The World Energy Outlook 2020*) neto nulte emisije CO₂ do 2050. godine, koji proširuje već postojeći cilj održivog razvoja zasnovan na čistim izvorima energije [19]. Novi plan uključuje prvi detaljni model sa dodatnim merama koje su potrebne da se ostvare u narednih 10 godina kako bi se globalne emisije CO₂ dovele do neto nulte emisije do 2050. godine. Uporedo sa tim, dizajniranje elektroenergetskog sistema sa neto nultim emisijama zahteva pažljivo, dugoročno i integrisano planiranje. Sektor za proizvodnju električne energije će igrati ključnu ulogu u naporima za smanjenje emisije CO₂, stoga su potrebna goriva sa niskim sadržajem ugljenika [2]. Postizanje ovog cilja značilo bi ubrzanje razvoja i primene tehnologija „zelene” energije. Mnogobrojne studije zbog toga su se fokusirale na razvoj novih tehnologija proizvodnje obnovljivih izvora energije kao zamena za fosilna goriva [2]. Obnovljivi izvori energije su ekološki prihvatljiviji jer generišu minimalnu ili nultu emisiju štetnih gasova i u njih se ubrajaju sunčeva energija, energija vetra, hidroenergija, geotermalna energija i biomasa.

U poređenju sa drugim izvorima energije, solarna energija se izdvaja brojnim prednostima, zbog čega se smatra primarnim izvorom energije. Solarna energija koja dopire do Zemlje, u roku od jednog sata, obezbeđuje količinu energije koja pokriva potrebe čovečanstva tokom cele godine [20]. Konkretno, Sunce isporučuje oko 173.000 TW solarne energije na Zemlju neprekidno, što je više od 10 000 puta veće od ukupne godišnje potrošnje energije (slika 1).

S obzirom na ograničenu dostupnost sunčeve svetlosti u toku dana, proizvodnja električne energije noću nije moguća, što čini skladištenje solarne energije značajnim izazovom. Kako bi se solarna energija optimalno iskoristila, potrebno je pronaći odgovarajućeg nosioca energije. U savremenim istraživanjima, vodonik se smatra glavnim nosiocem energije, a može se proizvoditi na nekoliko efikasnih načina.



Slika 1. Solarni spektar zračenja (a) zračenje van atmosfere, (b) zračenje na granici atmosfere, (c) direktno zračenje na Zemlji.

Jedan od načina proizvodnje „zelenog” vodonika je pomoću fotokatalitičkih procesa. Fotokataliza omogućava izuzetne hemijske transformacije koristeći sunčevu svetlost za aktiviranje reakcija. Fotokatalitički procesi omogućavaju direktno pretvaranje sunčeve svetlosti u hemijsku energiju, čime se zaobilazi uobičajeni korak u kojem bi ta energija prvo bila pretvorena u električnu energiju, a zatim u hemijsku energiju vodonika (elektroliza). Ovim pristupom proces proizvodnje vodonika postaje jednostavniji i potencijalno efikasniji [5, 7, 8, 21] pri čemu se smatra da je efikasnost konverzije od 10 % konkurentna u odnosu na druge „zelene” tehnologije proizvodnje vodonika. Trenutno, koncept fotokatalitičke proizvodnje vodonika nije dovoljno prihvaćen zbog niskog stepena pretvaranja solarne energije u vodonik i visokih troškova procesa proizvodnje, što ograničava njegovu širu primenu [22].

Na osnovu svega izloženog, sve više zemalja uvodi zakone koji direktno podržavaju ulaganja u tehnologije za proizvodnju „zelenog” vodonika. S obzirom na to da se vodonik trenutno najviše koristi u industrijske svrhe, Evropska unija je zainteresovana za prelazak na proizvodnju „zelenog” vodonika kako bi se postigla neto nulta emisija CO₂. Prema Međunarodnoj agenciji za obnovljivu energiju (engl. *International Renewable Energy Agency (IRENA)*), planira se da udeo vodonika u globalnoj potrošnji energije dostigne 6 % do 2050. godine [23].

Kao potencijalni kandidat za članstvo u Evropskoj uniji, Republika Srbija preduzima konkretne mere ka povećanju udela održive proizvodnje i potrošnje energije sa 21 % u 2009. godini na 27 % u 2020. godini [24]. Oko 71 % energetskog sektora Republike Srbije zavisi od fosilnih goriva, dok se ostali deo energije uglavnom proizvodi u hidroelektranama. Republika Srbija zavisi od uvoza energenata, gde se proizvodnja električne energije oslanja na nekvalitetni lignit, što dovodi do zagađenja vazduha širom zemlje [25]. Imajući u vidu intenzitet sunčevog zračenja i broj sunčanih dana u Republici Srbiji, solarna energija je predviđena kao izvor energije koji može doprineti manjoj upotrebi uglja u proizvodnji električne energije, a samim tim i smanjenju emisije CO₂ i čistijoj proizvodnji energije. Samo 1 % proizvodnje električne energije u Republici Srbiji dobija se iz drugih vrsta obnovljivih izvora energije, ne uzimajući u obzir električnu energiju dobijenu iz hidroelektrana. Na prvom mestu su biomasa sa udelom od 0,11 %, zatim proizvodnja električne energije iz vetra sa udelom od 0,07 % i proizvodnja električne energije uz pomoć solarne energije sa udelom od 0,03 % [25]. Republika Srbija je usvojila novi nacrt zakona o korišćenju obnovljivih izvora energije 2023. godine, koji uzima u obzir nova pravila za dodavanje solarnih

elektrana i vetroelektrana na postojeću elektroenergetsku mrežu Srbije, radi uspostavljanja „zelenih” elektrana [25]. Republika Srbija ima za cilj da poveća kapacitet solarnih elektrana i do sto puta od trenutnog nivoa, što znači 1,54 GW novih kapaciteta solarnih elektrana [25].

2.2. Istorijat vodonika

Vodonik, najzastupljeniji element u svemiru, čini oko 75 % njegove mase i igra ključnu ulogu u sastavu zvezda, uključujući i naše Sunce. Atomi vodonika i helijuma pojavili su se oko 380.000 godina nakon Velikog praska. Kako je vrela, gusta plazma protona, elektrona i fotona, koja je činila univerzum, počela da se hladi i širi, elektroni i protoni su međusobno formirali atome. Četiri stotine miliona godina kasnije, zvezde, poput našeg Sunca, razvile su se iz gravitaciono urušenih oblaka vodoničnog gasa, obezbeđujući toplotu neophodnu za održavanje života u inače ogromnom, zamrznutom, kosmičkom bezdanu na 2,7 K [26]. Sledeći preokret u istoriji vodonika dogodio se pre oko 4,4 milijarde godina, kada je temperatura na Zemlji pala ispod 100 °C, a voda počela da se kondenzuje na njenoj površini, omogućavajući pojavu života u novoj vodenoj sredini. Rana Zemljina atmosfera bila je bogata vodonikom, a bakterijski enzimi zvani hidrogenaze evoluirali su kako bi stvarali energiju iz molekularnog H₂ ili H₂O [27]. Mikroorganizmi su se razmnožavali u redukcionim uslovima, a mnogi od njih su preživeli na vodoniku kao gorivu za svoj metabolizam do danas.

Helmont (engl. *Jan Baptist van Helmont*) je prvi otkrio da, iako je vodonik bio zapaljiv na vazduhu, sam po sebi nije mogao da podrži sagorevanje. Godine 1671. Robert Bojl (engl. *Robert Boyle*) je opisao formiranje gasnih mehurića iz reakcije gvožđa u prahu sa kiselinom, ali je tek britanski naučnik Henri Kevendiš (engl. *Henry Cavendish*, slika 2) 1766. godine bio taj koji je prepoznao H₂ kao posebni element i nazvao ga „zapaljivi gas” [28]. Kasnije, francuski hemičar Antoan Lavoazje (eng. *Antoine Lavoisier*, slika 2) dao je vodoniku ime „hidrogen” (od grčkih reči „hydro” što znači voda i „genes” što znači stvarati), jer je utvrdio da vodonik sagoreva u prisustvu kiseonika čime se formira voda. Nasuprot ovom procesu stvaranja vode, 1800. godine Nikolson (engl. *William Nicholson*) i Karlajl (engl. *Anthony Carlisle*) uspeli su da razlože vodu na njene osnovne elemente pomoću elektrolize.



Slika 2. Henri Kevendiš [28] pronalazač vodonika i Antoan Lavoazje [29] koji je dao naziv vodoniku.

Molekularni H₂ ispunio je jedan od prvih balona korišćenih za prevoz ljudi 1783. godine. Prva industrijska proizvodnja vodonika počela je početkom 19. veka, uglavnom za potrebe hemijske industrije i punjenje balona. Međutim, vodonik je postao poznat u javnosti zbog nesreće cepelina „Hindenburg” 1937. godine. Ovaj cepelin, koji je koristio vodonik kao pogonsko sredstvo, zapalio se prilikom sletanja u Nju Džerzi (engl. *New Jersey*), SAD, i doveo do požara sa smrtonosnim posledicama. Ova nesreća je dovela do smanjenja upotrebe vodonika u vazduhoplovstvu zbog straha od njegove zapaljivosti.

U poslednjih nekoliko decenija, vodonik je ponovo postao aktuelan, ali sada kao potencijalno ekološki prihvaljivo gorivo, koje čak puni i rezervoare raketa, omogućavajući istraživanja sve dalje u svemiru. Ova dostignuća nas približavaju ostvarenju sna Žila Verna koji je 1874. godine u svom delu „Tajanstveno ostrvo” izjavio: „Verujem da će voda jednog dana biti korišćena kao gorivo, da će vodonik i kiseonik, koji je čine, korišćeni pojedinačno ili zajedno, pružiti neiscrpan izvor toplote i svetlosti...”.

2.3. Tehnologije proizvodnje vodonika

Globalna proizvodnja H₂ trenutno iznosi više od 90 miliona tona godišnje [30], pri čemu se gotovo isključivo (oko 95 %) dobija reformingom prirodnog gasa, nafte [31] i gasifikacijom uglja [32], dok se preostali deo uglavnom dobija putem elektrolize vode (4 %) [33], gasifikacijom biomase (1 %) [34] i reformingom plazme [35].

Pored tehnologija koje koriste spoljašnji unos toplotne energije, kao što su termohemijski ciklusi razlaganje vode, piroliza, gasifikacija biomase i biološki procesi, ekološki održivi načini proizvodnje vodonika uključuju fotokatalitičke i (foto)elektrohemijske metode. S obzirom na široku dostupnost sunčeve svetlosti i (otpadne) vode, fotokatalitička proizvodnja vodonika razlaganjem vode pokazuje značajan potencijal kao tehnologija za proizvodnju vodonika [36].

Tabela 1. Karakteristike vodonika i drugih konvencionalnih goriva [4, 36, 37]

Gorivo	HCV (MJ/kg)	LCV (MJ/kg)	Odnos vazduh/ gorivo (kg)	Opseg zapaljivosti (%)	T plamena (°C)	E _{min} paljenja (MJ)	T samo- zapaljenja (°C)
Vodonik	141,6	119,9	34,3	0,02	585	4,0-75	2207
Metan	55,5	50,0	17,2	0,30	540-630	5,0-15	1914
Propan	50,3	45,6	15,6	0,30	450	2,1-9,5	1925
Benzin	47,3	44,5	14,6	0,29	260-460	1,3-7,1	2307
Dizel	44,8	42,5	14,5	-	180-320	0,6-5,5	2327
Metanol	22,7	18,0	6,5	0,14	460	6,7-36	1870

Vodonik ima najveći sadržaj energije po jedinici mase (gustina energije od 120 MJ/kg) u poređenju sa bilo kojim drugim poznatim gorivom. Tabela 1 daje pregled karakteristika vodonika u poređenju sa karakteristikama drugih tradicionalnih goriva, kao što su benzin, dizel, propan, metan i metanol. Za svrhe poređenja, razmotrene su određene karakteristike goriva, uključujući visokokalorične vrednosti (HCV, MJ/kg), niskokalorične vrednosti (LCV, MJ/kg), stehiometrijski odnos vazduh/gorivo (kg), opseg zapaljivosti (%), temperature plamena (°C), minimalne energije paljenja (MJ) i temperature samozapaljenja (°C). Vodonik zbog svoje izuzetno visoke brzine sagorevanja zauzima posebno mesto u poređenju sa svim drugim gorivima, bilo tečnim ili gasovitim. Vodonične gorivne ćelije nisu ograničene gubicima toplotne efikasnosti koji se javljaju u termičkom Karnoovom (engl. *Carnot*) ciklusu [10, 38].

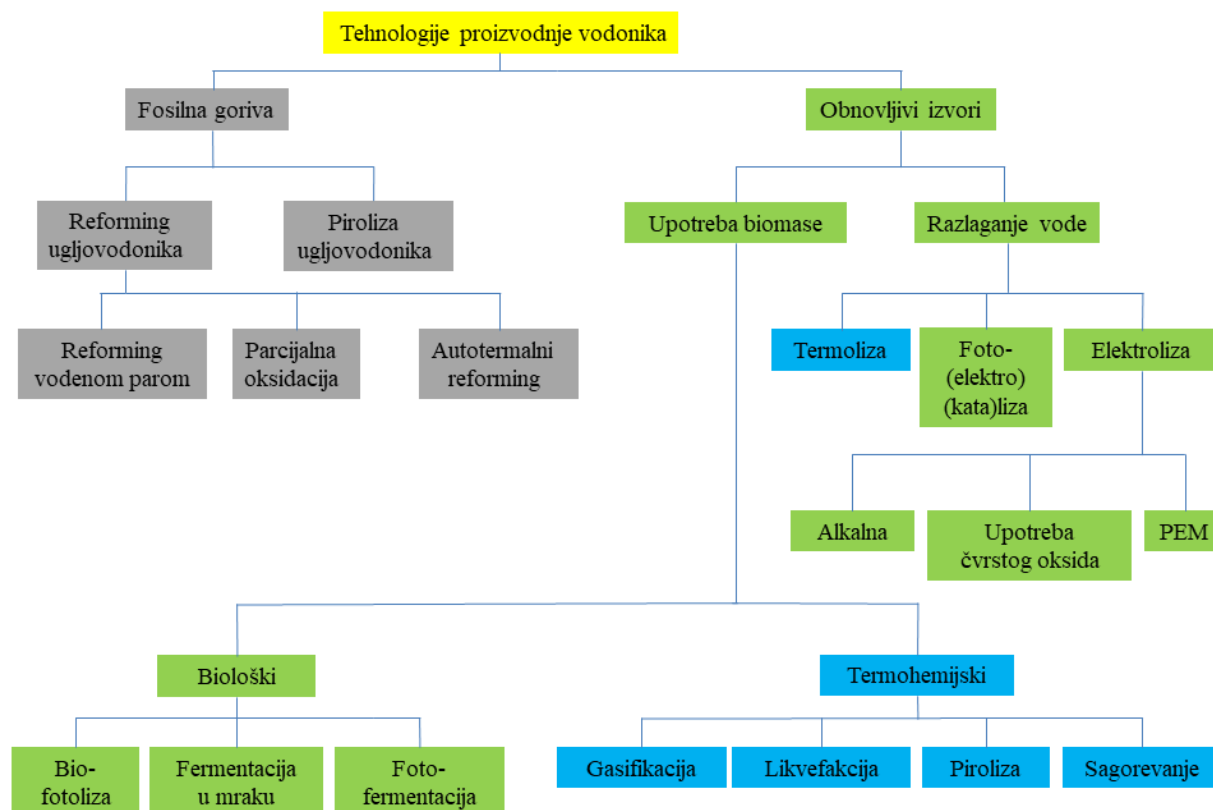
Prednosti vodonika uključuju: (i) visoku efikasnost konverzije energije dobijene razlaganjem vode uz nultu emisiju CO₂, (ii) sinteze različitih goriva, poput sintetičkih goriva i amonijaka, kroz različite hemijske reakcije, (iii) korišćenje postojeće infrastrukture za transport na velike udaljenosti, (iv) visok stepen energetske vrednosti LCV u poređenju sa tradicionalnim fosilnim gorivima, što pruža rešenja za „zelenu” energiju u energetskom sektoru putem obnovljivih izvora energije, i potencijalno smanjenje problema zagađenja životne sredine [36].

Tehnologije proizvodnje vodonika mogu se podeliti prema vrsti procesa (termohemijska, elektrohemijska, biološka i fotokatalitička proizvodnja) koji se primenjuje i prema vrsti resursa (**fosilni** ili **obnovljivi** izvori) koji se koristi za stvaranje gasa vodonika [39]. Slika 3 ilustrativno prikazuje pregled različitih tehnologija proizvodnje vodonika. **Termohemijske** tehnologije proizvodnje vodonika uključuju reakcije na visokim temperaturama sa sirovinama za proizvodnju

vodonika [40]. Tehnologije **elektrohemijske** proizvodnje vodonika uključuju upotrebu električne energije za pokretanje reakcija koje proizvode vodonik [41]. Tehnologije **biološke** proizvodnje vodonika koriste mikroorganizme ili enzime za proizvodnju vodonika kroz biološke procese [42]. Tehnologije **fotokatalitičke** proizvodnje vodonika uključuju upotrebu fotokatalizatora da bi se omogućilo razlaganje vode na vodonik i kiseonik nakon izlaganja sunčevoj svetlosti [43].

Posmatrano iz druge perspektive, tehnologije proizvodnje vodonika se klasifikuju u tri glavne kategorije prema bojama: siva, plava i zelena. Boja vodonika zavisi isključivo od vrste energije ili dodatne tehnologije korišćene u proizvodnji, a ne od procene njegove ekološke čistoće. Zbog načina proizvodnje, „**sivi vodonik**” se smatra zagađujućim, jer se dobija iz fosilnih goriva. „**Plavi vodonik**” koristi slične izvore, ali uključuje tehnologiju hvatanja i skladištenja ugljenika, što smanjuje emisije štetnih gasova. „**Zeleni vodonik**” predstavlja najčistiju varijantu jer se proizvodi isključivo korišćenjem obnovljivih izvora energije i stoga se smatra ekološki čistom energijom [44].

Međutim, ovo postavlja pitanje da li svi obnovljivi izvori energije imaju niže emisije štetnih gasova u poređenju sa plavom metodom proizvodnje vodonika. Trenutni model obeležavanja bojama ne može precizno odrediti koliko je vodonik čist (tj. sa niskim emisijama CO₂) jer ne uzima u obzir koliko je gasova sa „efektom staklene bašte” emitovano tokom procesa proizvodnje u podsistemima ili tokom radnog veka opreme koja se koristi. Pored toga, ovaj model boja identifikuje upotrebu obnovljive energije ili tehnologije hvatanja i skladištenja ugljenika (vrstu/izvor energije) umesto da proceni stvarnu čistoću proizvedenog vodonika [45].



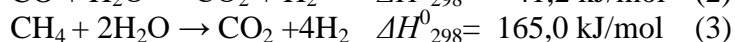
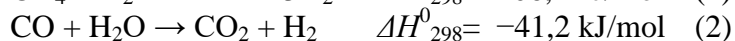
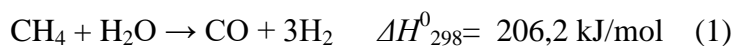
Slika 3. Tehnologije proizvodnje vodonika.

2.3.1. Proizvodnja vodonika iz fosilnih goriva

Trenutno se za proizvodnju vodonika iz fosilnih goriva koristi nekoliko tehnologija, među kojima dominantnu ulogu imaju reforming i piroliza ugljovodonika. Količine vodonika proizvedene ovim metodama zadovoljavaju stvarne potrebe za vodonikom [32, 39].

2.3.1.1. Reforming vodenom parom

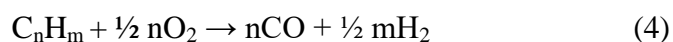
Reakcija reforming parom je reakcija smeše vodene pare i ugljovodonika na visokim temperaturama, iz koje nastaju vodonik, ugljenik(II)-oksid i ugljenik(IV)-oksid. Procesom reforminga vodenom parom vodonik se izdvaja iz prirodnog gasa, a ređe iz tečnog naftnog gasa i nafte. Najšire korišćeni proces reforminga ugljovodonika je parni reforming metana iz prirodnog gasa ili lakih ugljovodonika. U ovom procesu ugljenik(II)-oksid nastaje zajedno sa vodonikom što dovodi do formiranja sintetičkog gasa (jednačina 1), a zatim kroz reakciju promene faze voda-gas ugljenik(II)-oksid se pretvara u ugljenik(IV)-oksid i vodonik (jednačina 2) [32]. Ukupna reakcija reforminga pare metana može se predstaviti jednačinom 3.



Reakcija reforminga je endotermna i potrebna je velika količina toplote. Iz tog razloga, ove reakcije se obično sprovode na temperaturama između 800 °C i 1000 °C [46]. Nedostaci reforminga vodenom parom su formiranje koksa, pojava temperaturnih profila u sloju katalizatora i potreba za skupim materijalima za reformatore koji su otporni na visoke temperature (npr. visokolegirani nikel-hrom čelik) [47]. Kako bi se poboljšala proizvodnja vodonika i prevazišli ovi nedostaci, potrebni su katalizatori visokih performansi koji se obično proizvode na bazi nikla. Iako se plemeniti metali takođe koriste, oni su preskupi za komercijalnu primenu. Katalizatori se često baziraju na keramičkim oksidima ili oksidima stabilizovanim hidrauličnim cementom [32, 48].

2.3.1.2. Parcijalna oksidacija

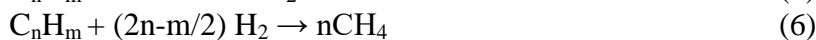
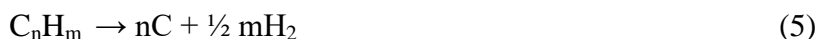
Parcijalna oksidacija je alternativni pristup reakcijama parnog reforminga. Ovaj proces može da koristi različite sirovine, uključujući metan, teški mazut i ugalj. Parcijalna oksidacija je posebno pogodna za dobijanje vodonika iz teškog lož-ulja i uglja. Parcijalna oksidacija je egzotermni proces koji se koristi za pretvaranje ugljovodoničnih goriva u mešavinu vodonika, ugljenik(II)-oksida i drugih delimično oksidovanih vrsta. Jedna od prednosti ovog procesa je što su reakcije sa kiseonikom veoma egzotermne, pa nije potreban spoljni izvor energije. Distribucija proizvoda parcijalne oksidacije zavisi od C/O odnosa i visokih temperatura reakcije (>1000 °C). Zbog toga se reakcije parcijalne oksidacije obično sprovode korišćenjem heterogenih katalizatora na nižim temperaturama [49]. Katalizatori na bazi prelaznih metala su pogodni za ovaj tip reakcije jer su jeftiniji od plemenitih metala i sposobni su da promene oksidaciona stanja i adsorbuju reaktante i intermedijere na površinu. Reakcija delimične oksidacije može biti predstavljena jednačinom 4:



Termodinamički, u ovom procesu, H₂ i CO su najzastupljeniji proizvodi iznad 550 °C. CO je prekursor koksa, koji se može ukloniti njegovom oksidacijom do CO₂ ili reakcijom promene faze voda-gas, čime se povećava proizvodnja H₂. Parcijalna oksidacija nudi nekoliko prednosti, kao što su jednostavno rukovanje, manja potrošnja energije i fleksibilna dostupnost sirovina. Međutim, izazovi u industrijskoj primeni su kratak vek trajanja jedinice usled visoke egzoternosti reakcije i deaktivacije katalizatora sinterovanjem [50].

2.3.1.3. Piroliza fosilnih ugljovodonika

Piroliza je proces termičkog razlaganja koji se odvija u odsustvu kiseonika, pretvarajući različite lake tečne ugljovodonike u elementarni ugljenik i vodonik, prema sledećim jednačinama (5, 6, 7):



Kada se termičko razlaganje odvija iz teških frakcija sa tačkom ključanja višom od 350 °C, proizvodnja vodonika se izvodi u dva koraka. Ova dva koraka su hidrogasifikacija (jednačina 6) i krekning metana (jednačina 7), jer teške frakcije sadrže velike količine sumpora i metala, koji bi se, u slučaju direktnog razlaganja, preneli u koks i učinili ga beskorisnim za dalju upotrebu [51]. Iako je količina proizvedenog vodonika manja u poređenju sa tehnologijama koje koriste lake ugljovodonične frakcije, ovaj proces omogućava istovremenu proizvodnju vrednih nusproizvoda, kao što su sumpor ili metali. Piroliza metana je široko opisana u literaturi jer ne proizvodi ugljenik(IV)-oksid, s obzirom da se sav ugljenik obnavlja u čvrstom obliku. Sa energetske tačke gledišta, entalpija reakcije za proizvodnju vodonika pirolizom metana (dekarbonizacija metana) iznosi 37 kJ/mol H₂, slična je entalpiji pare (41 kJ/mol H₂) ako se energija za isparavanje vode ne uzima u obzir [52]. U industrijskoj praksi, prirodni gas služi kao sirovina umesto čistog metana, i često sadrži dodatne komponente kao što su CO₂ i H₂O, koje se koriste u procesu proizvodnje vodonika. Ova jedinjenja takođe reaguju tokom procesa pirolize, što snažno utiče na selektivnost proizvoda i konverziju. Za ovaj proces se koriste različiti katalizatori, u opsegu od metalnih katalizatora do ugljeničnih katalizatora. Katalizatori na bazi nikla su u velikoj meri korišćeni zbog svoje aktivnosti i sposobnosti da proizvode filamentni ugljenik na umerenim temperaturama, dok su aktivni ugalj i čađ korišćeni kao ugljenični katalizatori [53].

2.3.1.4. Gasifikacija uglja

Gasifikacija uglja se definiše kao proces termohemijske konverzije u kojem se ugalj pretvara u gasovite proizvode, uključujući vodonik i ugljenik(II)-oksid. Ovaj proces je alternativa sagorevanju uglja kako bi se smanjile štetne emisije i povećala gustina energije goriva. U praksi, ugalj se pretvara u sintetički gas u prisustvu vodene pare i kiseonika, ili vazduha pri visokim temperaturama i pritiscima. Osim glavne reakcije, mogu postojati i sekundarne reakcije u kojima ugalj ne reaguje sa kiseonikom ili parom, već sa drugim produktima reakcije, kao što je ugljenik(IV)-oksid, kroz Boduarovu (engl. *Boudouard*) reakciju, stvarajući dodatni ugljenik(II)-oksid [54]. Glavni problem povezan sa proizvodnjom vodonika gasifikacijom uglja umesto drugih tehnologija je povezan sa većom emisijom CO₂ zbog visokog sadržaja ugljenika. Zbog toga se razvijaju tehnologije koje kombinuju gasifikaciju uglja sa metodama za hvatanje CO₂, kako bi se unapredila efikasnost i smanjila emisija štetnih gasova. Iz ekonomske perspektive, gasifikacija uglja u poređenju s drugim tehnologijama koje koriste fosilna goriva, odlikuje se nižim troškovima sirovina, ali zahteva veće kapitalne troškove po postrojenju [36, 53].

2.3.2. Proizvodnja vodonika iz obnovljivih izvora

Iako se danas dominantna količina vodonika proizvodi iz ugljovodonika, obnovljivi resursi poput vode i biomase, privukli su pažnju za proizvodnju „zelenog” vodonika. Proizvodnja vodonika iz sirovina sa niskim sadržajem ugljenika može značajno smanjiti emisije CO₂ [55].

2.3.2.1. *Proizvodnja vodonika iz vode*

Voda, kao najrasprostranjeniji izvor za proizvodnju vodonika, može se koristiti u reakcijama izdvajanja vodonika i kiseonika uz dovoljno energije, bez emitovanja štetnih gasova. Razlaganje vode se može postići korišćenjem različitih izvora energije, kao što su električna energija (elektroliza), toplotna energija (termoliza), fotonska energija (fotoelektroliza i fotokataliza) i korišćenjem mikroorganizama (biofotoliza) [36].

Elektroliza je jedan od najjednostavnijih načina za proizvodnju vodonika iz vode. Može se predstaviti kao konverzija električne energije u hemijsku energiju pri čemu se na anodi izdvaja kiseonik a na katodi vodonik (jednačine 8, 9, 10) [56].



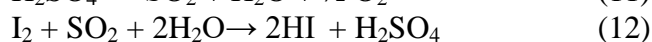
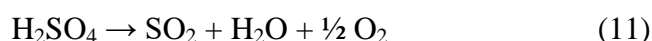
Dostupne su različite tehnologije za elektrolizu vode, uključujući alkalnu elektrolizu, elektrolizu sa proton-izmenjivačkom membranom (PEM) i elektrolizu čvrstog oksida. Alkalna elektroliza vode zahteva separator gasa da bi se sprečilo mešanje gasnih proizvoda i koristi koncentrovanu bazu kao elektrolit i elektrode na bazi neplemenitih metala (npr. nikel) [57]. PEM elektroliza koristi čvrsti polimer kao elektrolit i plemenite metale kao elektrokatalizatore, poput platine ili iridijum(IV)-oksida [57]. Radna temperatura varira od 50 do 80 °C, a radni pritisci se mogu podešavati do 3 MPa za oba procesa. Nasuprot tome, elektroliza korišćenjem čvrstog oksida se odvija pri visokim temperaturama (700–900 °C), što povećava potrebe za energijom i toplotom. Alkalna i PEM elektroliza predstavljaju perspektivne tehnologije za primenu u velikim razmerama, zahvaljujući nižim investicionim troškovima i dužem životnom veku radnih jedinica. Smatra se da će elektroliza vode doprineti povećanju proizvodnje vodonika visoke čistoće (99,9 %) uz nultu emisiju CO₂, omogućavajući proizvodnju vodonika na licu mesta bez transporta. Međutim, cena H₂ proizvedenog elektrolizom i dalje je znatno veća nego ona proizvedena upotrebom fosilnih goriva [53].

Fotoelektroliza je proces razdvajanja vode koji je sličan elektrolizi, ali integriše ovaj proces sa apsorpcijom sunčeve energije u jedinstveni sistem. Fotoelektroliza koristi solarnu energiju za pokretanje elektrolize vode dok električna energija prolazi kroz elektrode na kojima se odvijaju reakcije izdvajanja vodonika i kiseonika. Fotoelektroliza vode može se postići apsorpcijom fotona sa energijama većim od energetskog procepa poluprovodničkih fotoelektroda, stvarajući šupljine i elektrone u fotoelektrohemijskim ćelijama [58]. Fotogenerisani elektroni i šupljine se zatim razdvajaju pomoću električnog polja koje prolazi kroz elektrolit. Performanse ovog sistema zavise od vrste materijala koji apsorbuje fotone, svojstava površine materijala, kristalne strukture materijala, otpornosti na koroziju i reaktivnosti materijala [58, 59].

Fotokataliza podrazumeva razlaganje vode na vodonik i kiseonik pomoću fotokatalizatora koji se aktivira pod uticajem svetlosti [7]. Izbor fotokatalizatora je presudan, jer on određuje efikasnost fotokatalitičkog procesa. Najčešće korišćeni fotokatalizatori su TiO₂, ZrO₂ i drugi metalni oksidi ili sulfidi [60]. Materijal fotokatalizatora treba da ima odgovarajuću širinu energetskog procepa, pozicije ivice provodne i valentne zone, visoku stabilnost i nisku toksičnost. Energija apsorbovanih fotona mora biti veća od energetskog procepa fotokatalizatora. Nakon apsorpcije fotona, dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne zone u provodnu zonu, ostavljajući šupljine u valentnoj zoni. Elektroni u provodnoj zoni i šupljine u valentnoj zoni su izuzetno reaktivni i učestvuju u površinskim reakcijama. Uspešno razdvajanje nosioca naelektrisanja, kao i sprečavanje rekombinacije elektrona i šupljina, su bitni koraci koji utiču na efikasnost razlaganja vode [7, 60]. Detaljniji opis fotokatalitičkog procesa razlaganja vode je dat u poglavlju 2.5.

Termoliza je proces razlaganja vode na vodonik i kiseonik, bez prisustva katalizatora, zagrevanjem na temperaturama iznad 2500 °C i predstavlja energetski zahtevan proces koji nije lako ostvariv u industrijskim uslovima. Proces termolize je reverzibilan, što predstavlja izazov u

odvajanju proizvedenog vodonika i kiseonika, jer njihova rekombinacija može dovesti do eksplozivne reakcije. Drugi izazov je dostupnost materijala koji mogu izdržati visoke temperature [61]. Zbog navedenih ograničenja termolize, u praksi se primenjuju **termohemijski ciklusi razlaganja vode**, koji funkcionišu kroz više uzastopnih hemijskih reakcija pri nižim temperaturama (obično ispod 1000 °C). Ovi ciklusi omogućavaju da se vodonik i kiseonik proizvode u odvojenim fazama, čime se sprečava njihova rekombinacija i smanjuje potreba za zahtevnim visokotemperaturnim postupcima odvajanja gasova. Termohemijski ciklusi razlaganja vode predstavljaju perspektivnu tehnologiju za proizvodnju vodonika pomoću nuklearne energije. U ovom procesu jedini izvor energije potreban za pokretanje reakcije razlaganja vode je toplota oslobođena iz nuklearnih reaktora [59]. Kako se svi hemijski reagensi korišćeni u procesu mogu reciklirati, jedini potrošni resurs je voda, dok su proizvodi isključivo H₂ i O₂. Postoji više termohemijskih ciklusa koji se istražuju u procesima razlaganje vode, među kojima se ciklus sumpor-jod (SI) smatra najbližim komercijalnoj primeni i predstavljen je sledećim jednačinama (11, 12, 13):



2.3.2.2. Proizvodnja vodonika iz biomase

Biomasa je obnovljivi izvor primarne energije dobijen iz biljaka i životinjskih materijala, kao što su šumski ostaci, usevi, biološki komunalni otpad, mikroalge ili nusproizvodi životinjskog porekla, koji se smatraju potencijalnim resursima za dobijanje goriva i hemijskih sirovina. Proizvodnja vodonika je tehnički i ekonomski izvodljiva iz biomase i zaostalog otpada, s obzirom na postojeću tehnologiju i ekonomske uslove u mnogim razvijenim zemljama. Zbog sve veće pažnje posvećene održivom razvoju i smanjenju otpada, proizvodnja vodonika kroz biološke procese značajno je porasla poslednjih godina. Smatra se da će biomasa pokrivati potražnju za energijom za više od 25 % do 2050. godine [55].

Postoje dva glavna procesa za pretvaranje biomase u vodonik, biološki i termohemijski [36]. Tokom **biološkog procesa proizvodnje vodonika** koristi se mikroorganizmi koji razgrađuju biomasu pri čemu vodonik nastaje kao nusproizvod i to kroz sledeće načine: (i) fotobiološkim procesom (fotofermentacijom) alge i cijanobakterije koriste sunčevu svetlost za fotosintezu pri čemu razgrađuju organske molekule prisutne u biomasi, i na taj način omogućavaju proizvodnju vodonika iz širokog spektra supstrata; (ii) tamnim fermentativnim procesom anaerobne bakterije razgrađuju supstrate bogate ugljenim hidratima bez prisustva svetlosti, pa stoga vodonik se može proizvoditi u bilo koje vreme; (iii) biokatalitičkim procesom enzimi poput nitrogenaze i hidrogenaze omogućavaju konverziju određenih jedinjenja u vodonik tokom biohemijskih reakcija [36, 62, 63].

Termohemijski procesi za dobijanje vodonika iz biomase predstavljaju efikasnu metodu koja po načinu rada podseća na proizvodnju vodonika iz fosilnih goriva. Ove tehnologije obuhvataju postupke kao što su gasifikacija, piroliza i hidrotermalna likvefakcija.

Termohemijska konverzija osušene biomase funkcioniše slično kao konverzija fosilnih goriva putem gasifikacije i pirolize. U oba procesa nastaju gasovi, CO i CH₄, koji se mogu dalje obraditi radi povećanja proizvodnje vodonika kroz reforming vodenom parom i reakcije izmene vode i gasa [64]. Piroliza osušene biomase izvodi se na temperaturama od 300 °C do 1000 °C, proizvodeći bio-ugalj, bio-ulje i gasove koji se ne mogu kondenzovati, poput vodonika, metana i ugljenik(II)-oksida. Prinosi proizvoda zavise od radnih uslova: niže temperature (ispod 450 °C) favorizuju stvaranje bio-uglja, dok se bio-ulje prvenstveno formira na temperaturama između 450 °C i 800 °C [36]. Tokom termohemijske konverzije vlažne biomase, vodonik se dobija kombinovanjem hidrotermalne likvefakcije sa reformingom vodenom parom.

2.4. Kataliza i fotokataliza

Termin kataliza, koji je predložio Berzelijus (engl. *Jöns Jacob Berzelius*) 1835. godine, potiče od grčkih reči „kata”, što znači dole, i „lyein”, što znači opustiti ili rastvoriti [65]. Kataliza je proces u kojem se brzina hemijske reakcije povećava uz pomoć supstance koja se naziva katalizator. Katalizatori su supstance koje se ne troše u toku reakcije i mogu se koristiti u više ciklusa. Oni omogućavaju reakcijama da teku brže ili pod blažim uslovima (niža temperatura i pritisak) nego što bi to bilo moguće bez njih. Katalizatori deluju tako što smanjuju energiju aktivacije reakcije, što omogućava reaktantima da se efikasnije konvertuju u proizvode. Katalizatori mogu biti heterogeni (u drugačijoj fazi od reaktanata, npr. čvrsti katalizatori u tečnoj ili gasnoj reakciji) ili homogeni (u istoj fazi kao reaktanti). Katalizator može ubrzavati reakciju u okviru termodinamičkih ograničenja tj. reakcija odigrava se samo u domenu kinetike [66, 67].

Najvažnija svojstva katalizatora koja definišu njegovu efikasnost su: aktivnost, selektivnost, prinos, stabilnost, radni vek, morfologija i teksturalna svojstva [66]. **Aktivnost** katalizatora se odnosi na sposobnost katalizatora da ubrza hemijsku reakciju [68]. Visoko aktivni katalizatori mogu značajno povećati brzinu reakcije, čak i pri niskim temperaturama ili niskim koncentracijama reaktanata [68]. **Selektivnost** katalizatora se odnosi na sposobnost katalizatora da usmeri reakciju prema željenom proizvodu, minimizirajući formiranje neželjenih nusproizvoda. Selektivnost katalizatora je ključna za ekonomičnost i ekološku prihvatljivost industrijskih procesa [68]. **Teksturalna svojstva** katalizatora, kao što su specifična površina, veličina i raspodela pora, direktno utiču na dostupnost aktivnih mesta i transport reaktanata unutar katalizatora što doprinosi ukupnoj aktivnosti i stabilnosti katalizatora. Veća **specifična površina** katalizatora omogućava veći broj aktivnih mesta, čime se potencijalno povećava aktivnost katalizatora [69]. **Poroznost i veličina pora** utiču na difuziju reaktanata i proizvoda unutar katalizatora. Katalizatori sa optimalnom veličinom pora omogućavaju efikasniji transport molekula do aktivnih mesta. Hijerarhija pora obuhvata mikropore, mezopore i makropore, klasifikovane prema veličini. Mikropore (ispod 2 nm) povećavaju specifičnu površinu za adsorpciju, mezopore (2–50 nm) omogućavaju lakši transport reaktanata, dok makropore (preko 50 nm) obezbeđuju brz protok i smanjuju difuzioni otpor reaktanata [69]. Raspodela pora, može značajno poboljšati efikasnost katalitičkih materijala tako što optimizuje brzinu difuzije i smanjuje mogućnost zapušavanja pora. **Stabilnost** katalizatora se odnosi na njegovu sposobnost da zadrži aktivnost i selektivnost tokom vremena, odnosno tokom dužeg perioda upotrebe. **Radni vek** katalizatora, odnosno period tokom kojeg katalizator zadržava svoju aktivnost i selektivnost, zavisi od nekoliko faktora. Ovi faktori uključuju hemijska i fizička svojstva katalizatora, uslove reakcije, kao i prirodu reaktanata i proizvoda. **Deaktivacija** katalizatora predstavlja gubitak ili smanjenje aktivnosti, selektivnosti ili stabilnosti tokom vremena, što može značajno skratiti njegov radni vek [70, 71]. Postoje različiti uzroci deaktivacije: (i) trovanje katalizatora - prisustvo nečistoća koje hemijski blokiraju aktivna mesta katalizatora i onemogućavaju njihovu dalju reakciju, (ii) sinterovanje - termička stabilnost katalizatora može biti narušena na visokim temperaturama, uzrokujući agregaciju i smanjenje specifične površine, (iii) koksovanje - depozicija ugljeničnih naslaga na površini katalizatora može blokirati aktivna mesta, (iv) promene u kristalnoj strukturi (defekti) - termički uslovi ili hemijsko okruženje mogu izazvati promene u kristalnoj strukturi katalizatora, što može uticati na njegovu aktivnost i selektivnost. **Defekti** u strukturi katalizatora mogu značajno (pozitivno ili negativno) uticati na njegovu aktivnost i selektivnost: prisustvo defekata može olakšati adsorpciju reaktanata ili olakšati oslobađanje proizvoda, čime se povećava brzina reakcije, s druge strane preveliki broj defekata ili neodgovarajući tipovi defekata mogu destabilizovati strukturu katalizatora i dovesti do njegove brze deaktivacije. Defekti mogu biti: **površinski** – koji se nalaze na samoj površini materijala, poput praznina ili pojava međuprostornih atoma, mogu formirati nova aktivna mesta i na taj način da utiču na katalitičku aktivnost; **elektronski** - prisutnost dodatnih elektrona ili šupljina može promeniti elektronska svojstva katalizatora, utičući na njegovu sposobnost da donira ili prihvata elektrone tokom reakcije; ili **zapreminski** koji se javljaju kroz celu zapreminu materijala, uključujući šupljine, klastere stranih atoma, kao i veće praznine koje mogu biti posledica kristalnih deformacija,

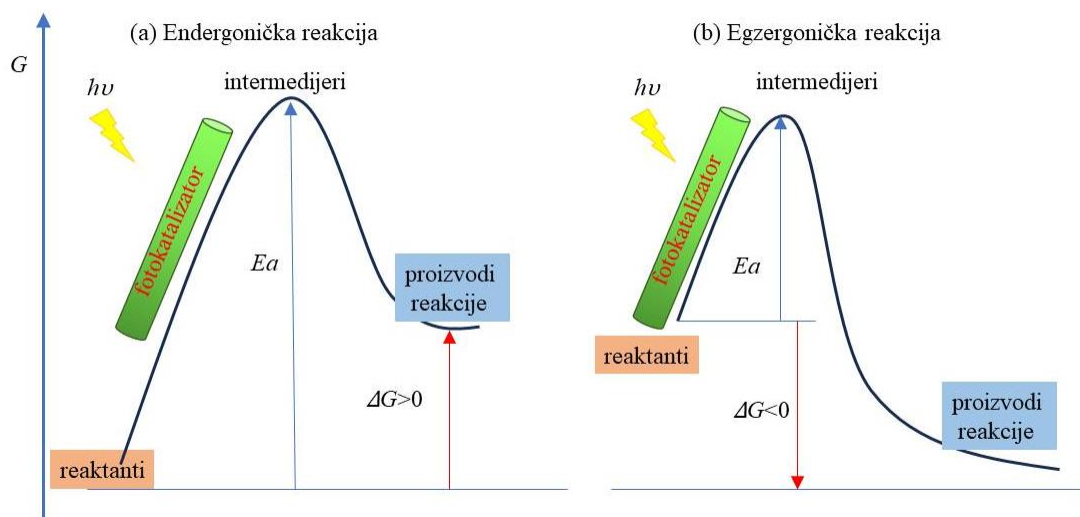
i mogu doprineti formiranju novih aktivnih mesta za katalitičke procese [72, 73, 74]. **Morfologija** katalizatora utiče na njegovu aktivnost – čestice manjih dimenzija karakteriše veća specifična površina, što povećava broj aktivnih mesta. Specifični oblici nanostruktura (npr. nanocevi, nanovlakna) mogu imati jedinstvene elektronske i hemijske karakteristike koje poboljšavaju katalitičku efikasnost zbog kvantnih efekata i povećane površinske energije [21].

Fotokataliza je inspirisana prirodnom fotosintezom, koja se temelji na sposobnosti pokretanja hemijskih reakcija pomoću sunčeve energije. Koncept fotokatalize datira još iz 1839. godine, zahvaljujući Edmondu Bekereleu (engl. *Edmond Becquerel*) [6, 75]. Međutim, istraživanja na ovu temu su naglo privukla pažnju krajem 1960-ih godina, zahvaljujući istraživanjima Bodija [76] Honde i Fudžišime (engl. *Boddy, Honda, Fujishima*) [77]. Izuzetan uticaj fotokatalize postao je očigledan nakon otkrića Honde i Fudžišime 1972. godine, kada su demonstrirali fotoelektrohemijsko razlaganje vode na vodonik i kiseonik pomoću poluprovodničke elektrode pod UV zračenjem [77]. Fotokatalitičko razlaganje vode intenzivno se proučava poslednjih godina, sa ciljem proizvodnje „zelenog” vodonika. Ovaj proces koristi sunčevu energiju, poluprovodnički materijal i eventualno žrtvene agense (organska jedinjenja koji imaju svojstva elektron donora i efikasno zarobljavaju šupljine) i predstavlja perspektivan metod koji omogućava proizvodnju vodonika iz obnovljivih izvora energije [72, 78].

Fotokatalitičke reakcije mogu se odvijati putem homogene i heterogene katalize. Homogena fotokataliza se definiše kao proces gde su reaktanti i fotokatalizator u istoj agregatnoj fazi [72]. Ova vrsta katalize se često koristi za razgradnju zagađujućih supstanci iz otpadnih voda. Najefikasnija oksidacija organskih zagađujućih supstanci postiže se stvaranjem snažnih oksidacionih reagensa, poput •OH ili drugih radikala [72]. Heterogena fotokataliza, s druge strane, uključuje prisustvo fotokatalizatora u različitoj agregatnoj fazi od reaktanata [72]. Površina fotokatalizatora omogućava pokretanje oksidaciono-redukcionih procesa pod uticajem svetlosti, što podstiče fotohemijske reakcije. Ovo omogućava foto-konverziju širokog spektra hemijskih supstanci, kako u vodenim rastvorima tako i u gasnoj fazi. Pored toga, ova tehnologija postaje sve važnija u fotokatalitičkom tretmanu vode i vazduha, kao i u metodama proizvodnje energije iz obnovljivih izvora [72].

U literaturi se koristi koncept fotokatalize za dva izrazito različita procesa koje je potrebno detaljno razjasniti. Kada materijal koristi energiju svetlosti da pokrene termodinamički nepovoljne reakcije (endergoničke, nespontane reakcije koje zahtevaju unos energije sa pozitivnom promenom Gibsove (engl. *Gibbs*) slobodne energije, $\Delta G > 0$, slika 4a), proces treba posmatrati kao fotosintezu prema strogoj definiciji [6, 79]. Materijal koji se koristi u takvoj situaciji može se smatrati „fotokatalizatorom” samo ako se foton smatra reaktantom. Poznate hemijske transformacije koje pripadaju ovoj kategoriji su razlaganje vode i redukcija CO₂. Nasuprot tome, materijal može da koristi svetlost da bi inicirao termodinamički povoljne reakcije (egzergoničke, spontane reakcije koje ne zahtevaju unos energije sa negativnom promenom Gibsove slobodne energije $\Delta G < 0$, slika 4b). Pošto materijal ne menja termodinamiku reakcije, već samo menja kinetiku uspostavljanjem novih reakcionih puteva kroz apsorpciju svetlosne energije, materijal bi odgovarao strogoj definiciji fotokatalizatora. Primeri u ovoj kategoriji uključuju oksidacija fenola u hidrohinon ($\Delta G^\circ = -167,96 \text{ kJ/mol}$) ili potpuna oksidacija do CO₂ i H₂O ($\Delta G^\circ = -3027,36 \text{ kJ/mol}$) [6].

Bez obzira na jasne termodinamičke razlike, sa stanovišta materijala, razmatranja svojstava fotokatalizatora kao što su apsorpcija svetlosti, razdvajanje nosioca naelektrisanja i prenos nosioca naelektrisanja su zajednička za obe kategorije reakcija. Prema tome usvojena je široka definicija fotokatalizatora od strane IUPAC-a kao: „Katalizator koji može da pokrene, nakon apsorpcije svetlosti, hemijske transformacije reaktanata. Pobuđeno stanje fotokatalizatora više puta stupa u interakciju sa reaktantima formirajući međuprodukte reakcije i regeneriše se nakon svakog ciklusa takvih interakcija” [80].



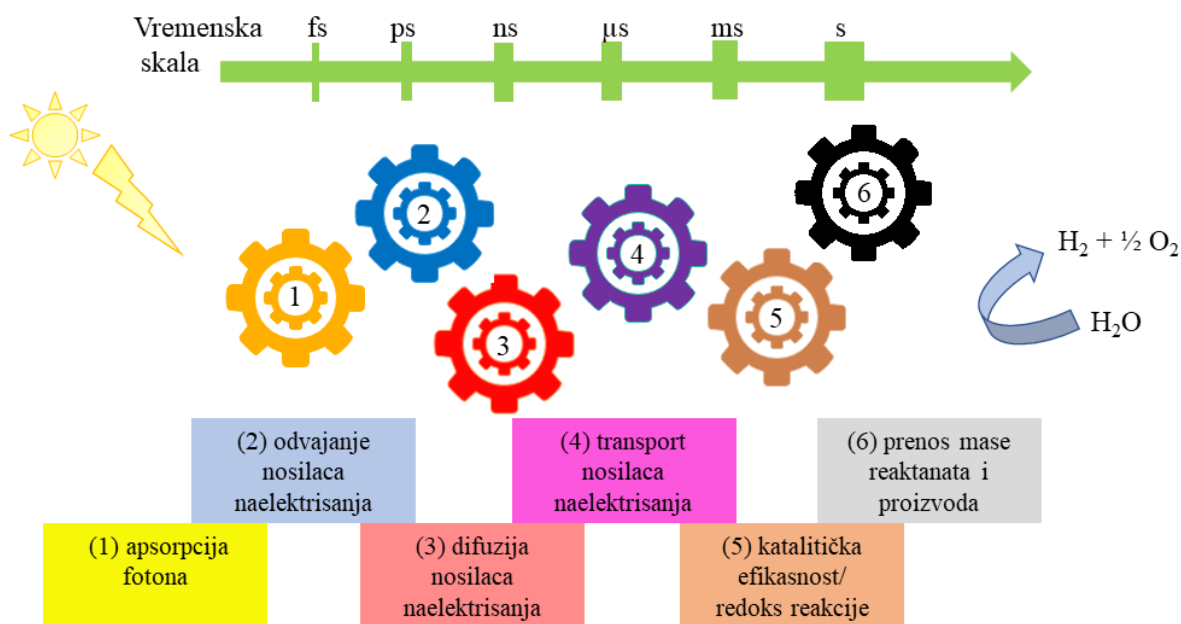
Slika 4. Fotokataliza tokom (a) endergoničke, nespontane reakcije i (b) egzergoničke, spontane reakcije.

2.5. Fotokatalitičko razlaganje vode

2.5.1. Opšti principi

Fotokatalitičko razlaganje vode uključuje složen niz foto-fizičkih i elektrokatalitičkih procesa. Procesi uključeni u fotokatalitičke reakcije podijeljeni su na sledećih šest koraka posmatrajući vremensku skalu: (1) apsorpcija fotona, (2) razdvajanje ekscitona¹/nosioca naelektrisanja, (3) difuzija nosilaca naelektrisanja, (4) transport nosilaca naelektrisanja, (5) katalitička efikasnost/redoks reakcije, (6) prenos mase reaktanata i proizvoda. Difuzija i transport nosilaca naelektrisanja mogu se desiti istovremeno i koherentno, ali su ovde predstavljeni kao razdvojeni procesi radi jednostavnosti. Slika 5 prikazuje koncept sa šest zupčanika, koji predstavlja proces fotokatalitičkog razlaganja vode koji se sekvencijalno odvija na različitim vremenskim skalama. Apсорpcija fotona pokreće neravnotežne foto-fizičke i foto-hemijske procese. Apсорpcijom fotona nastaju nosioci naelektrisanja, odnosno pri pobuđivanju elektrona iz valentne zone (VB) u provodnu zonu (CB), pri čemu ostaju upražnjena mesta tzv. šupljine u valentnoj zoni. Verovatnoća da nosioci naelektrisanja zauzimaju takva stanja pretežno su određena elektronskom strukturom poluprovodnika. Ovaj femto-sekundni proces (1) je praćen relaksacijom elektrona do dna CB i šupljina do vrha VB. Sledeće, nosioci naelektrisanja (elektron/šupljina) se generalno razdvajaju (2) nakon prevazilaženja energije vezivanja ekscitona koja je uslovljena elektronskom strukturom poluprovodnika. U tom procesu, elektron i šupljina se zatim kreću nezavisno, zahvaljujući njihovim efektivnim masama. Kombinacija difuzije i transporta nosilaca naelektrisanja efikasno koristi uvedene razlike potencijala (3, 4) kako bi se dogodio uspešan prenos nosioca naelektrisanja obično u mikrosekundama na površini katalizatora. Katalitički aktivne vrste, bez obzira na to da li su naelektrisane pozitivno ili negativno, pokreću elektrokatalitičke redoks reakcije na vremenskoj skali koja obično traje duže od mikrosekunde. Potrebno je istaći da svojstva poluprovodnika/fotokatalizatora (5) poput elektrokatalitičke aktivnosti (redoks potencijala elektrohemijских reakcija) utiču na reakciju razlaganja vode, kao i na difuziju jona (6) [79].

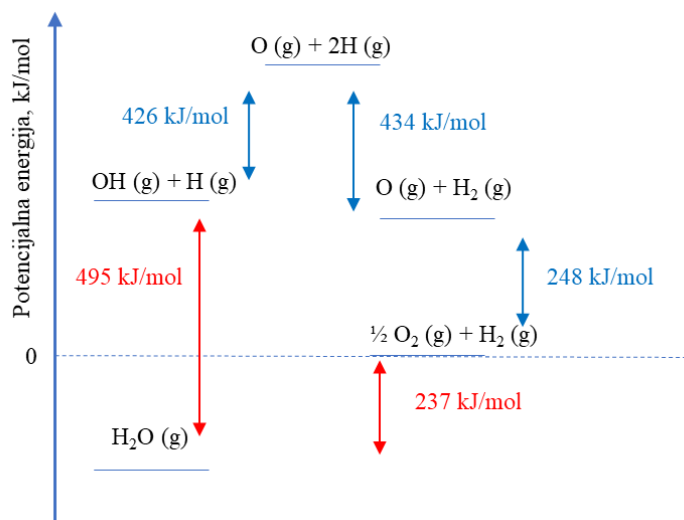
¹ Eksciton je kvazičestica neutralnog naelektrisanja, gde su elektron i šupljina međusobno povezani elektrostatičkim Kulonovim silama. On nastaje kada materijal apsorbuje foton čija je energija veća od energetske procepa materijala. Ovaj proces uzrokuje prelazak elektrona iz valentne zone u provodnu zonu, pri čemu ostaje pozitivno naelektrisana šupljina. Eksciton se može razdvojiti u slobodne elektrone i šupljine pod uticajem električnog polja, toplote ili drugih spoljašnjih faktora.



Slika 5. Vremenski intervali na kojim se odvijaju različiti procesi fotokatalitičke reakcije.

2.5.2. Termodinamički izazovi reakcije fotokatalitičkog razlaganja vode

Reakcija fotokatalitičkog razlaganja vode termodinamički je izvodljiva kada se potencijali za redukciju protona (H^+) i oksidaciju vode nalaze u opsegu energetske procepa fotokatalizatora. Drugim rečima, dno provodne zone fotokatalizatora mora biti pozicionirano iznad potencijala redukcije protona i vrh valentne zone fotokatalizatora mora biti pozicioniran iznad potencijala oksidacije vode. Potencijal za redukciju H^+ u vodonik je 0 V u odnosu na SHE (jednačina 14), dok je potencijal oksidacije vode u kiseonik 1,23 V u odnosu na SHE (jednačina 15) pri pH vrednosti 0. Fotokatalitičko razlaganje vode je termodinamički izazovan proces zbog visoke stabilnosti molekula H_2O koja sadrži jake O–H veze, za čije raskidanje je potrebna energija od 495 kJ/mol (slika 6). Upravo ova termodinamička barijera otežava razlaganje vode, pa je upotreba fotokatalizatora neophodna. Entalpija razlaganja vode u gasnoj fazi iznosi 237 kJ/mol (jednačina 16), što znači da se radi o endotermnoj reakciji koja se neće odvijati bez uložene energije. Nasuprot tome, povratna reakcija između H_2 i O_2 je egzotermna (slika 6) i termodinamički favorizovana od razlaganja vode [81].



Slika 6. Energetski dijagram razlaganja vode [82].



Kada fotokatalizator apsorbuje svetlost čija je energija jednaka ili veća od energetskog procepa poluprovodnika, elektroni iz valentne zone prelaze u provodnu zonu, ostavljajući šupljine u valentnoj zoni. Ovi fotogenerisani elektroni i šupljine potom učestvuju u oksidacionim i redukcionim reakcijama. Da bi se pokrenula reakcija fotokatalitičkog razlaganja vode, energija provodne zone mora biti negativnija od redukcionog potencijala $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ (0 V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu, SHE), dok valentna zona mora biti pozitivnija od oksidacionog potencijala $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ (1,23 V u odnosu na SHE pri pH = 0). Za fotokatalitičko razlaganje vode potrebna je energija fotona od najmanje 1,23 eV, što odgovara talasnoj dužini od 1000 nm. Međutim, zbog gubitka energije, rekombinacije elektrona i šupljina, kao i termodinamičkih ograničenja, stvarni napon potreban za razlaganje vode je veći i iznosi oko 1,8 eV. Poluprovodnici sa manjim energetskim procepom često zahtevaju dodatni nadnapon ili spoljašnje redoks reagense za pokretanje reakcije, a uz to su hemijski i fotohemijski nestabilni. Prema tome poluprovodnici sa većim energetskim procepom se često koriste u praksi. Pored toga, zbog termodinamičkih gubitaka koji u proseku iznose 0,4 eV, kao i kinetičkih nadnapona koji su potrebni za relativno brzo pokretanje reakcije redukcije protona i oksidacije vode, E_g fotokatalizatora treba da bude u rasponu od 1,5 do 2,5 eV. Do sada najmanji energetski procep za fotokatalitičko razlaganje vode postignut je korišćenjem indijum tantalata i iznosi 2,3 eV [83].

2.5.3. Kinetički izazovi reakcije fotokatalitičkog razlaganja vode

Kako bi se fotokatalitička reakcija razlaganja vode uspešno ostvarila pored termodinamičkih izazova, potrebno je zadovoljiti sledeće kinetičke kriterijume: efikasno razdvajanje, transport i životni vek nosilaca naelektrisanja, brze redoks reakcije i smanjivanje rekombinacije.

U fotokatalizi, nastajanje, razdvajanje i prenos fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja spadaju u foto-fizičke procese, koji obično traju nekoliko femtosekundi do nanosekundi. Nasuprot tome, elektrokatalitički procesi, tj. površinske redoks reakcije, zahtevaju znatno duže vreme (duže od mikrosekunde) i često predstavljaju korak koji određuje brzinu reakcije. Konkretno, ograničavajući koraci u fotokatalitičkom razlaganju vode su površinske reakcije, uključujući reakciju proizvodnje vodonika putem redukcije protona i reakciju proizvodnje kiseonika putem oksidacije vode. Ove površinske reakcije su multielektronski procesi. Međutim, reakcija proizvodnje kiseonika je često mnogo sporiji proces od reakcije proizvodnje vodonika zbog nekoliko faktora: (1) Efektivna masa šupljine je mnogo veća od mase elektrona, što čini prenos šupljine znatno sporijim od prenosa elektrona [84]. (2) Reakcija proizvodnje kiseonika zahteva učešće četiri šupljine, što dovodi do većeg nadnapona i sporije kinetike reakcije u poređenju sa reakcijom proizvodnje vodonika. Na primer, apsorpciona spektroskopija u realnom vremenu (engl. *time-resolved absorption spectroscopy*) pokazuje da reakcija proizvodnje vodonika korišćenjem TiO_2 traje manje od jedne mikrosekunde, dok reakcija proizvodnje kiseonika traje nekoliko sekundi [85]. (3) Difuzija O_2 je mnogo sporija od H_2 , zbog razlike u njihovim masama, što otežava desorpciju O_2 sa površine fotokatalizatora. (4) Najčešće površina fotokatalizatora ima visok afinitet za kiseonik, ali nizak afinitet za vodonik, što dodatno otežava desorpciju molekula kiseonika sa površine fotokatalizatora [81].

Pored svih navedenih svojstava fotokatalizatora koje su neophodni, uslovi u kojima se odvija reakcija razlaganja vode imaju značajnu ulogu u efikasnosti proizvodnje H_2 . Konkretno, tri preduslova su neophodna za efikasnu reakciju izdvajanja H_2 : (i) uklanjanje kiseonika, (ii) upotreba ko-katalizatora i (iii) upotreba žrtvenih agenasa.

(i) Kiseonik rastvoren u vodi može biti redukovano fotogenerisanim elektronima, pri čemu se stvaraju superoksidni radikali ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Potencijal za ovu reakciju iznosi $-0,33 \text{ V}$ u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu SHE. Superoksidni radikali prolaze kroz niz sporednih reakcija

koje se takmiče sa reakcijom proizvodnje vodonika, koja takođe zahteva prisustvo elektrona [81]. Efikasno uklanjanje kiseonika može značajno smanjiti ove sporedne reakcije, što dovodi do poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti. Važno je napomenuti da potpuno uklanjanje rastvorenog kiseonika može biti izazovno, ali propuštanje inertnog gasa (poput azota ili argona) kroz vodu predstavlja efikasnu metodu.

(ii) Fotokatalizatori bez prisustva ko-katalizatora često pokazuju vrlo niske aktivnosti u reakciji proizvodnje vodonika. Uloga ko-katalizatora može se sagledati kroz četiri ključna aspekta: (1) ekstrakcija fotogenerisanih elektrona ili šupljina pri čemu se smanjuje broj rekombinacija nosioca naelektrisanja, (2) skladištenje nosilaca naelektrisanja što olakšava multi-elektronske reakcije, (3) obezbeđivanje aktivnih mesta za vezivanje i aktiviranje molekula reaktanata i (4) smanjenje nadnapona redoks reakcija pri čemu se povećava efikasnost reakcija [86]. Detaljniji pregled o ko-katalizatorima dat je u poglavlju 2.9.

(iii) Upotreba žrtvenih agenasa je jedan od najefikasnijih načina za podsticanje i poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. U tipičnom fotokatalitičkom procesu proizvodnje vodonika, fotogenerisani elektroni redukuju H^+ u H_2 , dok se šupljine troše u reakciji oksidacije. Uloga žrtvenih agenasa je da obezbedi lakši put za reakciju sa šupljinom, obično putem procesa sa jednim elektronom, zamenjujući tako četvoroelektronski proces reakcije proizvodnje kiseonika. Jednoelektronski procesi imaju mnogo niži nadnapon i veću brzinu reakcije od reakcije proizvodnje kiseonika. Pored toga, upotrebom žrtvenih agenasa može se izbeći stvaranje kiseonika i povratne reakcije, čime se obezbeđuju uslovi bez kiseonika tokom celog fotokatalitičkog procesa. Na kraju, dodavanjem žrtvenih agenasa, slobodne šupljine se efikasno uklanjaju, što pomaže u suzbijanju fotokorozijske [81].

2.5.4. Fotoreforming oksigenata

Fotoreforming je proces u kojem se koristi svetlost za aktiviranje fotokatalizatora, i omogućava istovremenu redukciju protona u vodonik i oksidaciju organskih supstrata i oksigenata do CO_2 [87, 88]. U poređenju sa procesom razlaganja vode, kinetički nadnapon fotoreforminga oksigenata i alkohola znatno je niži, što omogućava korišćenje većeg broja poluprovodnika za efikasno odvijanje procesa fotoreforminga alkohola. Takođe, termodinamički uslovi fotoreforminga su blaži u poređenju sa termodinamičkim uslovima za razlaganje vode, stoga se veći broj materijala može koristiti imajući u vidu pozicije ivica VB i CB i energetske procepa poluprovodnika.

Odgovarajući standardni redoks potencijali i promena standardne Gibsove slobodne energije fotokatalitičkih transformacija koje omogućavaju proizvodnju H_2 su prikazane u tabeli 2. U zavisnosti od prirode oksigenata, fotoreforming je blago endergonička ili čak egzergonička reakcija. Drugim rečima, direktno skladištenje fotonske energije u hemijsku energiju se dešava, samo u pojedinačnim koracima reakcije koje su egzergoničke. Tokom fotoreforminga, fotonska energija se uglavnom rasipa za prevazilaženje nadnapona za konverziju hemijske energije skladištene u oksigenatima u hemijsku energiju H_2 . Nasuprot tome, razlaganje vode je izuzetno endergonička reakcija gde se direktno postiže skladištenje fotonske energije u hemijsku energiju H_2 i O_2 .

Tabela 2. Standardni redoks potencijali različitih oksigenata i promena standardne Gibsove slobodne energije fotokatalitičkih transformacija

Jedinjenje	Redoks reakcija	E^0 (V vs. NHE), pH 7	ΔG_{298} (kJ/mol)
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-0,39 [89, 90]	-9/-4 [14, 91]
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	-0,33 [89, 90]	-97/65 [14, 91]
1-propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^-$	-0,31 [89]	-170,6 [92]
2-propanol	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^-$	-0,30 [89]	-182,6/-180,3 [91, 92]
Formaldehid	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,55 [89]	-63/-102, 5 [14, 92]
Acetaldehid	$\text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	-0,36 [89]	30/-133 [14, 92]
Aceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 16\text{H}^+ + 16\text{e}^-$	-0,32 [89]	-152,7 [92]
1-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$	/	-162,5 [92]
2-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$	/	-177 [92]
Terc-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$	0,112 [91]	-259,7/-177,7 [91, 92]
Etilenglikol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	-0,41/0,009 [91]	-8,6 [91]
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^-$	-0,41/0,004 [91]	-20/-5,1 [14, 91]
Voda	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	0,82 [89]	237 [14]
Proton	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,41 [93]	/

2.5.4.1. Transformacije oksigenata tokom fotoreforminga

Stabilni organski intermedijeri mogu se generisati iz oksigenata u vodenoj fazi. Određivanje mehanizma fotoreforminga temelji se na konceptu da svaki korak u mehanizmu uključuje dvostepenu oksidaciju, koja vodi do potpune oksidacije u CO_2 . Postoje podeljena mišljenja oko prirode prolaznih, fotoindukovanih radikalskih vrsta koje učestvuju u reakcijama na TiO_2 , tj. aktivnih vrsta u oksidaciji organskih supstrata pod anaerobnim uslovima. Najčešća pretpostavka je prisustvo slobodnih $\bullet\text{OH}$ radikala. Očekuje se da se oni generišu putem prenosa fotogenerisane šupljine na terminalnu OH-grupu (pod pH-neutralnim i kiselim uslovima), nakon čega sledi desorpcija u vodenu fazu ili prenos šupljine na adsorbovani molekul vode. Slobodni $\bullet\text{OH}$ radikali mogu se formirati pod aerobnim uslovima kao rezultat fotoredukcije rastvorenog O_2 [94]. Međutim, eksperimentalne studije sprovedene na precizno definisanim površinama rutilnih monokristala TiO_2 [95, 96], ukazuju da prenos naelektrisanja sa zarobljenih šupljina na kiseoničnim mestima na površini na adsorbovane molekule vode nije moguć, što je u skladu sa rezultatima računarskih simulacija [97, 98]. Smatra se da je ovaj prenos naelektrisanja onemogućen, jer su najviše popunjene molekularne orbitale vode pozicionirane 1,4 eV ispod vrha valentne zone [98].

Dakle, sveobuhvatan model koji opisuje mehanizam fotoreforminga uzima u obzir mehanizme prenosa šupljina i stepen interakcije između organskih supstrata i poluprovodnika [99, 100]. Radikalske vrste mogu se formirati direktnim prenosom fotogenerisanih šupljina na hemisorbovane oksigenate ili posrednim mehanizmom, kroz interakciju oksigenata sa oksidansima koji su nastali iz zarobljenih šupljina na površini (posredni prenos šupljina). Ovi mehanizmi mogu se povezati sa hemijskim transformacijama oksigenata tokom fotoreforminga [99, 100].

Kako bi se omogućilo formiranje stabilnih organskih intermedijera, uzastopna oksidacija radikala mora biti ostvarena unutar njihovog životnog veka putem interakcije sa drugom šupljinom/oksidantom ili mehanizmom „udvostručavanja struje” (engl. „*current doubling*”) [101]. Što se tiče drugog puta interakcije za uzastopnu oksidaciju radikala, ističe se da ugljenični radikali nastali prilikom odvajanja H predstavljaju još jače reduktante u poređenju sa osnovnim oksigenatom (npr. $E_0(\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}) = -1,2 \text{ V}$ i $E_0(\text{CH}_2\text{O}/\bullet\text{CH}_2\text{OH}) = 1,3 \text{ V}$ u odnosu na SHE pri pH vrednosti 7 [102]). Dakle, ovi radikali su sposobni da injektuju elektron u provodnu zonu poluprovodnika, gde će doći do daljeg procesa oksidacije. U prisustvu ko-katalizatora, dovedeni elektron može se preneti preko međupovršine ko-katalizator/poluprovodnik i doprineti efikasnoj proizvodnji H_2 . Dakle, dva redukciona ekvivalenta za proizvodnju H_2 mogu biti dostupna po apsorbovanom fotonu tokom fotoreforminga. Ova stehiometrija se mora uzeti u obzir prilikom izračunavanja STH efikasnosti (pretvaranja solarne energije u vodonik) i AQE (prividna kvantna efikasnost). STH efikasnost predstavlja meru koliko efikasno sistem koristi sunčevu energiju za proizvodnju vodonika kroz procese fotokatalize ili fotoelektrolize vode. Ova efikasnost se izražava kao procenat konverzije sunčeve energije u hemijsku energiju vodonika i predstavljena je jednačinom 17,

$$\text{STH}(\%) = \frac{r_{\text{H}_2} \cdot \Delta G^0}{P_{\text{total}} \cdot A} \times 100 \quad (17)$$

gde su r_{H_2} - brzina proizvodnje H_2 (mol/s), ΔG - promene standardne Gibsove slobodne energije (237 kJ/mol za razlaganje vode), P_{total} - intenzitet soalnog zračenja (obično izražena u W/m^2) i A - površine koja je osvetljena (m^2) [60].

Najveća vrednost STH do sada postignuta u procesu fotokatalitičkog razlaganja vode na sistemima sa fotokatalizatorima (na bazi indijum-galijum-nitrida) u odsustvu spoljašnjeg pritiska i žrtvenih agenasa iznosi 9 % [103].

Sa druge strane, prividna kvantna efikasnost AQE se izražava kao procenat fotona koji učestvuju u fotokatalitičkoj reakciji u odnosu na ukupni broj apsorbovanih fotona, što je predstavljeno jednačinom 18 [60, 104]

$$\text{AQE} = \frac{2N_{\text{H}_2}}{N_{(h\nu)}} \times 100 \quad (18)$$

gde su N_{H_2} broj molekula proizvedenog vodonika, za svaki molekul vodonika koji se generiše, potrebno je 2 elektrona, $N_{(h\nu)}$ broj upadnih fotona koji se predstavlja kao odnos inteziteta solarnog zračenja i energije fotona.

AQE je mera efikasnosti fotokatalitičkog procesa u pretvaranju fotona u hemijske proizvode. Treba napomenuti da je AQE zavisi od talasne dužine, tj. moraju se primeniti monohromatski izvori svetlosti.

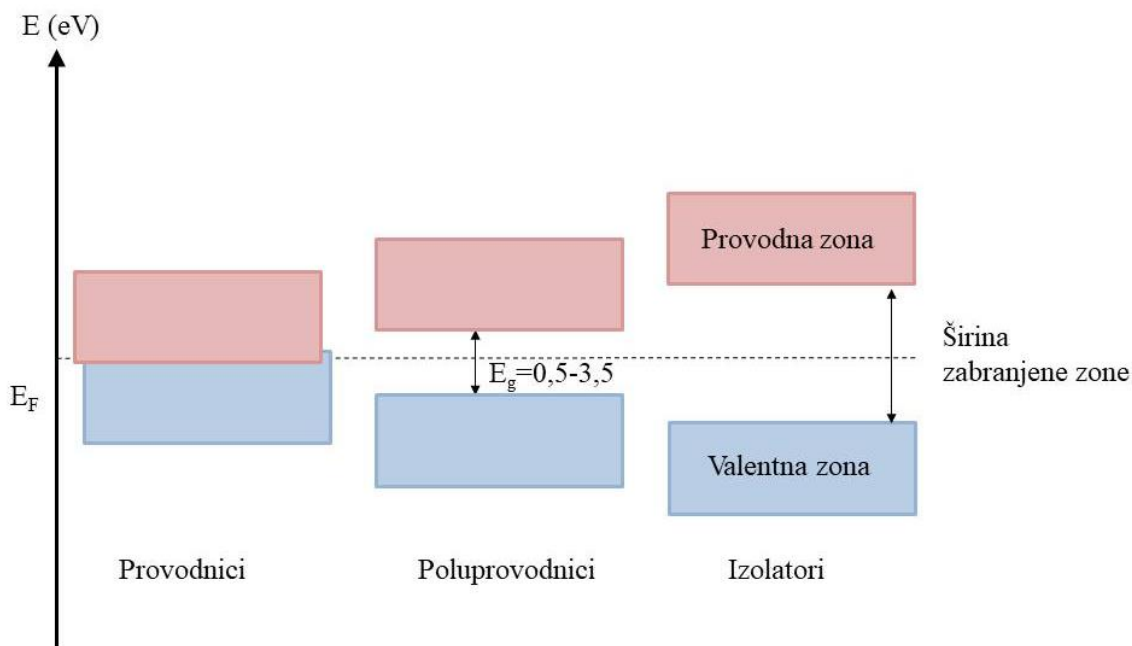
Na osnovu literaturnih odnosa između brzina proizvodnje H_2 i strukture molekularnih oksigenata izvedena su neka empirijska pravila za kvalitativne procene [105]. Uočene manje brzine proizvodnje H_2 kod tercijarnih alkohola u poređenju sa sekundarnim i primarnim alkoholima dovele su do zaključka da je α -H-atom neophodan za efikasan fotoreforming. U vezi sa uticajem broja OH-grupa, smatra se da OH-grupe pružaju efikasan mehanizam adsorpcije na površinu TiO_2 , čime se podstiče fotoreforming [106]. Određena „unutar energetskog procepa” (engl. *intra gap*) stanja

koja deluju kao zamke za šupljine i iniciraju proces oksidacije, stvaraju se kompleksiranjem oksigenata sa površinom TiO_2 u različitim konfiguracijama [107, 108]. Dobijena je linearna korelacija između posmatranih brzina proizvodnje H_2 i polariteta alkohola. Smatra se da ovaj deskriptor odgovara stepenu kiselobazne interakcije alkohola sa površinom TiO_2 pre disocijativne adsorpcije. Opaženi trendovi brzine proizvodnje H_2 dalje su pratili linearnu korelaciju sa eksponencijalom promene potencijala prilikom oksidacije alkohola ($\Delta E^0 = \Delta E_{\text{VB}(\text{TiO}_2)}^0 - \Delta E_{\text{OX}}^0$). Ova veličina je proporcionalna sa konstantom brzine prenosa elektrona. Dakle, zaključeno je da veća energetska razlika između oksidacionog potencijala alkohola i potencijala valentne zone TiO_2 ubrzava proizvodnju H_2 [91].

Tokom fotoreforminga oksigenata sa ugljenikom koji nije funkcionalizovan kiseonikom, tj. koji sadrži alkilne fragmente, primećeno je oslobađanje alkana u gasnu fazu, što dovodi do nepotpune mineralizacije [105, 109]. Fotoreforming primarnih C_n alkohola dovodi do formiranja C_{n-1} alkana [105, 109]. Fotoreforming etanola uključuje proizvodnju acetaldehida i sirćetne kiseline. Postoje dva moguća načina za raskidanje C-C veze sirćetne kiseline koji obuhvataju potpunu oksidaciju do dva ekvivalenta CO_2 i dekarboksilaciju do CO_2 i CH_4 , što objašnjava formiranje CH_4 zajedno sa CO_2 i H_2 u gasnoj fazi. Takođe, predložena je i dekarbonilacija acetaldehida koja doprinosi formiranju CH_4 [110]. Slično tome, primećeno je formiranje metana iz izolovanih metil grupa u 1,2-propilenglikolu i 2,3-butilenglikolu, kao i etana iz 1-propanola [105]. Mehanistički, napad $\bullet\text{OH}$ radikala na alkohol, uz odvajanje $\alpha\text{-H}$ smatra se ključnim za formiranje ugljeničnog radikala ($\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$). Radikal se dalje oksiduje u odgovarajući aldehid putem „udvostručavanja struje” na TiO_2 [105, 109]. U skladu s tim, fotoreforming sekundarnih alkohola završava se na nivou primarnog ketona u odsustvu susednih kiseoničnih funkcionalnih grupa, zbog nedostatka $\alpha\text{-H}$ (npr. fotoreformingom 2-propanola nastaje aceton) [105].

2.6. Poluprovodnički materijali

Elektronska svojstva provodnika, poluprovodnika i izolatora mogu se opisati prema modelu zona. Kada veliki broj atoma međusobno interaguju u čvrstom materijalu, njihovi energetske nivoi postaju veoma bliski, što dovodi do formiranja karakterističnih energetskih zona. Svaka zona ima drugačiju energiju, a elektroni ispunjavaju ove zone od najniže energije do najviše, slično načinu na koji elektroni zauzimaju orbitale u jednom atomu. Najviša energetska popunjena zona, koja je ekvivalentna najvišoj popunjenoj molekularnoj orbitali (HOMO) u molekulu, naziva se valentna zona. Sledeća zona, koja je ekvivalentna najnižoj nepopunjenoj molekularnoj orbitali (LUMO) u molekulu, naziva se provodna zona. VB i CB su razdvojeni energetskim procepom (E_g). Popunjavanje zona u čvrstom stanju i veličina energetskog procepa određuju da li je materijal provodnik, poluprovodnik ili izolator. Uopšteno govoreći, da bi se elektroni kretali u čvrstom stanju pod primenom električnog polja, oni moraju biti u delimično popunjenoj zoni ili imati pristup obližnjoj nepopunjenoj zoni. U materijalu koji ima karakteristike izolatora ne postoji mogućnost protoka elektrona (slika 7), jer je valentna zona potpuno popunjena elektronima, a provodna zona je previše udaljena da bi elektroni mogli pristupiti. U provodnicima poput metala, valentna zona se preklapa sa provodnom zonom (slika 7). Dakle, elektroni mogu pristupiti praznim oblastima unutar valentne zone i slobodno se kretati. Poluprovodnik je materijal u kojem je energetske procep E_g dovoljno mali (obično u opsegu od 0,5 – 3,5 eV, slika 7) kako bi se omogućilo pobuđivanje elektrona iz valentne zone u provodnu zonu pomoću termalne ili fotonske energije [72, 111]. Razlike energije između valentne E_v i provodne E_p predstavlja energetske procep E_g .



Slika 7. Energetske zone provodnika, poluprovodnika i izolatora.

Poluprovodnici se uglavnom klasifikuju u dve kategorije: intrinzičan (nedopiran) i ekstrinzičan (dopiran). Termalno ili fotonski pobuđeni elektroni (e^-) prelaze iz VB u CB, ostavljajući za sobom upražnjeno mesto u VB. Ovo upražnjeno mesto, koje se može smatrati drugim nosiocem pozitivnog naelektrisanja, naziva se šupljina (h^+). Šupljine i elektroni nastali na ovaj način poznati su kao intrinzični nosioci naelektrisanja, gde za svaki elektron u CB, postoji odgovarajuća šupljina (upražnjeno mesto) u VB [72]. Ekstrinzični poluprovodnik se može formirati dodavanjem primesnih atoma u kristalnu rešetku intrinzičnog poluprovodnika, u procesu poznatom kao dopiranje. Dopiranje dovodi do promene relativne koncentracije elektrona i šupljina u materijalu na način koji zavisi od vrste i koncentracije atoma dopanta. Treba napomenuti da, iako se broj slobodnih elektrona ili koncentracija šupljina menja, dopirani poluprovodnik je električno neutralan. Hemijske primele koje doprinose provodljivosti elektrona nazivaju se donorskim primesama ili donorima. Poluprovodnici dopirani elektron donorima nazivaju se poluprovodnici **n-tipa**. U n-tip poluprovodniku, elektroni su većinski nosioci naelektrisanja dok su šupljine manjinski nosioci naelektrisanja [112].

Atomi dopanta koji prihvataju elektron iz poluprovodnika nazivaju se akceptorima elektrona i rezultiraju formiranjem poluprovodnika **p-tipa** [72, 111]. Kod poluprovodnika p-tipa, šupljine su većinski nosioci naelektrisanja, dok su elektroni manjinski nosioci naelektrisanja [112].

Jedna od korisnih metoda karakterizacije za određivanje tipa poluprovodnika je fotoelektrohemijski test za ispitivanje polariteta fotostruje. Ako se dobije anodna struja, poluprovodnik je n-tip, dok je poluprovodnik p-tip ako se zabeleži katodna struja [113]. Alternativno, Mot-Šotki (engl. *Mott-Schottky*) dijagram takođe ukazuje na tip poluprovodnika. Poluprovodnik se smatra n-tipom ako je nagib dijagrama pozitivan, dok je poluprovodnik p-tip ako je nagib negativan [114]. TiO_2 i ZnO su najčešće korišćeni n-tip poluprovodnici, dok su Cu_2O i NiO neki od uobičajenih poluprovodnika metalnih oksida p-tipa [115].

Važan parametar u modelu zona je Fermijeva funkcija tj. Fermi-Dirakova raspodela, koja opisuje verovatnoću da će kvatne čestice (npr. elektroni) zauzeti određeni energetski nivo na datoj temperaturi što je predstavljeno jednačinom 19:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{k_B T}}} \quad (19)$$

gde je $f(E)$ je verovatnoća da je energetski nivo E zauzet elektronima, E_f Fermijev nivo (engl. *Fermi level*), koji se definiše kao energija pri kojoj je verovatnoća pronalazjenja elektrona jednaka 0,5, k_B - Bolcmanova konstanta, T – temperatura u K.

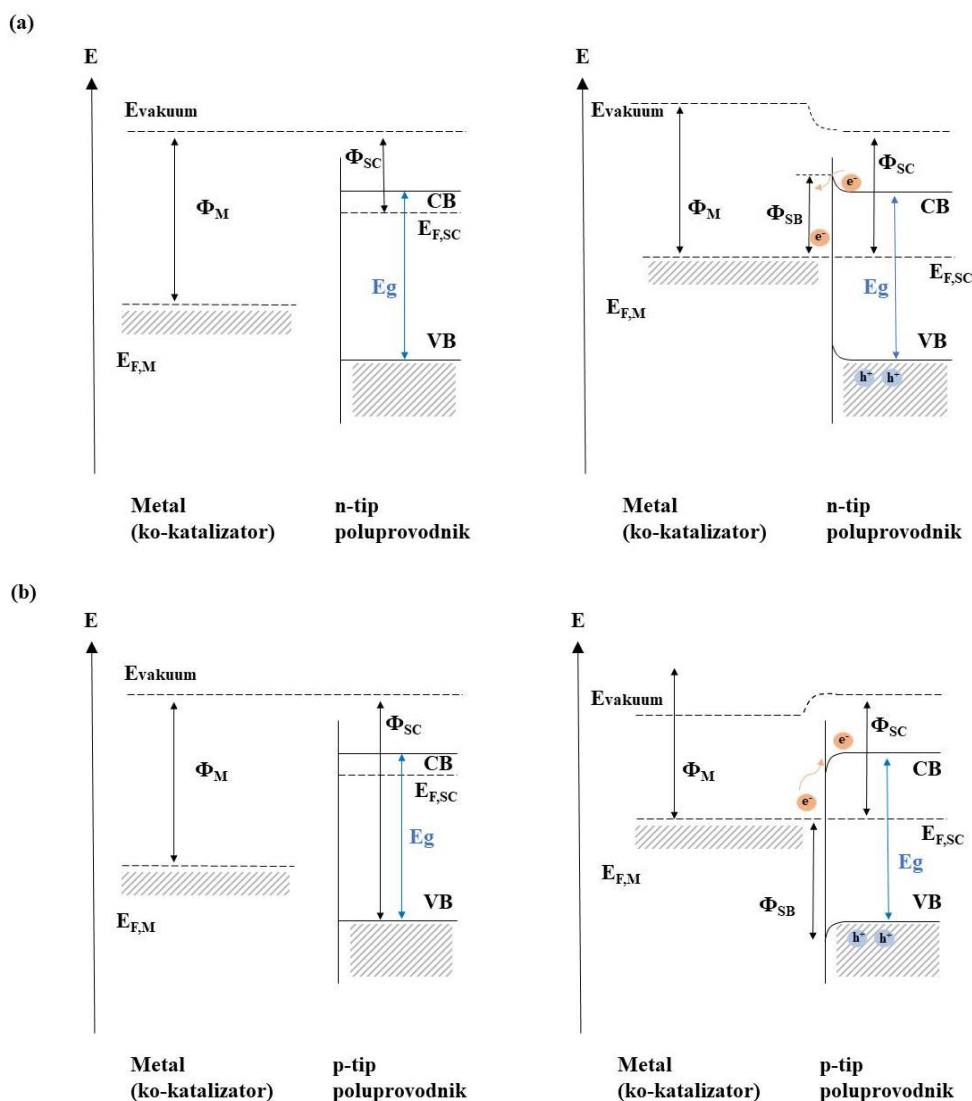
Fermijev nivo intrinzičnih poluprovodnika nalazi se na sredini između provodne i valentne zone tako da predstavlja jednaku statističku verovatnoću pronalazjenja nosioca naelektrisanja u bilo kojoj od ove dve energetske zone. Dopiranjem intrinzičnog poluprovodnika sa donorskim primesama povećava se verovatnoća susreta sa slobodnim elektronima i stoga se Fermijev nivo pomera bliže provodnoj zoni. Dok kod dopiranja intrinzičnog poluprovodnika sa primesama akceptora, verovatnoća susreta sa slobodnim šupljinama je povećana, pa se stoga Fermijev nivo pomera bliže valentnoj zoni. Iz prethodno navedenog može se zaključiti da se Fermijev nivo kod n-tip poluprovodnika nalazi bliže provodnoj zoni, dok kod p-tip poluprovodnika Fermijev nivo se nalazi bliže valentnoj zoni [72, 111].

U slučaju kada je Fermijev nivo poluprovodnika n-tipa viši od Fermijevog nivoa metala, elektroni se prenose sa poluprovodnika na metal i na taj način stvaraju oblast prostornog naelektrisanja u poluprovodniku, koja se naziva osiromašenim slojem pošto je region osiromašen većinskim nosiocima naelektrisanja. Elektroni preneti na metal nalaze se na atomima na međupovršini poluprovodnik/metal. U osiromašenom sloju, ivice provodne i valentne zone su zakrivljene nagore (slika 8a) čime se uspostavlja potencijalna barijera prema prenosu elektrona na metal. U slučaju kada je Fermijev nivo poluprovodnika p-tipa niži od metala, elektroni mogu da pređu sa metala na poluprovodnik, što dovodi do formiranja sloja za iscrpljivanje šupljina i zakrivljenja ivica VB i CB nadole (slika 8b). Potencijalna barijera stvorena na međupovršini metal/poluprovodnik naziva se Šotkijeva barijera Φ_{SB} (engl. *Schottky barrier*) i predstavljena je jednačinom 20 [72, 112].

$$\Phi_{SB} = \frac{\Phi_M - \Phi_{SC}}{e} \quad (20)$$

gde su Φ_M i Φ_{SC} izlazni rad metala i poluprovodnika koji predstavlja energiju potrebnu da bi se elektron iz unutrašnjosti metala odnosno poluprovodnika izbacio na njegovu površinu.

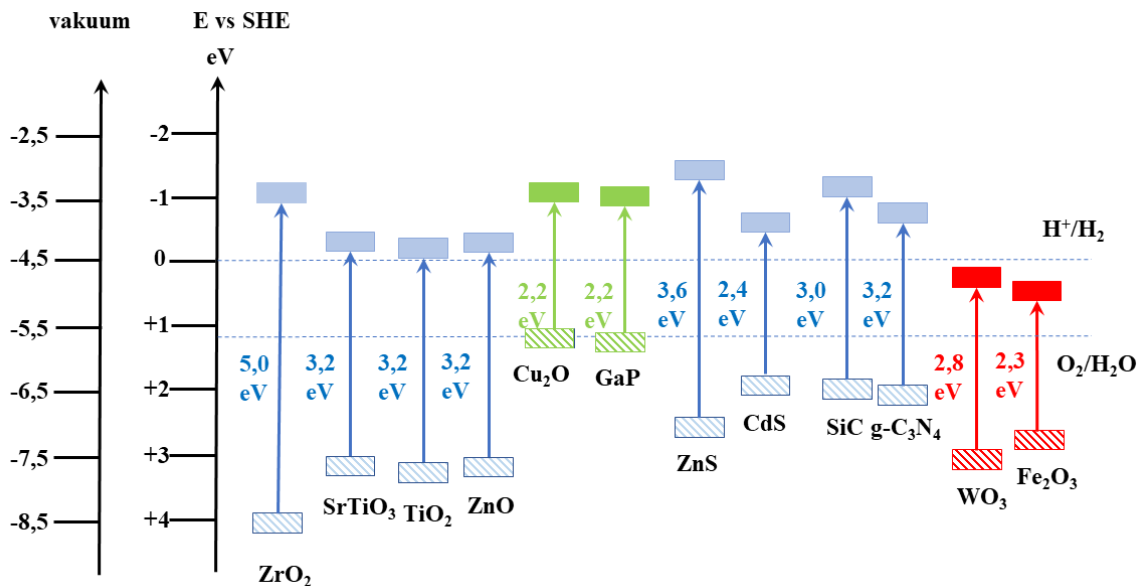
Drugim rečima, izlazni rad je minimalna količina energije potrebna da elektron pređe iz Fermijevog nivoa u vakuum, gde više nije pod uticajem potencijala unutar materijala. Eksperimentalno je utvrđeno da je visina barijere na međupovršini TiO_2 sa metalima, koji imaju visoku vrednost izlaznog rada poput Pd, Pt ili Au, jednaka razlici izlaznog rada kao što je predstavljeno u jednačini 20. Međutim, to nije slučaj za metale sa niskim vrednostima izlaznog rada, kao što su Cu, Al, Mg i Zn [72].



Slika 8. Poravnanje Fermijevog nivoa i formiranje Šotkijeve barijere između: (a) n-tipa poluprovodnika i ko-katalizatora (metal), (b) p-tipa poluprovodnika i ko-katalizatora (metal) Energetski dijagram pre kontakta (levo) i uspostavljena ravnoteža posle kontakta (desno).

Drugim rečima, izlazni rad je minimalna količina energije potrebna da elektron pređe iz Fermijevog nivoa u vakuum, gde više nije pod uticajem potencijala unutar materijala. Eksperimentalno je utvrđeno da je visina barijere na međupovršini TiO_2 sa metalima, koji imaju visoku vrednost izlaznog rada poput Pd, Pt ili Au, jednaka razlici izlaznog rad kao što je predstavljeno u jednačini 20. Međutim, to nije slučaj za metale sa niskim vrednostima izlaznog rada, kao što su Cu, Al, Mg i Zn [72].

Zajednica fizičara u oblasti čvrstog stanja usvojila je vakuumsku skalu potencijala, dok su hemičari tradicionalno koristili standardnu vodoničnu elektrodu SHE. Elektron u sastavu atoma je na negativnom potencijalu vakuumske skale, jer je za njegovo uklanjanje iz atoma neophodno uložiti dodatnu energiju. Određivanjem izlaznog rada elektrona utvrđen je odnos vakuumske i vodonične skale. Tako standardna vodonična elektroda čiji potencijal predstavlja nulu vodonične skale, na vakuumskoj skali ima potencijal $-4,45$ V. Potencijali provodne i valentne zone poluprovodnika su predstavljene šematski na slici 9. Radi poređenja su prikazane skale potencijala koje se obično koriste u fizici čvrstog stanja i u elektrohemiji. Na prvoj osi, nulta referentna tačka je vakuum, dok je druga osa standardni redoks potencijal redoks par H_2/H^+ , odnosno standardna vodonična elektroda [72]. Prema IUPAC preporuci elektrohemijski potencijal SHE se nalazi na $-4,45$ eV u odnosu na nivo vakuuma [116].

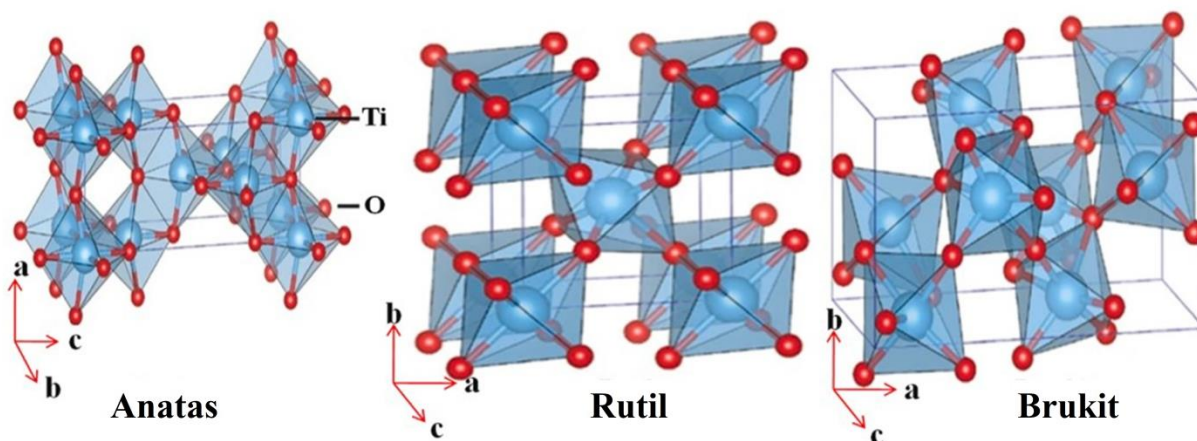


Slika 9. Energije energetskog procepa i potencijali CB i VB poluprovodnika u odnosu na redoks potencijale razlaganja vode predstavljene u odnosu na skale potencijala u vakuumu i SHE. Položaj ivica CB i VB prikazan je u kontaktu sa vodenim rastvorom elektrolita pri pH vrednosti 0. Plavom bojom su obeleženi katalizatori pogodni za razlaganje vode (i za oksidaciju i za redukciju), zelenom bojom za redukciju vode, crvenom bojom za oksidaciju vode [72, 117].

2.7. TiO₂

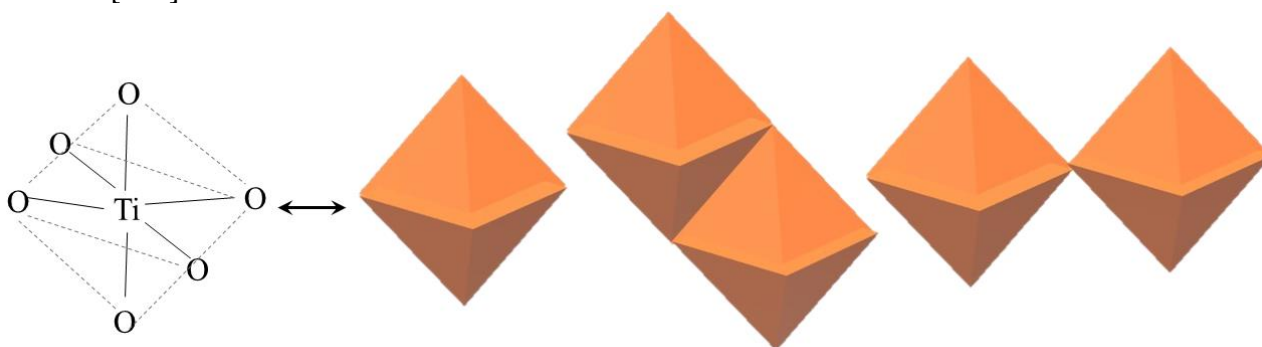
Titanijum(IV)-oksid je prirodni oksid titanijuma koji je široko rasprostranjen, pristupačan i biokompatibilan materijal. Zbog svoje beline i vrlo visokog refraktivnog indeksa, TiO₂ se koristi kao beli pigment u bojama, prehrambenim bojama, kozmetici, pastama za zube, polimerima i drugim slučajevima gde je potrebna bela boja [1, 112, 118]. TiO₂ ima više prednosti kao što su stabilnost, hemijska aktivnost, niska cena i široka dostupnost [118]. TiO₂ kao fotokatalizator se primenjuje u nizu važnih hemijskih i tehnoloških metoda poput: prečišćavanje vazduha i tretman otpadnih voda; samočisteći premazi i staklo koje ne ostavlja tragove; samo-sterilišući premazi; proizvodnja vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode; i solarne ćelije [119, 120].

Titanijum(IV)-oksid eksploatiše se kao glavni proizvod iz dve različite vrste ruda: 91 % iz ilmenita (FeTiO₃), najrasprostranjenijeg oblika rude koja sadrži titanijum(IV)-oksid širom sveta, i 9 % iz rutila (TiO₂), koji sadrži oko 98 % titanijum(IV)-oksida u rudi. Globalna proizvodnja TiO₂ premašuje 1 Mt godišnje, što znači da je trenutna dostupnost dovoljna za primenu u tehnologijama povezanim sa energijom [121]. TiO₂ se u prirodi javlja u tri glavna polimorfna oblika: rutil (tetragonalni), anatas (tetragonalni) i brukit (ortorombični), čije su kristalne strukture prikazane na slici 10. Najčešći oblik je rutil, koji je takođe ravnotežna faza ostalih polimorfni oblika na svim temperaturama, odnosno metastabilne faze anatasa i brukita koje se nepovratno pretvaraju u rutil tokom termičkog tretmana.



Slika 10. Kristalne strukture TiO₂ - anatas, rutil, brukit [122].

TiO₂ polimorfi se sastoje od određenog broja povezanih TiO₆ jedinica koje se sastoje od atoma titanijuma sa šest susjednih atoma kiseonika u oktaedarskoj konfiguraciji, preko dve aksijalne i četiri ekvatorijalne veze, dok su atomi kiseonika trigonalno koordinisani sa tri titanijumova atoma [123] (slika 11). TiO₆ oktaedri su povezani preko zajedničkih uglova ili ivica atoma kiseonika. Zajednički uglovi označavaju da je ili ekvatorijalni ili aksijalno vezan O²⁻ koordiniran sa Ti⁴⁺ centrom drugog oktaedra, dok, zajedničke ivice označavaju da su ili dva ekvatorijalna, ili ekvatorijalni i aksijalno vezani atom kiseonika jedinice TiO₆, povezani sa Ti⁴⁺ centrom drugog oktaedra (slika 11). Konfiguracija i kristalna simetrija oktaedara TiO₆ definišu dobijeni polimorf [112].



Slika 11. Šematski prikaz TiO₆ oktaedra.

Identifikovan je i izvestan broj polimorfa TiO₂ pod visokim pritiskom sa sledećim strukturama: TiO₂(B) (monoklinična), kolumbit TiO₂ (ortorombična), badelit TiO₂ (monoklinična), ramsdelit TiO₂ (ortorombična), kotunit TiO₂ (ortorombična), pirit TiO₂ (kubična) ili fluorit TiO₂ (kubična) [124, 125]. Formirana struktura zavisi od pritiska koji se koristi [126, 127, 128].

Svojstva TiO₂ koja određuju njegovu sposobnost da efikasno apsorbuje svetlost i učestvuje u reakciji izdvajanja vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode uključuju energetske procep i pozicija ivica valentne i provodne zone. Energije VB zone rutila i anatas se nalaze na približno istom potencijalu, koji je dovoljno pozitivan za oksidaciju vode, na svim pH vrednostima. Energija CB zone rutila se preklapa sa potencijalom redukcije H⁺ na svim pH vrednostima, dok je kod anatas negativnija za 0,20 V [129]. Iz ovog razloga, reakcija redukcije H⁺ do H₂ se lakše odvija na anatasu nego na rutilu. Međutim, širok energetske procep TiO₂ (3,0 eV za rutil i 3,2 eV za anatas) ne može efikasno da apsorbuje vidljivi deo sunčevog spektra. Nedopirani TiO₂ može apsorbovati samo UV deo sunčevog spektra, koji iznosi samo oko 4–5 % sunčevog zračenja [130, 131, 132]. Uprkos većem energetskom procepu anatas faze TiO₂ (3,2 eV) u poređenju sa rutilom (3,0 eV), fotokatalitička efikasnost anatas se pokazala kao superiorna u odnosu na rutil. Prethodno objašnjenje se temelji na tome da anatas ima veću površinsku adsorpcionu sposobnost za

hidroksilne grupe i manju brzinu rekombinacije nosilaca naelektrisanja u poređenju sa rutilom [120]. Niža fotokatalitička aktivnost rutila takođe se može pripisati većim kristalinitima, manjoj specifičnoj površini i slabijoj sposobnosti površinske adsorpcije. Pored toga, vek trajanja fotogenerisanih elektrona i šupljina u anatasu je za oko jedan red veličine veći nego u rutilu, što uveliko povećava šansu da fotoekscitovani elektroni i šupljine u anatas fazi TiO_2 učestvuju u površinskim hemijskim reakcijama. Elektronske strukture fotokatalizatora i efektivna masa fotogenerisanih nosioca naelektrisanja imaju značajan uticaj na prenos, razdvajanje i pokretljivost elektrona i šupljina. Stoga je istraživanje elektronskih struktura i efektivne mase fotokatalizatora veoma važno za razumevanje razlika u fotokatalitičkoj efikasnosti između anatasa, rutila i brukit faze TiO_2 [84]. Degussa P25 (poznat i kao Evonik P25) je komercijalno dostupan TiO_2 koji se često koristi kao katalizator u istraživanjima i industrijskim primenama. Degussa P25 sadrži oko 70–80 % anatasa, 15–20 % rutila, kao i manji udeo amorfne faze (5–10 %), čiji spoj doprinosi efikasnijem razdvajanju elektrona i šupljina, što poboljšava fotokatalitičku aktivnost. Degussa P25 je zbog ovih svojstava postao standardni katalizator za ispitivanje fotokatalitičkih reakcija i koristi se kao referentni materijal u poređenju sa novim fotokatalitičkim materijalima [133].

Pored širokog energetskog procepa, drugi glavni nedostatak TiO_2 je brza rekombinacija nosilaca naelektrisanja ($\sim 1 \mu\text{s}$). Pobuđeni elektroni se vraćaju u valentnu zonu radijativnim ili neradijativnim procesima tokom rekombinacije. Ovi elektrohemijski koraci se mogu dešavati ili u unutrašnjosti ili na površini katalizatora i obično su izazvani defektima, nečistoćama i drugim nedostacima kristalne strukture. Na primer, fotokatalitička aktivnost amornog TiO_2 se smatra zanemarljivom u poređenju sa kristalnim TiO_2 , jer kristalna struktura smanjuje rekombinaciju elektrona i šupljina [134].

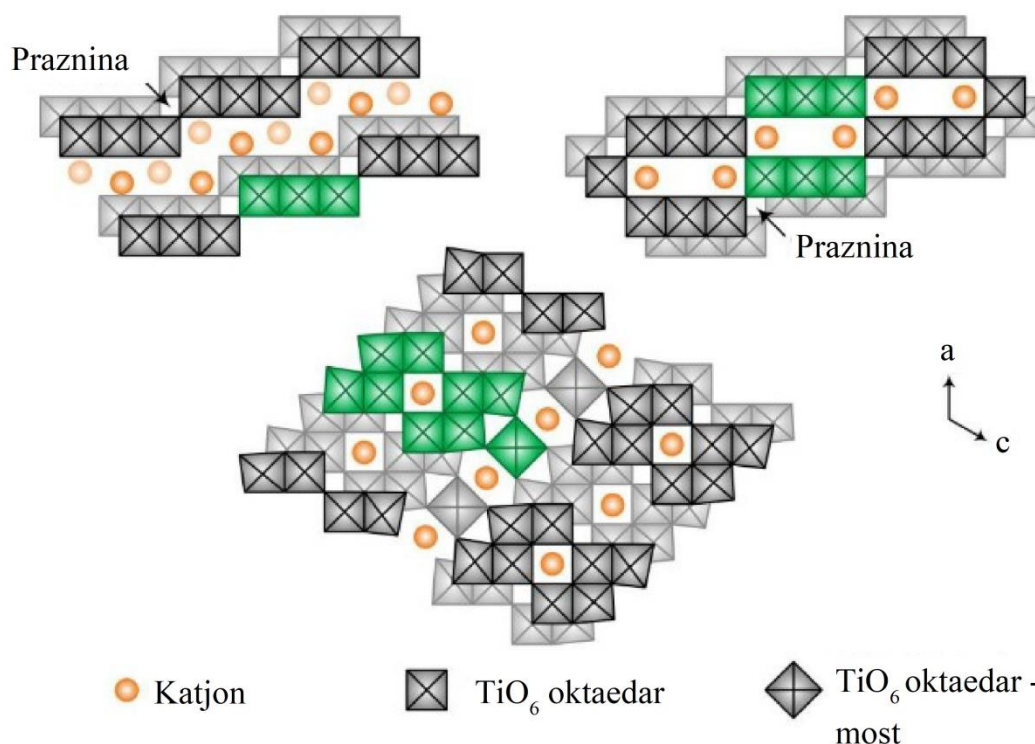
2.8. Titanati

Titanati su izuzetno raznolika grupa slojevitih struktura mešovityh metalnih oksida koji sadrže titanijum sa alkalnim, zemnoalkalnim, prelaznim metalima ili čak jonima lantanida u međuprostoru [135]. Titanati mogu imati perovskitnu strukturu ($A_m[A'_{n-1}Ti_nO_{3n+1}]$) [135], lepidokrokitnu strukturu ($A_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$) [136], ilmenitnu strukturu (A_2TiO_3 ili $A^{II}_2TiO_3$) [137], spinelnu strukturu ($A_4^I TiO_4$ ili $A^{II}_2TiO_4$ ili $A^{II}_2Ti_2O_4$) [138] ili tipičnu alkalnu metal-titanatnu strukturu ($A_2Ti_nO_{2n+1}$) [139, 140, 141], gde je A interkalirani katjon, \square je vakancija, $2 \leq n \leq 9$. Titanati su generalno monoklinične, ortorombične, kubične ili tetragonalne kristalne strukture, u zavisnosti od njihove strukturne formule i atomske konfiguracije.

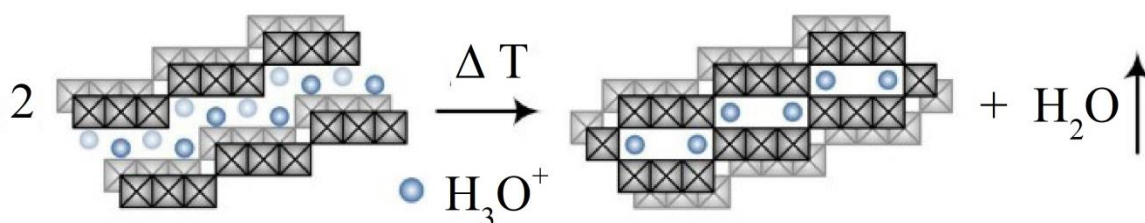
Alkalni metal-titanati se sastoje od naboranih traka ivično-povezanih TiO_6 oktaedra, koji su široki n oktaedra, i ugaono se povezuju sa drugim trakama jednake širine n , formirajući „stepenaste” slojeve (slika 12) [119]. Ovi Ti–O slojevi se slažu u a pravcu, sa jednovalentnim jonima između slojeva. U određenim sistemima alkalnih metala (npr. $n \geq 6$) tunelske strukture mogu se formirati povezivanjem uglova suprotnih oktaedra, povezujući slojeve zajedno. Dužina stepena za datu kompoziciju određuje se odnosom A^+ prema Ti^{4+} , a red titanata je dat širinom n ivično-povezanih oktaedra u slojevitoj strukturi, i paralelno n sekvencama u tunelskim strukturama, tj. trititanat se sastoji od tri ivično-povezana oktaedra u otvorenoj slojevitoj strukturi, a heksatitanat se sastoji od dve paralelne širine od tri ivično-povezana oktaedra zatvorene tunelske strukture (slika 12) [142]. U otvorenim slojevitim strukturama (npr. $H_2Ti_3O_7$), n atomi kiseonika na uglu stepena mogu se hidroksilovati protonom zbog njihove visoke bazičnosti [136]. Tunelski strukturirani titanati nemaju hidroksilovane atome kiseonika jer su svi atomi kiseonika koordinisani sa atomima titanijuma i formirani su topotaktičkom dehidratacijom otvorenih slojevitih titanata (slika 13). Hidrirane vrste otvorenih slojevitih alkalnih metal-titanata su moguće, sa hidratacijom koja uključuje interkalaciju molekula H_2O u međuprostorima. Hidratacija doprinosi povećanju udaljenosti između slojeva i pomeranju terminalnih Ti–O veza, od kojih najmanje polovina postaje direktno vezana vodoničnom vezom za H_2O [135].

Za razliku od alkalnih metal-titanata, TiO_6 oktaedri titanata tipa lepidokrokit ($A_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$) su potpuno ivično-povezani formirajući slojevite umesto stepenastih

slojeva [136]. Ovi ortorombični titanati takođe mogu primiti međuslojne katjone; međutim, razmenjivi protoni su u obliku hidronijum jona (H_3O^+) umesto hidroksila.



Slika 12. Šematska struktura trititanata (gore levo), heksatitanata (gore desno) i nonatitanata (dole). Zeleno obojeni oktaedri predstavljaju povezane oktaedre koje daju red titanata [143].



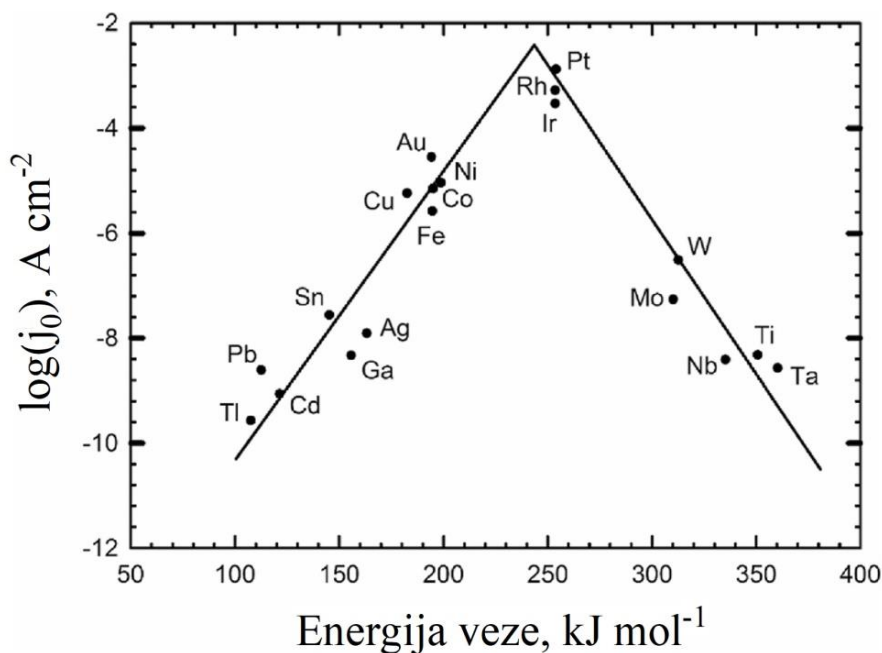
Slika 13. Šematski prikaz kondenzacije vodoničnog trititanata u vodonični heksatitanat putem topotaktičke dehidratacione reakcije [144].

Titanati se odlikuju izraženim svojstvima jonske izmene, zahvaljujući pokretljivosti međuslojnih katjona unutar slojevite dvodimenzionalne strukture [142]. Zbog toga, natrijum-titanat se može pretvoriti u vodonični, kalijum ili cezijum-titanat. Jonska izmena takođe može promeniti redosled slaganja Ti–O slojeva iz AAA u ABA sekvence slaganja. Većina titanata je slagana ABA sekvencom (npr. $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), dok izuzeci poput $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ imaju AAA sekvence slaganja. Ova strukturalna promena između $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ i $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dovodi do povećane stabilnosti $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zbog vodoničnih veza između slojeva [142]. Većina protonisanih titanata može se pretvoriti u polimorfe TiO_2 putem sekvencijalne topotaktičke dehidratacije na povišenim temperaturama, preko intermedijernog metastabilnog $\text{TiO}_2(\text{B})$ polimorfa [136, 142, 145] kao i kroz hemijske reakcije na niskim (blizu ambijentalnih) temperaturama.

2.9. Uloga i funkcija ko-katalizatora

Ko-katalizatori omogućavaju efikasnije razdvajanje nosilaca naelektrisanja i smanjuju kinetičke nadnapone za reakcije izdvajanja vodonika i kiseonika, stoga imaju važnu ulogu u fotokatalitičkom razlaganju vode. Zbog toga što je razlaganje vode endergonička reakcija, odnosno termodinamički nepovoljna i ne može se spontano odvijati, povratna reakcija u kojoj se vodonik i kiseonik ponovo kombinuju u vodu je energetski favorizovana. Stoga, dizajn ko-katalizatora koji selektivno potiskuje ovu povratnu reakciju predstavlja ključni faktor za postizanje efikasnije proizvodnje vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode [11, 146]. Samo nekoliko sistema pokazuje sposobnost proizvodnje vodonika bez prisustva ko-katalizatora, uključujući, na primer, C_3N_4 [147], $SrTiO_3$ u koncentrovanoj bazi [148, 149] ili kompleksne mešovite okside metala [150].

Prema Sabatierovom (engl. *Sabatier*) principu [151] idealan katalizator za reakciju proizvodnje vodonika treba da obezbedi optimalnu interakciju sa adsorbovanim atomskim vodonikom (H_{ad}) što znači da energija vezivanja ne sme biti ni previše jaka ni previše slaba. Optimalna interakcija omogućava maksimalne brzine proizvodnje vodonika. Kada je interakcija previše jaka, rekombinativna desorpcija H_2 (Tafelov korak tj. $2H^* \rightarrow H_2$) postaje ograničavajući faktor brzine, što može dovesti do blokiranja aktivnih mesta. S druge strane, previše slabe interakcije sa H_{ad} mogu uzrokovati kinetička ograničenja usled smanjene redukcije protona [152]. Zavisnost brzine proizvodnje vodonika od jačine veze između katalizatora i H_{ad} , u skladu sa vulkanskim dijagramom (engl. *volcano plot*), potvrđena je u brojnim eksperimentalnim i teorijskim istraživanjima [151, 152, 153]. Generalno, plemeniti metali pokazuju veće gustine struja i brzine fotokatalitičke proizvodnje H_2 u poređenju sa ostalim metalima (slika 14). Konkretno, Pt, Rh i Ir pokazuju izuzetne aktivnosti i stoga se često primenjuju kao ko-katalizatori u reakciji proizvodnje H_2 .



Slika 14. Vulkanski dijagram aktivnosti različitih metala kao ko-katalizatora u reakciji proizvodnje vodonika izveden iz eksperimentalne gustine struje i jačine veze metal-vodonik izračunate pomoću DFT proračuna [151].

Efikasan prenos fotogenerisanih elektrona preko međupovršine ko-katalizator/poluprovodnik mora biti uspostavljen za reakciju izdvajanja H_2 , što je dalji uslov za efikasno dejstvo ko-katalizatora, pored snižavanja kinetičkih nadnapona. Metali i poluprovodnici imaju Fermijev nivo pozicioniran na različitim energetskim nivoima. Plemeniti metali, kada se koriste kao ko-katalizatori na n-tip poluprovodnicima, odlikuju se visokim izlaznim radom. Sledeći

metali imaju specifične vrednosti izlaznog rada: Pt 5,7 eV [154], Pd 5,6 eV [154, 155], Au 5,3-5,6 eV [154, 155] i Ni 4,1-5,3 eV [154, 156] dok za TiO₂ [157, 158] vrednost je u opsegu 3,8-6 eV. Utvrđeno je da je Pt najefikasniji ko-katalizator za povećanje efikasnosti razdvajanja nosilaca naelektrisanja, i koristi se za poboljšanje efikasnosti reakcije proizvodnje vodonika [159]. Dakle, pri kontaktu dolazi do migracije elektrona iz poluprovodnika na metal dok se Fermijevi nivoi ne izjednače. Dalje, to rezultira prisustvom viška negativnog naelektrisanja na metalu dok neto pozitivno naelektrisanje ostaje na površini poluprovodnika. Električno polje generisano na međupovršini metal/poluprovodnik sprečava dalji transfer elektrona na metal. Konkretno, formira se Šotkijeva barijera koja dalje omogućava razdvajanje elektrona i šupljina. Pokazano je da zarobljeni elektroni imaju produženi životni vek, čime se podstiče prenos elektrona koji dalje učestvuju u reakciji redukcije protona do vodonika [160].

Ovaj proces omogućava prenos elektrona preko međupovršine poluprovodnik/metal, što nije moguće za termalno generisane elektrone u prisustvu Šotkijeve barijere [155, 161]. Istovremeno, šupljine ostaju na površini poluprovodnika. Generalno se smatra da Šotkijeva barijera usporava kinetiku ubrizgavanja elektrona i treba je smanjiti kako bi se omogućio brzi prenos fotogenerisanih elektrona sa poluprovodnika na metal [5]. Međutim, određena visina barijere je poželjna da obezbedi ireverzibilnost prenosa elektrona, sprečavajući povratni transfer sa metala u poluprovodnik i rekombinaciju elektron/šupljina [162]. Prateći jednostavan Šotki-Mot (engl. *Schottky-Mott*) model, veličina Šotkijeve barijere povezana je sa razlikom izlaznog rada metala i afiniteta poluprovodnika ka elektronima. Na osnovu prethodnih literaturnih podataka zapažene su dobre korelacije između fotokatalitičkih brzina proizvodnje H₂ i izlaznog rada metala ko-katalizatora [91, 163]. Uprkos brojnim studijama i dalje se ispituje metoda optimalnog dopiranja ko-katalizatorom kako bi se postigla maksimalna fotokatalitička proizvodnja vodonika. Međutim, plemeniti metali, koji imaju veći izlazni rad od ostalih metala, generalno pokazuju veću efikasnost zarobljavanja elektrona, te nude dobru kombinaciju sa mnogim poluprovodnicima kako bi se postigla efikasna fotokatalitička proizvodnja H₂ [91, 164]. Za veoma veliku Šotkijevu barijeru, tj. sličnu veličinu energetskog procepa, olakšano je ubrizgavanje šupljina iz valentnog nivoa n-tip poluprovodnika u ko-katalizator [72, 165]. U principu, prilagođavanje elektronskih svojstava međupovršine ko-katalizator/poluprovodnik omogućava dopiranje sa dvostrukim ko-katalizatorima za obe redoks reakcije, proizvodnju H₂ i proizvodnju O₂ [166].

Kako bi se sprečila povratna reakcija tokom fotokatalitičkog razlaganja vode, Domen (engl. *Domen*) i saradnici (2017. godine) su predložili Ni-NiO_x čestice sa jezgrom i omotačem (engl. *core-shell*), gde je na međupovršini poluprovodnik Ni jezgro okruženo hidratizovanim NiO_x omotačem [167]. Predloženo je da ko-katalizator služi kao mesto za proizvodnju H₂ sa smanjenom aktivnošću za povratnu reakciju. Odgovarajuća proizvodnja O₂ se dešava na površini poluprovodnika [167]. Katalizatori koji imaju strukturu čestice sa jezgrom i omotačem, imaju ulogu da omogućе razdvajanje nosilaca naelektrisanja kao i prostorno razdvajanje reakcije izdvajanja H₂ i reakcije izdvajanja O₂ pri čemu se sprečava odvijanje povratne reakcije. Nasuprot tome, Osterloh (engl. *Osterloh*) i saradnici (2012. godine) pružaju dokaze za odvojeno postojanje Ni čestica kao mesta za proizvodnju H₂ (zamke za elektrone) i NiO_x čestica koje deluju kao mesta za proizvodnju O₂ (zamke za šupljine) [168].

2.10. Modifikacije TiO₂

Različite strategije modifikovanja TiO₂, uključujući dopiranje metalima i nemetalima, površinska senzibilizacija, formiranje heterospojeva, inženjering morfologije i poroznosti [169, 170], strukturni inženjering (npr. inženjering faznih spojeva, razvoj kristalografski favorizovane orijentacije itd.) [171] inženjering elektronske strukture, razvijene su u pokušaju da se poboljša efikasnost fotokatalitičkog procesa.

2.10.1. Dopiranje metalima

Dopiranje metalnim jonima je primarno proučavano kako bi se povećala fotokatalitička aktivnost pod UV zračenjem. Međutim, u poslednjih nekoliko godina istraživanja su usmerena na fotokatalizu pri ozračivanju vidljivom delom solarnog spektra koristeći poluprovodnike dopirane metalnim jonima [122]. Pri ozračivanju vidljivom svetlošću dolazi do pobuđivanja elektrona dopantnog jona u provodni nivo poluprovodnika (tj. prenos nosilaca naelektrisanja sa metala na CB poluprovodnika). Efikasna metoda modifikacije TiO₂ metalnim jonima, poput Pd, Ag, Pt ili Au [91] omogućava prihvatanje elektrona i suzbijanje rekombinacije elektron/šupljina, čime se poboljšava fotokatalitička aktivnost. Metali sa visokim vrednostima izlaznog rada formiraju Šotkijevu barijeru sa TiO₂ i služe kao aktivna mesta za proizvodnju H₂. Metalni joni, koncentracija metalnih jona, disperzija metalnih jona na površini TiO₂ kao i svojstva samog nosača TiO₂ (npr. anatas, rutil, brukit faza ili njihove kombinacije) utiču na aktivnost metal dopiranih TiO₂ fotokatalizatora i brzinu reakcije proizvodnje H₂ putem razlaganjem vode i fotoreforminga alkohola. Međutim, dopant metalnog jona može takođe poslužiti kao centar za rekombinaciju, što dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti. Još jedan nedostatak korišćenja fotokatalizatora dopiranih metalima je taj što mogu biti podvrgnuti fotokoroziji tokom fotokatalitičkog procesa [91].

2.10.2. Dopiranje nemetalima

Dopiranje nemetalima kao što su azot, sumpor i ugljenik pokazalo se kao održiva metoda za sintezu TiO₂ katalizatora koji su fotokatalitički aktivni pri ozračivanju vidljivom svetlošću. Povećanje optičke apsorpcije u vidljivom delu spektra, predstavlja efikasan metod za povećanje fotokatalitičke efikasnosti. Modifikacija TiO₂ fotokatalizatora, ugrađivanjem nemetala N, C, S ili F omogućava zamenu kiseonika u rešetki TiO₂ i time ne samo da se poboljšava apsorpcija u vidljivom delu spektra nego se i smanjuje broj centara za rekombinaciju u odnosu na dopante metalnih jona [172].

Od rada Asahija (engl. *Asahi*) i saradnika (2001. godine) [173] strategija dopiranja sa N intenzivno je proučavana kao moderna metoda za poboljšanje fotoefikasnosti TiO₂ materijala. Modifikacija sa N je od posebnog interesa zbog lakšeg ugrađivanja u TiO₂ strukturu u poređenju sa S ili P atomima [72, 119, 174]. Prvobitno je predloženo da dopiranje azotom može pomeriti apsorpciju TiO₂ ka vidljivoj oblasti, mešanjem p-orbitala azota sa 2p-orbitalama kiseonika i povećati fotokatalitičku aktivnost smanjenjem zabranjene zone TiO₂. Međutim, novije teorijske i eksperimentalne studije su pokazale da postoje lokalizovana N 2p stanja iznad valentne zone, koja dovode do prenosa elektrona iz lokalizovanog N 2p nivoa u CB TiO₂ prilikom ozračivanja vidljivom svetlošću. Utvrđeno je da ugrađivanje N u TiO₂ strukturu usporava transformaciju anatasa u rutil tokom termičkog tretmana i dovodi do povećane kristaliničnosti anatas strukture [175]. N atomi mogu efikasno razdvojiti nosioce naelektrisanja, delujući kao centri za hvatanje fotogenerisanih elektrona. Predložene su metode za dopiranje azota u rešetku TiO₂, uključujući direktnu hidrolizu neorganskih/organskih soli, raspršavanje (engl. *sputtering*) mlevenje u kugličnom mlinu, sol-gel metodu, hidrotermalnu metodu i solvotermalnu metodu. Tipično, za sintezu N-TiO₂ nanočestica, mogu se koristiti različiti izvori azota: amonijak, hidrazin, NO₂, tert-butilamin, trietilamin, tiourea i urea [176].

Ramacharyulu i saradnici (2015. godine) [177] su pripremili S-dopirani TiO₂ nanokatalizator metodom sol-gel praćenom hidrotermalnom tehnikom, pri čemu je primećeno da se dopiranjem sulfatnih grupa na površini TiO₂ stvaraju aktivne površinske kiseonične vakancije, koje su odgovorne za apsorpciju sunčeve svetlosti i transfer elektrona u CB. Formiranje S₄⁺/S₆⁺ nivoa dopanta utiče na rekombinaciju nosilaca naelektrisanja i pomaže u formiranju O₂^{•-} i •OH radikala.

Shao i saradnici (2015. godine) [178] su proučavali kako dopiranje ugljenikom (C-TiO₂), slično kao dopiranje sumporom i azotom (S-TiO₂ i N-TiO₂), može uticati na povećanje fotokatalitičke aktivnosti. Uočili su da dopiranjem ugljenika na mestu kiseonika u TiO₂ strukturi se formira stanje „unutar energetskeg procepa” (engl. *mid-gap states*) između valentne i provodne

zone TiO_2 , što omogućava elektronima da se brže prenose iz valentne u provodnu zonu, čime se smanjuje energetski procep TiO_2 ($<3,2$ eV) [179, 180] Pri ozračivanju katalizatora vidljivom svetlošću, fotoekscitovani elektroni prelaze u provodnu zonu, a visoko oksidativne šupljine u valentnoj zoni učestvuju u razgradnji organskih zagađujućih supstanci, i time se pospešuje prenos nosilaca naelektrisanja i smanjuje se rekombinacija nosilaca naelektrisanja [181].

2.10.3. Formiranje TiO_2 kompozita

Formiranjem TiO_2 kompozita sa drugim materijalima, kao što su metali, nemetali ili polimeri, postižu se poboljšanja u apsorpciji svetlosti, stabilnosti katalizatora i efikasnosti fotokatalitičkih reakcija. Ovako formirani kompoziti često pokazuju sinergistički efekat, koji omogućava bolje iskorišćenje solarne energije i smanjenje rekombinacije nosilaca naelektrisanja. Jedan od najviše proučavanih kompozita su TiO_2 /ugljenik kompozit, zbog njihove visoke aktivnosti u fotokatalitičkoj redukciji CO_2 , proizvodnji H_2 i fotokatalitičkoj degradaciji zagađujućih supstanci [159, 179, 182]. Ovi ugljeni materijali poseduju visoku specifičnu površinu, veliki kapacitet za skladištenje elektrona i kapacitet za apsorpciju vidljive svetlosti, što dovodi do poboljšane elektronske provodljivosti, superiorne efikasnosti prenosa naelektrisanja, poboljšane sposobnosti adsorpcije i povećanog broja površinskih aktivnih mesta [122]. Da bi se razvile nove hibridne strukture i poboljšala fotokatalitička svojstva, TiO_2 se kombinuje sa ugljenikom u različitim oblicima, kao što su: aktivni ugalj [183], ugljenične nanocevi [184], ugljenični nanoštapovi [185], grafen [186] i $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [187].

Pored toga, materijali na bazi ugljenika mogu služiti ili kao elektronski rezervoari koji prihvataju fotogenerisane elektrone iz TiO_2 [188, 189], ili kao fotosenzibilizatori koji prenose elektrone na TiO_2 [190]. Fotokatalitička efikasnost kompozita TiO_2 /ugljenik zavisi od elektronske strukture ugljeničkog nosača, kao i od hemijske veze odnosno interakcije između ugljenika i TiO_2 [189].

2.10.4. Senzibilizacija bojama

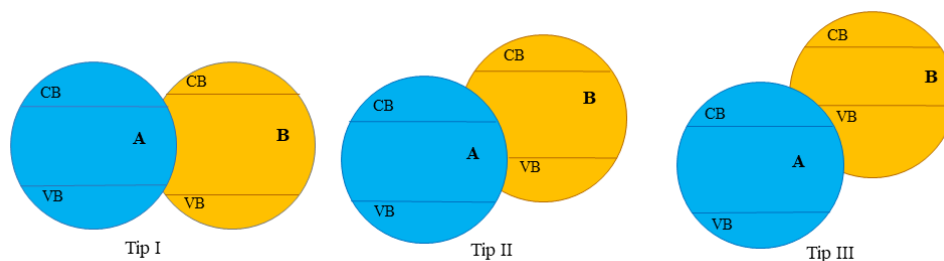
Senzibilizacija TiO_2 organskim bojama predstavlja jednu od strategija za poboljšanje fotokatalitičkih svojstava, jer omogućava proširenje apsorpcionog spektra fotokatalizatora i njegovo efikasno korišćenje sunčeve svetlosti u vidljivom delu spektra. Pri ozračivanju vidljivom svetlošću pobuđeni elektroni molekula boje injektuju se u CB poluprovodnika kako bi pokrenuli katalitičke reakcije. Dvostepeno pobuđivanje elektrona na molekulima senzibilizatora vezanim za TiO_2 poluprovodnik služi kao pokretačka snaga koja olakšava prenos elektrona, čime se podstiče fotokatalitička aktivnost proizvodnje vodonika pod vidljivom svetlošću. Prema literaturnim podacima primećen je razvoj novih senzibilizatora boja: uključujući organska jedinjenja bez metala, senzibilizatore na bazi metala i senzibilizatore tipa donor-most-akceptor (D- π -A). Senzibilizacija poluprovodnikom sa malom zabranjenom zonom se postiže: spajanjem poluprovodnika sa velikim zabranjenom zonom sa poluprovodnikom sa malim zabranjenom zonom sa negativnijim ivicom provodne zone (tj. hibridni ili kompozitni fotokatalizator) [191].

ICT (engl. *Intramolecular Charge Transfer*) kompleksi predstavljaju hemijske sisteme u kojima dolazi do prenosa naelektrisanja unutar molekula ili između dve povezane jedinice u molekulu. Ovaj prenos naelektrisanja obično se dešava između donorskog i akceptorskog dela molekula, pri čemu donor daje elektrone akceptoru, stvarajući različite elektronske raspodele i povećavajući polaritet molekula. ICT kompleksi se često javljaju kod organskih molekula s konjugovanim sistemima, gde intramolekularni prenos naelektrisanja omogućava specifične optičke i elektronske osobine, kao što su apsorpcija svetlosti u vidljivom spektru i fluorescencija. Za razliku od senzibilizacije poluprovodnika bojama, gde je pobuđivanje elektrona dvostepeni proces, kod ICT kompleksa pobuđivanje elektrona iz HOMO orbitala organskih molekula u CB poluprovodnika odvija se u jednom koraku, bez gubitka energije. Ova svojstva čine ICT komplekse značajnim za

njihovu potencijalnu primenu u razvoju solarnih ćelija, i fotokatalitičkih reakcija, kao što su razlaganje vode i razgradnja organskih zagađujućih supstanci [192].

2.10.5. Heterospojevi i kuplovanje poluprovodnika

Dva poluprovodnika sa različitim energetske procepom koji su međupovršinom povezani u sistemu označava se kao heterospoj. Pri solarnom ozračivanju pravac prenosa nosioca naelektrisanja zavisi od relativnih pozicija valentne i provodne zone poluprovodnika koji ulaze u sastav heterospoja. Generalno, postoje tri metode za povezivanje TiO_2 sa drugim fotokatalizatorom/poluprovodnikom (SC) kako bi se formirao jedan od tri tipa heterospoja (tip I, II, III prikazani na slici 15). U principu, elektroni se usmeravaju ka fotokatalizatoru sa pozitivnijom pozicijom ivice provodne zone, dok se šupljine kreću ka materijalu sa negativnijom pozicijom ivice valentne zone. Za tip I ($\text{CB}_{\text{TiO}_2} > \text{CB}_{\text{SC}}$ i $\text{VB}_{\text{TiO}_2} > \text{VB}_{\text{SC}}$) i tip II ($\text{CB}_{\text{TiO}_2} < \text{CB}_{\text{SC}}$ i $\text{VB}_{\text{TiO}_2} < \text{VB}_{\text{SC}}$), elektroni i šupljine difunduju u različite fotokatalizatore u suprotnim pravcima, što dovodi do prostornog razdvajanja nosilaca naelektrisanja, tj. „direktna Z-sheme”. Međutim, za tip III ($\text{CB}_{\text{TiO}_2} < \text{CB}_{\text{SC}}$ i $\text{VB}_{\text{TiO}_2} > \text{VB}_{\text{SC}}$) elektroni i šupljine migriraju sa jednog fotokatalizatora na drugi bez prostornog razdvajanja nosilaca naelektrisanja [122, 193].



Slika 15. Kuplovanje poluprovodnika A i poluprovodnika B u heterospoj tip I, II i III.

2.10.6. Modifikacija morfologije

Transformacija metalnih oksida u jednodimenzionalne (1-D) nanostrukture (nanotrake (engl. *nanoribbon*), nanoštapove (engl. *nanorod*), nanocevi (engl. *nanotube*) i nanožice (engl. *nanowire*)) omogućava razvoj novih materijala sa poboljšanim morfološkim i elektronskim svojstvima [194]. 1D nanostruktura je definisana time da je jedna od njenih dimenzija van nano-opsega (tj. 1–100 nm), recimo dužina, i omogućava se transport nosilaca naelektrisanja duž nje. 1D nanostrukture su privukle veliku pažnju u svim oblastima naučnih istraživanja zbog velikog odnosa dužina/prečnik i ograničenja u radijalnom pravcu. Zbog toga, duž ograničene dimenzije, recimo x- i z-osa, proizvode se kvantne čestice kao što su elektroni, protoni i fononi, dok duž aksijalne dimenzije, recimo y-osa, koja je neograničena dimenzija, omogućava se prenos ovih kvantnih čestica. Po ovome su svojstva 1D nanostrukture izuzetnije u poređenju sa drugim dimenzionalnim strukturama. Osim velikog odnosa dužine i prečnika, 1D TiO_2 nanostrukture su poznate po velikoj specifičnoj površini, poboljšanoj apsorpciji svetlosti, poboljšanom transportu nosilaca naelektrisanja i visokoj efikasnosti razdvajanja nosilaca naelektrisanja. Ova svojstva su proizašla iz 1D geometrije i čine ih potencijalnim kandidatima za višestruku primenu u poređenju sa 0D ili 2D nanostrukturama [119, 195].

Posebno interesovanje je usmereno ka 1-D nanotubularnim strukturama titanata zbog njihove visoke specifične površine (200-400 m^2/g), mezoporozne strukture, nano-dimenzija unutrašnjeg prečnika nanocevi, velike zapremine pora i velikog kapaciteta dopiranja [196, 197]. Iako manje efikasni, titanati poseduju prednosti poput sposobnosti izmene jona i značajne mobilnosti jona, čime mogu prihvatiti veću količinu stranih atoma u poređenju sa TiO_2 strukturama.

2.11. Metode sinteze materijala titanati/ko-katalizator

1D nanostrukture titanata mogu se sintetisati koristeći različite metode, uključujući sol-gel proces, anodnu oksidaciju, hemijsku depoziciju pare i solvo-/hidrotermalne metode [118]. U zavisnosti od procesa i uslova koji se koriste, mogu se kontrolisati morfologija, struktura, oblik, veličina i odnosi dimenzija [119].

2.11.1. Alkalna hidrotermalna metoda

Alkalni hidrotermalni tretman, prvobitno opisan kao „meko-hemijski hidrotermalni tretman”, pionirski su uveli Kasuga i saradnici 1998. godine [198]. Ovaj sintetički postupak podrazumeva hidrotermalno tretiranje prekursora TiO_2 sa koncentrisanim alkalnim rastvorima u teflonom obloženim autoklavima od nerđajućeg čelika, na povišenim temperaturama tokom određenog vremenskog perioda. U ovoj fundamentalnoj studiji [198], anatas TiO_2 kalcinisan iz $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ rastvora, tretiran je koncentrovanom NaOH (2,5; 5, 10 i 20 mol dm^{-3}). Anatas TiO_2 je dalje hidrotermalno tretiran na različitim temperaturama (20, 60 i 110 °C) tokom 20 sati. Dobijeni prahovi su naknadno tretirani sa 0,1 mol dm^{-3} HCl i destilovanom vodom pre sušenja. Utvrđeno je da dobijeni prahovi imaju igličastu morfologiju ujednačenih dimenzija sa prečnikom od približno 8 nm i dužinom od približno 100 nm. Godine 1999. Kasuga i saradnici [199] su potvrdili reproduktivnost ove sinteze kada su koristili anatas i rutil prahove kao početni materijal za TiO_2 , dobijajući slične rezultate kao u originalnoj studiji. Značaj ovog rada je da se formiranje nanotubularnih struktura može postići kroz jednostavan proces proizvodnje, kao i izvanredna ponovljivost sinteze. Od objavljivanja ovih inovativnih radova, alkalni hidrotermalni proces je privukao značajno interesovanje u brojnim naučnim disciplinama. Tokom protekle decenije, mehanizam formiranja, kristalna faza i nanotubularna struktura TiO_2 su neprekidno proučavani i stoga su se formirala oprečna mišljenja u pogledu mehanizma formiranja nanotubularnih struktura.

Nanotubularne strukture mogu se sintetisati alkalnim hidrotermalnim tretmanom koristeći različite kristalne polimorfe TiO_2 [200, 201]. Prijavljeni su neuspeli pokušaji sinteze iz amorfni prekursora pod istim uslovima [202, 203]. Takođe, u sintezi se mogu koristiti komercijalno dostupni prekursori specifične površine i veličine pora [204, 205] ili kalcinisani proizvodi sol-gel sinteze [206]. Samo mali broj sinteza gde se koriste prirodni proizvodi su navedeni u literaturi [207]. Nanotubularne strukture se formiraju kada se koriste blagi do umereni hidrotermalni uslovi na temperaturama između 90 i 160 °C sa rastvorima baze koncentracije između 2,5 i 10 mol dm^{-3} . Kada se koriste ekstremniji hidrotermalni uslovi, primećuje se morfologija nalik trakama. Ovi uslovi uključuju temperature veće od 170 °C i koncentracije veće od 10 mol dm^{-3} [197, 208].

Utvrđeno je da se tokom hidrotermalne pripreme titanatnih nanostrukture Na^+ joni interkaliraju između titanatnih slojeva. Količina interkaliranih Na^+ jona utiče na morfološka, strukturna i fotokatalitička svojstva titanatnih katalizatora. Pokazano je da prisustvo Na^+ jona usporava proces dehidracije tokom termičke obrade titanata, pomerajući faznu transformaciju u anatas i na većim temperaturama. Koristan efekat Na^+ jona ogleda se u očuvanju nanotubularne morfologije titanata [209]. S druge strane, Na^+ joni deluju kao centri rekombinacije, imajući negativan efekat na fotokatalitičku efikasnost [210].

2.11.2. Metode nanošenja ko-katalizatora

Nanošenje prekursora ko-katalizatora, poput jona metala nikla ili platine, na nosač katalizatora obično se izvodi metodom impregnacije koje uključuju mokru i kapilarnu impregnaciju [211, 212]. **Mokrom impregnacijom** nosač se tretira rastvorom čija je zapremina veća od ukupne zapremine pora nosača, pri čemu difuzija kontroliše proces. Višak neizreagovanih jona sa nosača odvaja se pomoću filtriranja ili centrifugiranja, nakon čega se sušenjem uklanja višak rastvarača. Metodom **kapilarne impregnacije**, rastvor pod uticajem kapilarnih sila ulazi u pore nosača, pri čemu je zapremina rastvora sa definisanom koncentracijom jona metala manja ili jednaka od

ukupne zapremine pora nosača. Isparljive komponente se eliminišu sušenjem i/ili žarenjem, pri čemu se metal ugrađuje u strukturu nosača. Uspešnost metode impregnacije zavisi od koncentracije prekursora i temperature. Prednosti impregnacije u odnosu na druge metode su jednostavnost, ekonomičnost i mogućnost precizne kontrole koncentracije jona metala, pri čemu je omogućeno efikasno nanošenje ko-katalizatora bez narušavanja strukture nosača katalizatora [211, 212].

Precipitacija je jedna od metoda koja se koristi za nanošenje prekursora ko-katalizatora na nosač katalizatora. Prednosti ove tehnike su: omogućavanje ravnomerne distribucije katalitički aktivnih vrsta unutar nosača pri čemu se mogu poboljšati katalitičke performanse; kontrola pH vrednosti i temperature tokom taloženja koja je ključna za postizanje željene morfologije i veličine čestica. Metoda se izvodi tako što se prvo priprema vodeni rastvor koji sadrži prekursore metala (najčešće soli metala) i nosača, zatim se u rastvor postepeno dodaje precipitant poput amonijaka, natrijum hidroksida ili uree. Ovaj precipitant izaziva simultano taloženje metalnih jona i jona nosača, formirajući čvrsti precipitat. Metalni joni i joni nosača se talože, stvarajući uniformni precipitat koji sadrži obe komponente. Zatim se talog filtrira, ispira od zaostalih nečistoća, i na kraju suši i kalciniše/žari, što omogućava transformaciju amorfnih taloga u kristalne faze i dodatno učvršćivanje aktivnih komponenti unutar nosača [213, 214].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ovog poglavlja je da se predstave i opišu procedure i tehnike korišćene tokom izrade doktorske disertacije, uključujući metode pripreme fotokatalizatora (hidrotermalnu sintezu prekursora, dopiranje nemetala i metalnih ko-katalizatora, redukciju metalnih vrsta), karakterizaciju sintetisanih katalizatora i ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih titanatnih katalizatora u proizvodnji vodonika. Fotokatalizatori su okarakterisani korišćenjem različitih tehnika uključujući difrakciju pomoću rendgenskih zraka (XRD), niskotemperaturnu fizisorpciju azotom, fotoelektronsku spektroskopiju X-zracima (XPS), temperaturno-programiranu redukciju/desorpciju (TPRD), difuziono-refleksionu spektroskopiju (DRS) i difuziono-refleksionu infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom (DRIFTS).

3.1. Sinteza nanokatalizatora

3.1.1. Sinteza prekursora titanatnih nanokatalizatora i titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom

Hidrotermalna sinteza katalizatora je vršena u komercijalnom reaktoru za hidrotermalnu sintezu (Berghof, BR100/200 Eningen, Nemačka) sa mešalicom koji je predstavljena na slici 16.



Slika 16. Fotografija komercijalnog Berghof reaktora: 1) reakcioni sud sa teflonskim umetkom i glavom reaktora opremljenom mešalicom, manometrom i sistemima doziranja reaktanata i uzorkovanja, 2) nosač reaktorske posude sa grejnom oblogom, 3) kontroler brzine mešanja, 4) kontroler temperature.

Titanatni nanokatalizatori (TNT) su sintetisani hidrotermalnom metodom, koju su prvi razvili Kasuga i saradnici [198]. Za sintezu TNT prekursora u komercijalnom hidrotermalnom reaktoru korišćeno je 4 g titanijum(IV)-oksida (Evonik Degussa GmbH, Esen, Nemačka, Aeroxide

P25 TiO₂, 70 % anatas 30 % rutil, specifične površine 52 m²/g i prečnika čestica 30 nm) i 0,25 dm³ rastvora 10 mol dm⁻³ natrijum hidroksida (NaOH, Merck, Darmštad, Nemačka). Sinteza je vršena pri temperaturi od 150 °C tokom 24 sata uz konstantno mešanje. Nakon hidrotermalne sinteze suspenzija je filtrirana, i precipitat bele boje podeljen je na dva dela i označen sa **Na-TNT**. Prvi deo precipitata je redispersovan u 0,15 dm³ rastvora 0,1 mol dm⁻³ hlorovodonične kiseline (HCl, Merck, Darmštad, Nemačka) tokom 24 sata kako bi se izvršila jonska izmena natrijumovih jona (Na⁺) sa vodoničnim jonima (H⁺). Drugi deo precipitata je redispersovan u 0,05 dm³ rastvora 2 mol dm⁻³ amonijum nitrata (NH₄NO₃, ALKALOID AD, Skoplje, Severna Makedonija) tokom 24 sata, kako bi se izvršila jonska izmena natrijumovih jona (Na⁺) sa amonijum jonima (NH₄⁺). Proces redispersovanja i ispiranja ponovljen je 4 puta kako bi se izvršila kompletna jonska izmena, nakon čega su dobijeni precipitati bele boje isprani sa destilovanom vodom do postizanja neutralne pH vrednosti. Nakon ispiranja dobijeni precipitati su sušeni na 80 °C tokom 24 sata (Memmert™ Universal Oven UF75PLUS, Švabah, Nemačka). Ovako dobijeni prekursori katalizatora kod kojih je izvršena jonska izmena sa H⁺ jonima je označena sa **H-TNT**, a prekursori katalizatora kod kojih je izvršena jonska izmena sa NH₄⁺ jonima je označena sa **NH₄-TNT**. Uzorak NH₄-TNT kalcinisan je u struji vazduha (Carbolite Economy Chamber Furnace ELF peć, Berlin, Nemačka) na temperaturi od 400 °C tokom 3 sata i dobijeni proizvod je označen sa **N-TNT**. Redukcijom NH₄-TNT u struji H₂/Ar (5 % H₂ u H₂/Ar smeši, 20 cm³/min brzina protoka) na temperaturi 500 °C (brzina zagrevanja 5 °C/min) dobijeni su uzorci koji su označeni sa **N-TNT-500**.

3.1.2. Sinteza nikel-titanatnih nanokatalizatora (Ni-TNT)

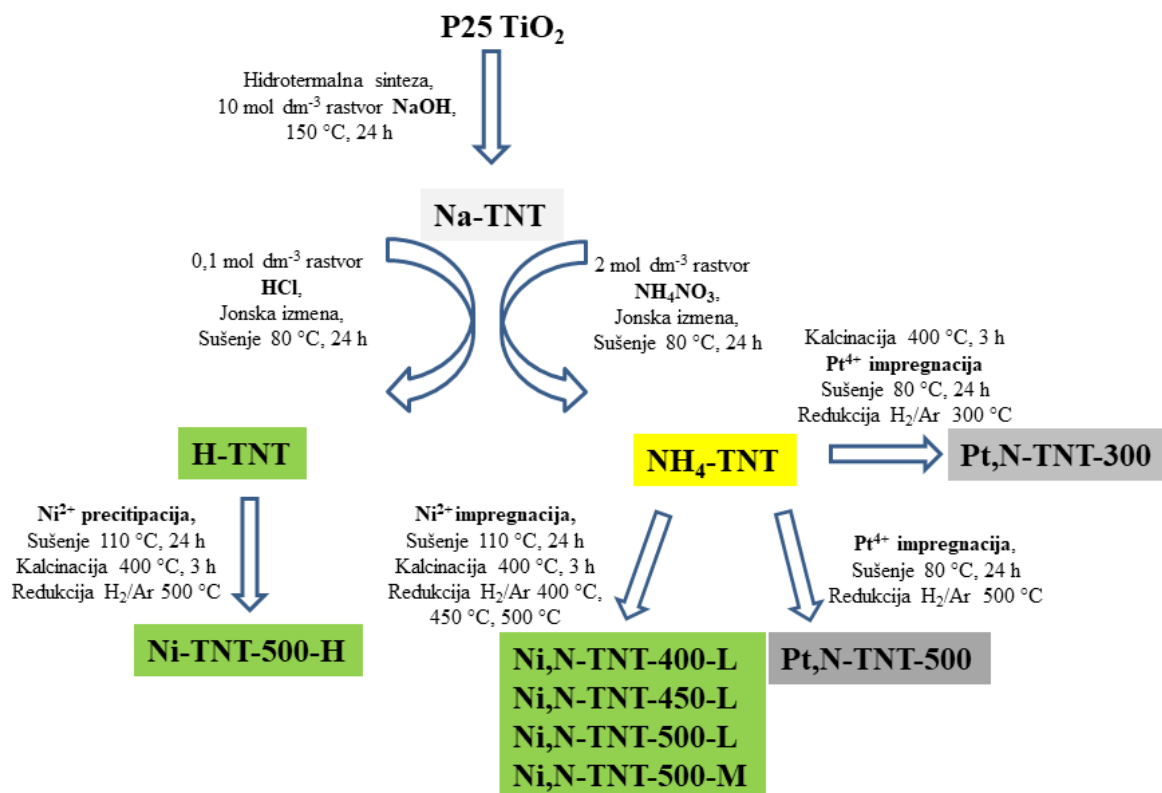
Nikel-titanatni katalizatori sintetisani su metodom precipitacije. U prvom koraku sinteze 0,165 g nikel(II)-nitrata (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Acros Organics, Nju Džerzi, SAD) i 0,127 g glicerola (Zorka Pharma, Šabac, Srbija) dodati su u 20 cm³ destilovane vode kako bi se formirao kompleks između nikla i glicerola. Zatim je 1,50 g H-TNT dispergovan u rastvor formiranog kompleksa. Nikl vrste su istaložene na H-TNT katalizatoru dodavanjem 0,5 mol dm⁻³ rastvora NaOH pri konstantnom mešanju tokom 1 sata dok nije postignuta pH vrednost 12 [214]. Formirani precipitat zelene boje (Ni(OH)₂TNT) ispran je nekoliko puta sa destilovanom vodom i osušen na 110 °C tokom 24 sata, a zatim kalcinisan u struji vazduha na 400 °C tokom 3 sata. Redukcija nikel katalizatora je vršena na temperaturi od 500 °C u struji H₂/Ar (5 % H₂ u H₂/Ar smeši, 20 cm³/min protok, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min) ovako dobijeni proizvodi su označeni sa **Ni-TNT**. Nominalna količina nikla u katalizatoru bila je 2 mas. %. Prema sadržaju rezidualnog natrijuma u uzorcima, Ni-TNT je klasifikovan kao katalizator sa visokim („H”) sadržajem natrijuma.

3.1.3. Sinteza nikel-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom (Ni,N-TNT)

Nikel-titanatni katalizatori dopirani azotom pripremljeni su metodom impregnacije. U prvom koraku sinteze dodate su različite mase Ni(NO₃)₂·6H₂O u 10 cm³ apsolutnog etanola (GRAM, Beograd, Srbija) da bi se pripremili katalizatori koji će imati nominalan sadržaj nikla od 1 mas. %, 2 mas. %, 3 mas. % ili 5 mas. %. Zatim je 0,5 g NH₄-TNT prekursora dispergovan u svaki od ovih rastvora, pri konstantnom mešanju tokom 30 minuta na magnetnoj mešalici (Heidolph, MR HEI-STANDARD, Štaufen, Nemačka). Suspenzije su zatim sušene na 80 °C do potpunog isparavanja rastvarača. Nakon toga, prekursori su kalcinisani u struji vazduha na 400 °C tokom 3 sata i označeni kao xNiO,N-TNT, gde x odgovara nominalnoj količini nikla u katalizatorima. Finalni katalizatori su dobijeni nakon redukcije nikla vodonikom na različitim temperaturama (400 °C, 450 °C i 500 °C). Uslovi redukcije su bili isti kao i kod pripreme uzorka 2%Ni-TNT-H (5 % H₂ u H₂/Ar smeši, 20 cm³/min protok, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min). Pripremljeni katalizatori su označeni kao xNi,N-TNT-i, gde „x” odgovara nominalnoj količini dopiranog nikla, dok „i” odgovara primenjenoj temperaturi redukcije. Prema sadržaju rezidualnog natrijuma u uzorcima, katalizatori xNi,N-TNT-i su podeljeni u dve serije: sa niskim („L”) i srednjim („M”) sadržajem natrijuma.

3.1.4. Sinteza platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom (Pt,N-TNT)

Platina-titanatni katalizatori sintetisani su metodom impregnacije. Kako bi se pripremili katalizatori koji će imati nominalan sadržaj platine od 0,5 mas. % postepeno je dodavana hloroplatinska kiselina 0,01 mol dm⁻³ (H₂PtCl₆·6H₂O, Alfa Aesar, Lesteršir, Ujedinjeno Kraljevstvo) u sledeće rastvore: 10 cm³ dispergovani etanolni rastvori N-TNT i dispergovani etanolni rastvori NH₄-TNT pri konstantnom mešanju tokom 30 minuta. Suspenzije su zatim sušene na 80 °C tokom 12 sati. Zatim su prekursori katalizatora redukovani vodonikom (5 % H₂ u H₂/Ar smeši, 20 cm³/min protok, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min) na temperaturama od 300 °C i 500 °C. Uzorci su označeni kao **Pt,N-TNT-300** i **Pt,N-TNT-500**, u zavisnosti od primenjene temperature redukcije. Šema sinteze nikel-titanatnih i platina-titanatnih katalizatora je predstavljena na slici 17.



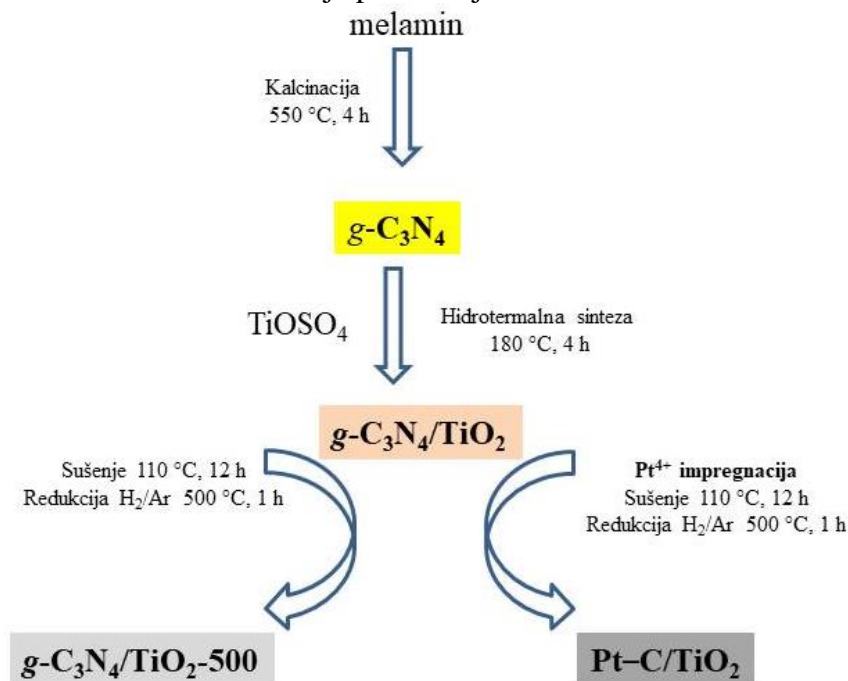
Slika 17. Šema sinteze nikel-titanatnih nanokatalizatora, nikel-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom i platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom.

3.1.5. Sinteza platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora dopiranih ugljenikom (Pt-C/TiO₂)

Grafitni ugljen-nitrid (**g-C₃N₄**) je sintetisan polikondezacijom melamina, prema sledećem protokolu: 6 g melamina (Acros Organics, Poznan, Poljska) prebačeno je u kvarcni lončić koji je zatvoren sa poklopcem i kalcinisan na 550 °C na vazduhu tokom 4 sata pri brzini zagrevanja od 2 °C/min. Dobijeni proizvod svetlo žute boje označen je skraćenicom **g-C₃N₄**.

4 g titanijum(IV)-oksisulfata (TiOSO₄, Alfa Aesar, Karlsruhe, Nemačka) dispergovan je u 200 cm³ dejonizovane vode pri konstantnom mešanju tokom 30 minuta. Potom je 1 g **g-C₃N₄** dodat disperziji i mešanje je nastavljeno dodatnih 10 minuta. Zatim je disperzija prebačena u komercijalni Berghof hidrotermalni reaktor na temperaturi od 180 °C tokom 4 sata. Dobijena suspenzija je filtrirana, a dobijeni precipitat ispran je nekoliko puta destilovanom vodom i formirani prah svetložute boje (**g-C₃N₄/TiO₂**) je sušen na 110 °C tokom 12 sati. Dalje su uzorci podvrgnuti redukciji u vodoniku (100 % H₂, 20 cm³/min protok, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min) na temperaturi od 500 °C tokom 1 sata, pri čemu je dobijen kompozit označen sa **g-C₃N₄/TiO₂-500**.

Kompozitni Pt–C/TiO₂ nanokatalizator sintetisan je metodom impregnacije. Kako bi se pripremili katalizatori koji će imati nominalan sadržaj platine od 0,5 mas. % postepeno je dodavana hloroplatinska kiselina 0,01 mol dm⁻³ (H₂PtCl₆·6H₂O, Alfa Aesar, Lesteršir, Ujedinjeno Kraljevstvo) u dispergovan vodeni rastvor uzorka *g*-C₃N₄/TiO₂ pri konstantnom mešanju tokom 30 minuta, a zatim je uzorak sušen na 110 °C tokom 12 sati. Finalni kompozit je dobijen redukcijom u vodoniku (100 % H₂, 20 cm³/min protok, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min) na temperaturi od 500 °C tokom 1 sata. Finalni katalizator označen je kao Pt–C/TiO₂. Šema sinteze kompozitnog Pt–C/TiO₂ nanokatalizatora je predstavljena na slici 18.



Slika 18. Šema sinteze Pt–C/TiO₂ kompozitnog nanokatalizatora.

3.2. Metode ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka

3.2.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha XRD

Kristalna struktura uzoraka identifikovana je rendgensko-strukturnom difrakcijom praha na difraktometru, (PANalytical X'Pert Pro, Malvern, Ujedinjeno Kraljevstvo) korišćenjem Cu K $\alpha_{1,2}$ zračenja talasne dužine $\lambda=0,154$ nm. Difrakcioni podaci prikupljeni su u opsegu 2θ ugla od 5° do 90° sa korakom od 0,034° brzinom od 1° min⁻¹. Identifikacija struktura i faza urađena je korišćenjem softverskog paketa X'pert high score. Iz dobijenih difraktograma izračunate su veličine kristalita primenom Šererove jednačine (engl. *Scherrer*) (jednačina 21) [215, 216] za odabrani pik na određenoj θ vrednosti, gde su d -srednja vrednost veličine kristalita, K -bezdimenzioni faktor koji obično ima vrednost od oko 0,9; λ -talasna dužina zračenja; β -vrednost širine na poluvisini (FWHM) i θ - Bragov (engl. *Bragg*) ugao.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (21)$$

Međuslojno rastojanje titanata je izračunato pomoću Bragove (engl. *Bragg*) jednačine [217] (jednačina 22):

$$2 d \sin \theta = n \alpha \quad (22)$$

gde je: n - ceo broj koji ujedno označava red refleksije,
 α - talasna dužina rendgenskih zraka,
 d - rastojanje određenog niza kristalografskih ravni,
 θ - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni.

3.2.2. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Niskotemperaturna fizisorpcija azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ je vršena na uređaju Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan (Thermo Scientific, Voltam, SAD). Prikupljeni podaci analizirani su upotrebom programskog paketa Advanced Data Processing verzija 5.1. Pre merenja, uzorci su degazirani na $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 6 sati. Specifična površina (S_{BET}) izračunata je iz linearnog dela adsorpcionih izoterma azota pomoću BET (engl. *Brunauer-Emmett-Teller*) [218] metode, dok su raspodele veličine pora i zapremina mezopora izračunate iz grane desorpcije odgovarajuće izoterme azota, korišćenjem BJH (engl. *Barrett-Joyner-Halenda*) metode [219]. Ukupna zapremina pora određena je metodom Gureviča (engl. *Gurevich*) [220] za vrednost relativnog pritiska $p/p_0=0,99$. Na osnovu oblika adsorpciono-desorpcionih izoterma i njihovih histerezisa korelisan je dominantni tip pora i njihov oblik sa IUPAC nomenklaturom [220].

3.2.3. Temperaturno-programirana redukcija i desorpcija

Temperaturno-programirana redukcija (TPR) i desorpcija (TPD) prekursora i katalizatora vršene su na uređaju Thermo Finnigan TPRDO 1100 (Thermo Scientific, Voltam, SAD) sa detektorom termalne provodljivosti (TCD) povezanim na maseni (MS) detektor Thermo Star GSD320 (Pfeiffer Vacuum Technology AG, Aslar, Nemačka).

Za TPR eksperimente, uzorci su prvo tretirani u struji Ar na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 1 sata ($20\text{ cm}^3/\text{min}$ protok, sa brzinom zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). TPR profili (potrošnja vodonika u funkciji temperature) sintetisanih katalizatora su praćeni u temperaturnom opsegu od $45\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }\%$ H_2 u smeši H_2/Ar , $20\text{ cm}^3/\text{min}$ protok, sa brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Redukcija uzoraka na prethodno izabranim temperaturama izvedena je u struji H_2/Ar ($5\text{ }\%$ H_2 u smeši H_2/Ar , brzinom protoka $20\text{ cm}^3/\text{min}$ i brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) tokom 3 sata. Ukupna količina utrošenog vodonika, izračunata integracijom površine pika i korišćenjem faktora korekcije za H_2 dobijenog kalibracijom signala, potvrđuje potpunu redukciju Ni i Pt vrsta.

Za TPD eksperimente, uzorci su prvo tretirani u struji Ar na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 1 sata ($20\text{ cm}^3/\text{min}$ protok, sa brzinom zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Alkohol je adsorbovan na površini N-TNT-500 katalizatora tako što je katalizator ($0,06\text{ g}$) izložen gasu koji sadrži alkohol ($5\text{ }\%$ alkohol u He, protok $20\text{ cm}^3/\text{min}$) tokom 1 sata. Nakon adsorpcije, reakciona smeša je pročišćena strujom Ar na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($20\text{ cm}^3/\text{min}$ protok, sa brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) tokom 1 sata da se ukloni višak ne-adsorbovanog alkohola. Desorpcioni profili alkohola su praćeni u temperaturnom opsegu od $45\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ u struji Ar ($20\text{ cm}^3/\text{min}$ protok, sa brzinom zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

3.2.4. Morfološka svojstva

Morfološka svojstva uzoraka ispitivana su skenirajućom elektronskom mikroskopijom korišćenjem: skenirajućeg elektronskog mikroskopa SUPRA35VP (Carl Zeiss, Oberkochen, Nemačka) u kombinaciji sa energetske-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDAX) Inca 400 (Oxford Instruments, Abingdon na Temzi, UK); skenirajućeg elektronskog mikroskopa FEI Nova Nano SEM 650 (Thermo Fisher Scientific, Voltam, SAD) sa primenjenim naponom na 5 kV . Elementarni sastav je određen pri naponu od 20 kV , korišćenjem otvora od $60\text{ }\mu\text{m}$ na radnoj udaljenosti od $8,5\text{ mm}$. Prikazana je prosečna vrednost tri merenja na različitim lokacijama.

Morfološka svojstva katalizatora dodatno su ispitivana transmisio-elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HR-TEM) koristeći FE-TEM HF5000 mikroskop (Hitachi, Tokio, Japan), sa primenjenim naponom od 200 keV , u kombinaciji sa energetske-disperzivnom rendgenskom spektroskopijom priključenim za HR-TEM uređaj koji radi u režimu skenirajuće transmisije (engl. *Scanning Transmission*). Korišćen je softverski paket Image Pro plus softver za izračunavanje međuravanskog rastojanja kristalnih ravni anatas faze TiO_2 , C i Pt.

3.2.5. Difuziono-refleksiona spektroskopija

Difuziono-refleksiona spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti korišćena je u cilju ispitivanja optičkih svojstava katalizatora odnosno apsorpcionih osobina i energetskog procepa karakterističnog za različite poluprovodničke materijale. DRS merenja su rađena na uređaju Nicolet Evolution 500 (Thermo Electron Corporation, Voltam, SAD), opremljenim integrisanom sferom, nosačem uzorka i standardom. Sva merenja su vršena u opsegu 220–800 nm, a kao kalibracioni standard je korišćen komercijalni USRS 9002 Spectralon LabsSphere. Merenjem se dobija refleksioni spektar, a na osnovu Kubelka-Munk teorije [221, 222] (jednačina 23) merene vrednosti refleksije prevode se u Kubelka-Munk funkciju f_{R_∞} .

$$f_{R_\infty} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 R_\infty} \quad (23)$$

gde je R_∞ - beskonačna reflektansa kada uzorak postigne stanje u kojem dodatno povećanje debljine uzorka ne menja reflektansu.

3.2.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom u režimu difuzne refleksije

Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa određena je pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (engl. *Fourier*) transformacijom u režimu difuzne refleksije (DRIFTS). Infracrveni spektri ispitivanih uzoraka su snimani korišćenjem Thermo Nicolet 6700 FTIR spektrometra (Thermo Fisher Scientific, Voltam, SAD) sa dodatkom za difuznu refleksiju Collector II pri spektralnoj rezoluciji od 4 cm⁻¹ i 128 skenova u oblasti od 4000–400 cm⁻¹.

3.2.7. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima

XPS analiza uzoraka vršena je na instrumentu Kratos AXIS Ultra spektrometar sa monohromatskim Al-K α rendgenskim izvorom (1486,6 eV). Spektri su sakupljeni sa tri tačke na površini uzorka (300 μ m \times 700 μ m) sa 3 poteza. Anoda je podešena na napon od 120 V, a hemisferični analizator energije elektrona je radio pri energiji prolaza od 20 eV za pri merenjima spektra visoke rezolucije. Merenja su vršena sa neutralizatorom naelektrisanja. XPS spektri su analizirani korišćenjem softvera Kratos Vision 2. Kalibracija je urađena postavljanjem glavnog pika C 1s ugljenika na 284,4 eV. Oduzimanje pozadinskih signala je izvedeno Širli (engl. *Shirley*) funkcijom. Hemijski sastav i oksidaciono stanje svih elemenata je izračunata kao srednja vrednost za tri tačke. Spektri visoke rezolucije su prikupljeni za specifične oblasti: C 1s (300–270 eV), O 1s (540–520 eV), N 1s (415–390 eV), Ti 2p (470–450 eV), Na 1s (1085–1065 eV), Pt 4f (85–65 eV) i Ni 2p (860–840 eV).

3.2.8. Elektrohemijska karakterizacija

Mot-Šotki merenja vršena su u troelektrodnom sistemu koji koristi Autolab elektrohemijsku radnu stanicu (Autolab PGSTAT302 N, Metrohm-Autolab, BV, Holandija) na frekvenciji od 1000 Hz, sa korakom od 50 mV u opsegu od 1 do –1 V u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ (pri pH vrednosti 7,5). Referentna elektroda je bila Ag/AgCl u 3 mol dm⁻³ rastvoru KCl, dok je platina korišćena kao kontra elektroda. Radna elektroda je pripremljena na sledeći način: 5 mg svakog uzorka je pomešano sa 0,45 cm³ etanola i 0,02 cm³ rastvora Nafion-a. Homogeni uzorak je izliven na elektrodu od staklastog ugljenika (površina 0,0314 cm²) i osušen na sobnoj temperaturi da bi se dobio tanak film na elektrodi od staklastog ugljenika.

3.2.9. Pulsna hemisorpcija ugljenik(II)-oksidom CO PA

Pulsna hemisorpcija pomoću CO je tehnika koja omogućava detaljnu karakterizaciju aktivnih mesta i disperzije metala. CO PA metoda se zasniva na adsorpciji CO u diskretnim pulsevima, pri čemu se meri količina adsorbovanog gasa. Za određivanje disperzije Pt korišćen je uređaj Micromeritics Autochem II 2920 (Micromeritics Instrument Corp., Norkros, SAD) opremljen detektorom termalne provodljivosti. Uzorci (100 mg) su prethodno tretirani u 5 % H₂/Ar (čistoća gasova 99,99 %, Messer) tokom 1 sata, nakon čega su tretirani u He (99,99 %, Messer, 50 cm³/min protok) tokom 30 minuta na temperaturi od 250 °C. Uzorci su ohlađeni i tretirani na 40 °C u struji 5 % CO/He (čistoća gasova 99,99 %, Messer) u protoku He (20 cm³/min brzina protoka). Površina atoma Pt je izračunata na osnovu stehiometrijskog faktora CO/Pt=1 i prosečne površine Pt atoma od 0,084 nm², bazirano na proseku površina atoma Pt (1 0 0), Pt (1 1 1) i Pt (1 1 0) [223]. Prosečna veličina Pt čestica je izračunata na osnovu pretpostavke o sferičnom obliku Pt čestica.

3.3. Ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti katalizatora u proizvodnji vodonika

3.3.1. Gasna hromatografija

Gasna hromatografija u kombinaciji sa masenom spektrometrijom pruža moćan alat za detaljnu analizu hemijskih smeša, omogućavajući preciznu identifikaciju i kvantifikaciju komponenti u uzorku [224]. Gasna hromatografija je ključna tehnika koja se koristi za detekciju vodonika tokom procesa fotokatalitičkog razlaganja vode. Ova metoda omogućava precizno razdvajanje, identifikaciju i kvantifikaciju vodonika. Uzorak gasa, koji se oslobađa tokom fotokatalitičkog razlaganja vode, uzima se iz reakcione smeše. Ovaj gas obično sadrži mešavinu vodonika, kiseonika, azota i eventualno drugih gasova (CO, CH₄, H₂O). Uzorak reakcione gasne smeše se injektuje u gasni hromatograf pomoću petlje za uzorkovanje gasa. Mobilna faza, obično inertni gas poput argona, azota ili helijuma nosi uzorak kroz kolonu [224]. Unutar kolone gasnog hromatografa, različite komponente uzorka se razdvajaju na osnovu njihovih interakcija sa stacionarnom fazom. Vodonik, kao najlakši molekul, prolazi kroz kolonu brže od drugih gasova. Nakon razdvajanja, komponente uzorka dolaze do detektora. Termalno provodljivi detektor je često korišćen za detekciju vodonika zbog sposobnosti da meri i minimalne promene u termalnoj provodljivosti gasa. TCD može detektovati vodonik veoma precizno, što ga čini idealnim za ovu primenu. Detektor šalje električne signale koji se registruju i prikazuju kao pikovi na hromatogramu. Visina i površina pika proporcionalne su koncentraciji vodonika u uzorku pa se koriste za izračunavanje korekcionih faktora koristeći kalibracione smese. Na osnovu ovih podataka, može se kvantitativno odrediti količina proizvedenog vodonika.

Gasni hromatografi (GC) korišćeni u ovoj disertaciji su:

- (I) Perkin Elmer F33 (PerkinElmer Inc., Šelton, SAD) opremljen sa pakovanom kolonom molekulsko sito 5A (2 m) i TCD detektorom. Kalibracija je rađena pre svakog katalitičkog testa sa različitim zapreminama 1 % vodonika injektovanog pomoću mikrošprica da bi se proverila linearnost i konstruisala kalibraciona prava.
- (II) Shimadzu GC-8A (Shimadzu Corporation, Duizburg, Nemačka) opremljen sa pakovanom kolonom molekulsko sito 5A (2 m) i TCD detektorom. Kalibracija je rađena pomoću komercijalne gasne smeše Scotty IV SUPELCO sa 1 % vodonika, 1 % kiseonika, 1 % ugljenik(II)-oksida, 1 % ugljenik(IV)-oksida, 1 % metana u azotu (Sigma Aldrich, Darmštad, Nemačka) pri čemu je gasna smeša injektovana preko petlje za uzorkovanje gasa.

Korišćena kolona je omogućila razdvajanje sledećih gasova: vodonika, kiseonika, azota, ugljenik(II)-oksida i metana. Argon ima znatno manju toplotnu provodljivost u poređenju sa vodonikom, pa ova razlika između argona i vodonika omogućava bolju osetljivost TCD-a tako da detektuje i niže koncentraciju vodonika. Temperatura kolone je bila podešena na 80 °C, dok je temperatura injektora i detektora bila podešena na 100 °C. Praćenje eluiranja gasova reakcione

smeše na izlasku iz kolone i njihova detekcija rađena je pomoću programa N2000 Chromatostation Chromatography Data System. Pomoću pomenutog programa rađena je i kvantifikacija gasova iz reakcione smeše.

Za kvalitativnu analizu proizvoda fotokatalitičke reakcije u tečnoj fazi korišćen je gasni hromatograf 7890A sistem (Agilent Technologies, Santa Klara, SAD) sa 5975C inertnim XL EI/CI masenim detektorom (MS) i plameno jonizacionim detektorom (FID). Gasno-hromatografska kapilarna kolona je u ovom sistemu povezana na dvosmerni razdelnik kojim analiti silaze sa kolone deli na dva dela i prenose do detektora. Za hromatografsku analizu korišćeni su sledeći uslovi: polarna HP-Carbowax 20M kapilarna kolona (dužine 30 m, unutrašnji prečnik 0,32 mm i debljina filma stacionarne faze 0,25 μm ; Agilent Technologies, Santa Klara, SAD) pri konstantnom protoku helijuma 4,5 cm^3/min , u split režimu 1/10, i temperaturnom programu (prvih dva minuta početna temperatura kolone je bila 40 $^{\circ}\text{C}$ sa kontinualnim porastom od 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 160 $^{\circ}\text{C}$, poslednjih pet minuta kolona je grejana na 160 $^{\circ}\text{C}$). Zapremina injektovanog uzorka je bila 0,5 μl , temperatura injektora je bila 220 $^{\circ}\text{C}$. Temperatura FID detektora je iznosila 250 $^{\circ}\text{C}$. Kvantitativna gasno-hromatografska analiza je izvedena na DB-WAX koloni (30 m dužine, debljine filma 1,0 μm i prečnika 0,53 mm), pri istim hromatografskim uslovima koristeći kalibracione standarde detektovanih komponenti dobijene GC/MS analizom.

3.3.2. Fotokatalitički testovi

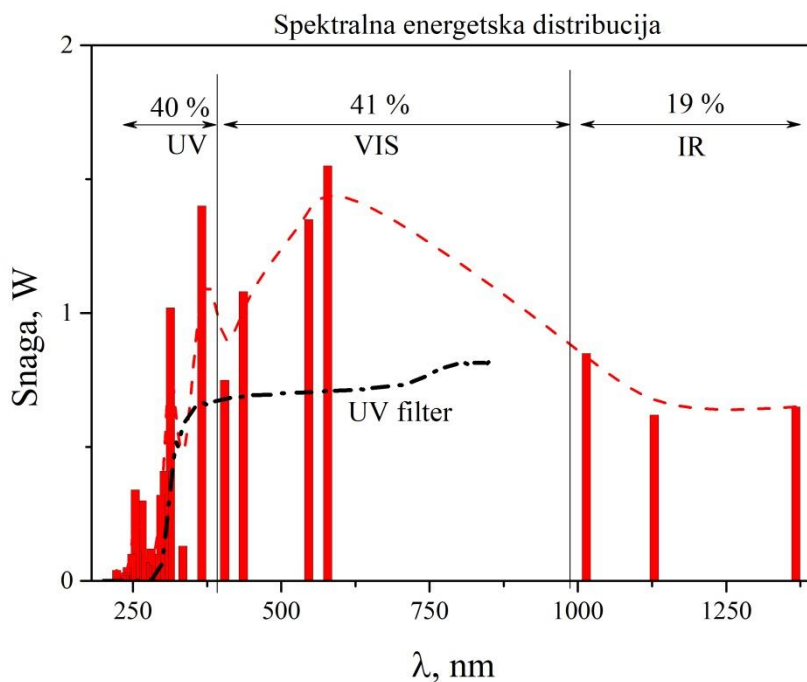
Aktivnost niki-titanatnih, niki-titanatnih katalizatora dopiranih azotom i platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom ispitivana je u fotokatalitičkoj proizvodnji vodonika pri UV/VIS zračenjem (40 % ultraljubičaste, 41 % vidljive i 19 % infracrvene svetlosti). Spektralna distribucija zračenja lampe je prikazana na slici 19. Fotokatalitički testovi rađeni su pri temperaturi od 25 $^{\circ}\text{C}$ koja je održavana pomoću termostatskog cirkularnog kupatila JULABO F25 (JULABO GmbH, Zelbah, Nemačka) pri atmosferskom pritisku u fotokatalitičkom reaktoru (Ace glass, Vajnland, SAD) sa standardnim reaktorom, kvarcnim posudom za uranjanje i Hg lampom sa snagom od 100 W (7825–30 Ace Glass, Inc. Vajnland, SAD). Apsorpcioni blokatori (Pyrex 7740, 7835-44, Ace Glass, Vajnland, SAD) su korišćeni kao filteri UV zračenja (>360 nm), pri izvođenju fotokatalitičkih testova označenih kao VIS.

Fotokatalitička aktivnost ispitivana je u suspenziji koja se sastoji od: (a) 125 mg fotokatalizatora, 250 cm^3 vode i 2,5 cm^3 2-propanola, (b) 125 mg fotokatalizatora, 250 cm^3 vodenog rastvora alkohola koncentracije 0,2 mol dm^{-3} (tabela 3). Pre početka ozračivanja iz reakcione suspenzije je uklonjen kiseonik tokom 60 minuta pomoću Ar kao nosećeg gasa. Na početku ozračivanja protok argona je podešen na 15 cm^3/min da bi se preneo proizvedeni vodonik iz reakcionog suda u petlju za uzorkovanje gasa na gasnom hromatografu. Tokom ozračivanja, koncentracija gasa je analizirana pri uzorkovanju u konstantnom vremenskom intervalu pomoću petlje na gasnom hromatografu. Šema fotokatalitičkog reaktora je predstavljena na slici 20.

Ispitivanje mehanizma deaktivacije katalizatora Pt-C/TiO₂ sprovedena su korišćenjem dve grupe testova. Prva grupa ispitivanja izvedena je upotrebom svežih vodenih rastvora 2-propanola korišćenjem deaktiviranih katalizatora. Deaktivirani katalizator u ovom slučaju predstavljao je katalizator koji je odvojen od vodenog rastvora 2-propanola nakon katalitičkog testa, ispran vodom, osušen i koji će biti upotrebljen u sledećem katalitičkom ciklusu. Katalizator koji je prethodno bio deaktiviran pod simuliranom solarnom svetlošću (označen kao SLD katalizator) je testiran pod vidljivom svetlošću u sledećem ciklusu, i obratno; katalizator koji je prethodno bio deaktiviran pod vidljivom svetlošću (označen kao VLD katalizator) je testiran pod simuliranom solarnom svetlošću u sledećem ciklusu. Druga grupa ispitivanja izvedena je korišćenjem svežih katalizatora sa deaktiviranim vodenim rastvorima 2-propanola koji su dobijeni nakon 180 min katalitičke reakcije pod simuliranim solarnim zračenjem i vidljivim zračenjem. Rastvor deaktiviran pod simuliranim solarnim zračenjem označen je kao SLDS, dok je rastvor deaktiviran pod vidljivom zračenjem označen kao VLDS.

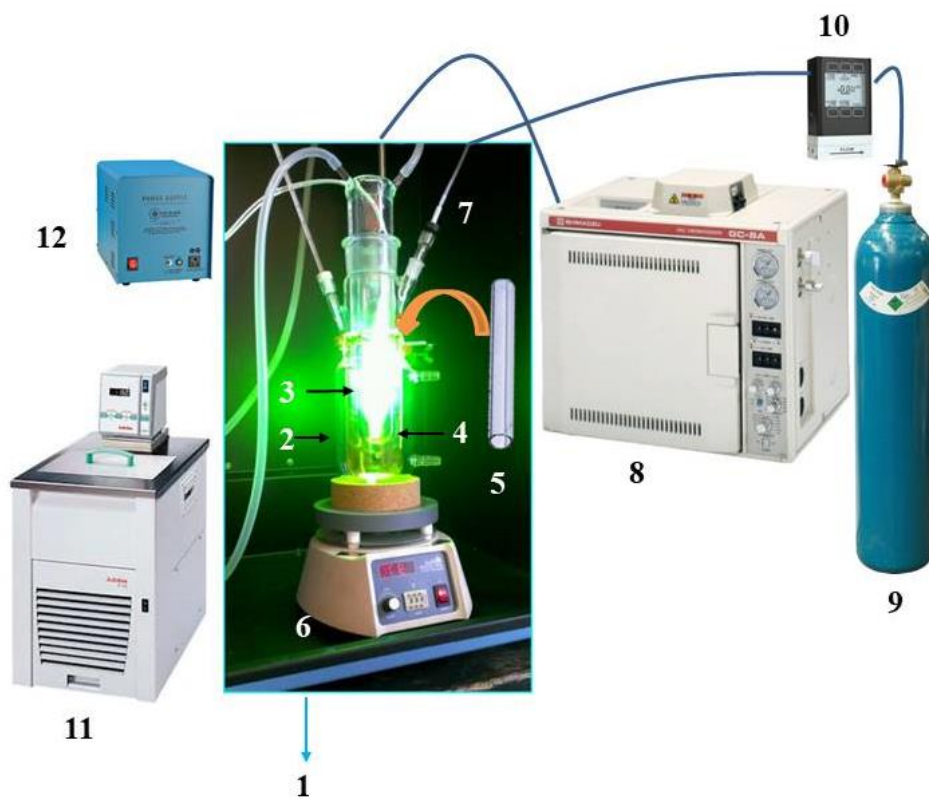
Tabela 3. Korišćeni alkoholi kao žrtveni agensi tokom fotokatalitičke reakcije

Alkohol	Proizvođač
Metanol	J.T.Baker, Poljska
Etanol	GRAM, Srbija
1-propanol	Sigma-Aldrich, Nemačka
2-propanol	HEMOSS, Srbija
1-butanol	Alfa Aesar, Nemačka
2-butanol	Sigma-Aldrich, Argentina
Terc-butanol	Sigma-Aldrich, Holandija



Slika 19. Raspodela energetskog zračenja Hg lampe snage 100 W (model L7825-30).

Hg lampa (Ace glass, L7825-30) korišćena je za simulaciju sunčeve svetlosti u fotokatalitičkim testovima. Obezbeđivala je svetlost u oblasti ultraljubičastog, vidljivog i infracrvenog zračenja (222-1367 nm, slika 19).



Slika 20. Fotografija fotokatalitičkog reaktora 1) „black box” – crna kutija u kojoj se izvode fotokatalitički eksperimenti, 2) fotokatalitički reaktor, 3) Hg lampa koja simulira sunčevu svetlost (UV/VIS zračenje), 4) suspenzija vodenog rastvora katalizatora i odgovarajućih alkohola, 5) filter UV zračenja, 6) magnetna mešalica, 7) smeša gasova sakupljena iz reakcionog reaktora, 8) gasni hromatograf, 9) boca sa nosećim gasom Ar, 10) merač protoka nosećeg gasa, 11) termostatsko cirkularno kupatilo, 12) uređaj za paljenje lampe.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Mehanizam formiranja nanostrukturnih titanata

Prema literaturnim podacima autori Kasuga [199], Tsai [225] i Ma [226] su u svom istraživanju potvrdili da je kiselinsko ispiranje ključni korak u formiranju nanostrukturnih titanata, dok su autori Seo, [227] Nakahira, [200] Weng [228] i Wang [229] potvrdili da se TNT formiraju tokom samog hidrotermalnog tretmana. U ovoj doktorskoj disertaciji detaljno je prikazan proces formiranja nanostrukturnih titanata. Tokom hidrotermalne sinteze TiO_2 čestice su dispergovane u koncentrovanom NaOH rastvoru, što je dovelo do raskidanja Ti–O veza i formiranja Na-TNT. Tokom dispergovanja prekursora Na-TNT u razblaženom HCl rastvoru došlo je do izmene Na^+ jona sa H^+ jonima i formiranja H-TNT. Ovako sintetisan H-TNT katalizator je dalje modifikovan precipitacijom Ni vrsta na TNT koristeći NaOH, što je dovelo do ponovne delimične jonske razmene H^+ sa Na^+ jonima [209].

Tokom dispergovanja Na-TNT prekursora u NH_4NO_3 rastvoru (umesto HCl rastvora) došlo je do izmene Na^+ jona sa NH_4^+ jonima i formiranja NH_4 -TNT. Tokom ovog procesa, NH_4^+ joni su interkalirani u međuslojni prostor titanata, a termičkim tretmanom na 400°C NH_4^+ joni su se razložili na NH_3 i H-TNT [209]. Formirani gas unutar titanatnih nanovlakana je imao visok pritisak i doveo do ugrađivanja azota u TNT strukturu što je dovelo do formiranja titanata dopiranih azotom [209]. Metodom impregnacije iz rastvora sintetisani su nikel-titanatni katalizatori dopirani azotom. Početni TNT uzorak je bio bele boje, dok su azotom dopirani prekursori $x\text{NiO}, \text{N-TNT}$ bili blede žute boje, što ukazuje na uspešno ugrađivanje azota u TNT rešetku [230].

Mehanizam formiranja nanostrukturnih titanata tokom sinteze platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom je sličan kao i kod sinteze nikel-titanatnih katalizatora dopiranih azotom. Tokom termičkog tretmana (bilo da se radi o kalcinaciji ili redukciji) prekursora NH_4 -TNT, interkalirani NH_4^+ joni u međuslojnom prostor titanata su se razložili na NH_3 i H-TNT. Formirani gas unutar titanatnih nanovlakana je imao visok pritisak i doveo do ugrađivanja azota u TNT strukturu što je dovelo do formiranja titanata dopiranih azotom. Metodom impregnacije sintetisani su platina-titanatni katalizatori dopirani azotom, a finalni katalizatori redukovani termičkim tretmanom. Zbog upotrebe Pt koja se kvantitativno redukuje na nižim temperaturama, izbegnuta je nekompletna redukcija metala kao što je Ni stoga su ovako pripremljeni TNT katalizatori omogućili ispitivanje uticaja temperature redukcije na aktivnost koja potiče samo od strukture TNT.

4.2. Rezultati karakterizacije

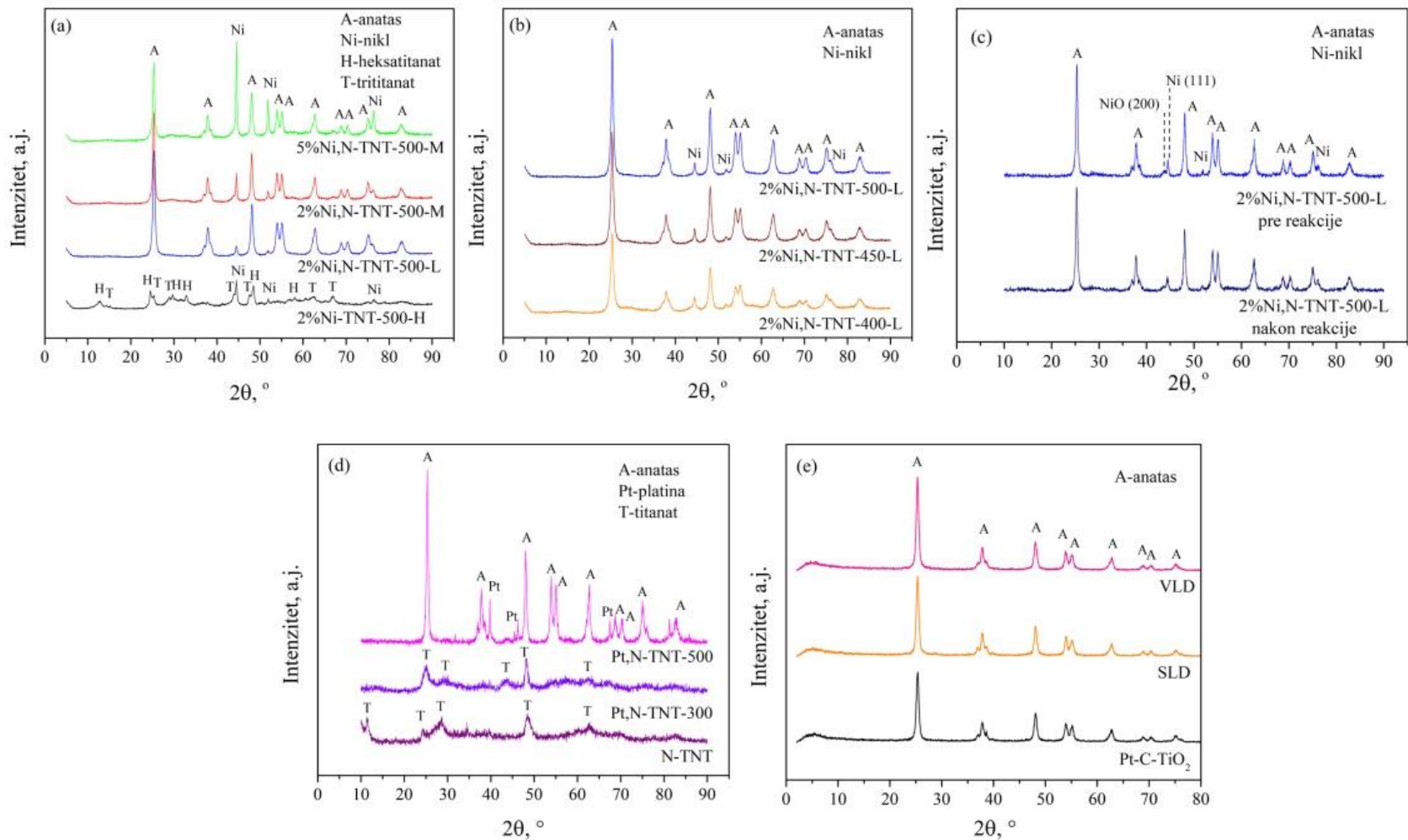
4.2.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha

Za identifikaciju faza u uzorcima korišćena je rendgensko-difrakciona analiza praha, pri čemu su faze upoređivane sa bazom podataka koji održava Međunarodni centar za difrakcione podatke (engl. *The International Center of Diffraction Data*) u okviru Zajedničkog komiteta za standarde difrakcije praha (engl. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS*) [231].

Difraktogrami uzoraka nikel-titanatnih katalizatora i nikel-titanatnih katalizatora dopiranih azotom prikazani su na slici 21a, b i c. Seriju Ni,N-TNT katalizatora karakterišu refleksije anatas TiO_2 faze, dok seriju Ni-TNT katalizatora karakterišu refleksije kristalne faze titanata. Rezultati rendgensko-strukturne odgovaraju difraktogramima iz baze podataka.

Slika 21 prikazuje difraktograme uzoraka koji su korišćeni u ovoj disertaciji. Uzorak 2%Ni-TNT-500 (slika 21a), prikazuje glavne difrakcione pikove na $2\theta = 15,5^\circ, 25,3^\circ, 28,9^\circ, 43,5^\circ, 47,5^\circ, 62,1^\circ, 67,2^\circ$, koji su pripisani karakterističnim refleksijama (1 0 1), (1 1 0), (1 1 1), (1 0 4), (0 2 0), (3 1 4), (1 2 4) ortorombičke trititanatne faze $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS, 41-192) ili faze $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS, 31-1329), kao što je već prijavljeno u literaturi [140, 232]. Difraktogram uzorka 2%Ni-TNT-500 prikazuje difrakcione pikove na $2\theta = 14,3^\circ, 29,7^\circ, 32,9^\circ, 48,7^\circ, 57,8^\circ$, koji su pripisani refleksijama (2 0-1), (2 0-3), (4 0 2), (0 2 0), (2 2-3), što odgovara ortorombičkoj

heksatitanatnoj fazi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDS, 73-1398) [140]. Kao što je već navedeno u literaturi, termalni tretman može dovesti do kondenzacije naboranih (engl. *corrugated*) trititanatnih slojeva u heksatitanatnu tunelsku strukturu [142, 145]. Dominantni pik na $2\theta=12,8^\circ$ pripisan je refleksijama (2 0 0) i odgovara međuslojnom rastojanju od 0,67 nm između dva susedna TiO_6 sloja. Promena d_{200} rastojanja, koje je izračunato na osnovu Bragove jednačine se uočava usled termičkog tretmana titanata. Uočeno je pomeranje pikova ka većim 2θ vrednostima za termički tretirane titanate u poređenju sa literaturnim podacima za nekalcinisanе titanate koji su detektovani na vrednostima $2\theta=9-10^\circ$ [145]. Ovakav pomak je posledica smanjenja međuslojnog rastojanja između titanatnih slojeva zbog oslobađanja molekula vode na višim temperaturama. Prisustvo metalnog nikla potvrđeno je pojavom difrakcionih pikova na $2\theta = 44,5^\circ, 51,8^\circ, 76,4^\circ$, koji su pripisani karakterističnim refleksijama (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) [233]. Uzorci dopirani azotom 2%Ni,N-TNT-500-M, 5%Ni,N-TNT-500-M i 2%Ni,N-TNT-500-L pokazuju difrakcione pikove sa karakterističnim vrednostima $2\theta = 25,4^\circ, 37,9^\circ, 48,0^\circ, 54,7^\circ, 55,1^\circ, 62,7^\circ, 68,8^\circ, 70,4^\circ, 75,2^\circ, 82,7^\circ$, koji su pripisani refleksijama (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0), (3 0 1), (2 2 4) i odgovaraju anatas kristalnoj fazi [234]. Može se primetiti da se intenziteti pikova koji odgovaraju refleksiji metalnog nikla povećavaju sa porastom nominalne količine dopiranog nikla. Manje intenzivni, široki pikovi koji su detektovani na $29,7^\circ, 33,0^\circ$ i $57,7^\circ$ pripisani su heksatitanatnoj fazi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Međutim, ovi difrakcioni pikovi se ne pojavljuju u difraktogramu uzorka 2%Ni,N-TNT-500-L, što sugerise na odsustvo Na-heksatitanatne faze u katalizatorima sa niskim sadržajem natrijuma. Treba pomenuti da se difraktogrami uzoraka značajno razlikuju među uzorcima bez azota i uzorcima dopirani azotom. Uzorak bez azota 2%Ni-TNT-500-H sa većim sadržajem natrijuma zadržao je titanatnu fazu na temperaturi od 500°C . S druge strane, termalni tretman na 500°C uzoraka dopiranih azotom 2%Ni,N-TNT-M; 5%Ni,N-TNT-M i 2%Ni,N-TNT-L sa nižim sadržajem natrijuma doveo je do transformacije titanatne faze u anatas fazu. Uočene promene među uzorcima su prvenstveno posledica različitog sadržaja zaostalih Na^+ jona. Brojna istraživanja su potvrdila da zaostali Na^+ joni u titanatima mogu ometati formiranje anatas faze [142, 172, 235].



Slika 21. Difraktogrami nikl-titanatnih katalizatora dopiranih azotom (a) sa različitim sadržajem natrijuma (L, M, H), (b) redukovanih na različitim temperaturama, (c) izloženih atmosferskim uslovima pre reakcije i nakon reakcije, (d) prekursora i platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom, (e) platina-titanatnih kompozitnih katalizatora dopiranih ugljenikom, katalizatora koji je prethodno bio deaktiviran pod simuliranom solarnom svetlošću (označen kao SLD katalizator) i katalizatora koji je prethodno bio deaktiviran pod vidljivom svetlošću (označen kao VLD katalizator).

Slika 21b prikazuje uticaj temperature redukcije na kristalnu fazu katalizatora serije Ni,N-TNT. Rezultati pokazuju da svi uzorci sadrže anatas fazu. Takođe, važno je pomenuti da je temperatura od 400 °C bila dovoljna da obezbedi potpunu transformaciju početnog titanata u anatas kristalnu fazu u katalizatorima koji su dopirani azotom. Takođe je pokazano da temperatura redukcije utiče na kristaliničnost katalizatora. Veličina kristalita anatas faze, određena Šererovom jednačinom, iznosi 12 nm, 13 nm i 15 nm (tabela 4) za uzorke kalcinisanе na temperaturama od 400 °C, 450 °C i 500 °C, što ukazuje na rast veličine kristalita anatas faze tokom termičkog tretmana [209]. Potrebno je naglasiti da čak i male promene u veličini kristalita od 3 nm dovode do značajnog porasta u zapremini kristalita.

Kako bi se dodatno utvrdilo da li je došlo do strukturnih promena katalizatora nakon fotokatalitičkih testova, 2%Ni,N-TNT-500-L katalizator je sakupljen nakon testa i rendgensko-strukturnom analizom potvrđeno je da nema značajne razlike između uzorka pre reakcije i nakon reakcije. Kristalne faze identifikovane u uzorku uključuju anatas TiO₂, metalni Ni i male količine NiO (slika 21c). Zbog niskog sadržaja nikla i stoga niskog odnosa signal-šum, razlike u refleksijama ocenjene su kao neznatne.

Difraktogrami uzoraka prekursora i platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom su predstavljeni na slici 21d. Difraktogram uzorka Pt,N-TNT-500 prikazuju karakteristične refleksije kristalne faze anatas, dok difraktogrami uzoraka N-TNT, Pt-N-TNT-300 prikazuju karakteristične refleksije kristalne faze titanata.

Difraktogram uzorka N-TNT prikazuje glavne difrakcione pikove na 2θ vrednostima 24,4°, 28,6°, 48,4°, 62,7°, 69,6° koji su pripisane refleksijama (1 1 0), (1 1 1), (0 2 0), (3 1 4), (1 2 4) ortorombične trititanatne faze H₂Ti₃O₇ (JCPDS, 41–192) ili Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ faze (JCPDS, 31–1329), kao što je već prijavljeno u literaturi [140, 232]. Difrakcioni pik na 2θ=11,3° pripisan je refleksijama (2 0 0) koje odgovaraju međuslojnom rastojanju od 0,78 nm (izračunato na osnovu Bragove jednačine između dva susedna TiO₆ sloja, karakterističnog za nekalcinisanе titanate [145]). Kao i kod Ni-titanatnih uzoraka primećen je pomak pikova ka većim 2θ vrednostima u odnosu na literaturne podatke gde su detektovani na vrednostima 2θ=9–10° za nekalcinisanе titanate. Promena d₂₀₀ rastojanja uočava se usled termičkog tretmana titanata i ovakva promena je posledica smanjenja međuslojnog rastojanja između titanatnih slojeva zbog oslobađanja molekula vode na višim temperaturama.

Difraktogram uzorka Pt,N-TNT-300 prikazuje glavne difrakcione pikove na 2θ=24,9°, 29,4°, 43,3°, 48,1°, 62,2° koji su pripisani refleksijama (1 1 0), (1 1 1), (1 0 4), (0 2 0), (3 1 4) ortorombične trititanatne faze H₂Ti₃O₇ (JCPDS, 41–192) ili Na_xH_{2-x}Ti₃O₇ faze (JCPDS, 31–1329) [140, 232]. Difraktogram uzorka Pt,N-TNT-300 prikazuje da se sastav titanatne faze nije promenio sa dopiranjem Pt i redukcijom na temperaturi od 300 °C.

XRD analizom nisu uočene značajne razlike između uzorka N-TNT i Pt-N-TNT-300. Međutim, uprkos podudaranju vrednosti difraktogramskih pikova, primećeno je da uzorci N-TNT i Pt,N-TNT-300 imaju različit odnos pikova na 2θ=28°/24°, što se pripisuje povećanju kristaliničnosti uzorka Pt,N-TNT-300 kao rezultat termalnog tretmana [145]. XRD analizom uzorka Pt,N-TNT-300 nije detektovano prisustvo Pt čestica, sugerišе da je sadržaj Pt ispod granice detekcije XRD analize, pošto veličina kristalita Pt izračunata pomoću CO PA metode iznosi 9 nm (tabela 5).

Difraktogram uzorka Pt,N-TNT-500 (slika 21d) potvrđuje faznu transformaciju na temperaturi redukcije od 500 °C sa uočenom anatas kristalnom fazom. Difraktogram uzorka Pt,N-TNT-500 prikazuje glavne difrakcione pikove na 2θ= 25,2°, 37,8°, 47,9°, 54,1°, 55,1°, 62,5°, 68,7°, 70,2°, 75,2°, 83,1° koji su pripisani refleksijama (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0), (3 0 1), (2 2 4) i odgovaraju anatas kristalnoj fazi [234]. Pt u metalnom obliku potvrđena je prisustvom difrakcionih pikova na 2θ = 39,8°, 46,4°, 67,5° koji su pripisani refleksijama (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) [236]. Veličina kristalita anatas faze i čestica Pt određena je Šererovom jednačinom i iznosi 16 nm odnosno 73 nm. Ritveldova (engl. *Rietveld*) analiza [237, 238] difraktograma Pt-TNT-500 pokazuje relativno dobar opis kristalne faze Pt, dok analiza ne daje dobro poklapanje za opis kristalne faze TiO₂. Ritveldova analiza difraktograma

Pt,N-TNT-500 pokazuje da je simulirana veličina jedinične ćelije Pt jednaka 0,3924 nm, u poređenju sa referentnom $0,3912 \pm 0,004$ nm [239], što pokazuje da nema značajnog nastanka Pt-Ti legure. Količina Pt određena korišćenjem Ritveldovom analizom iznosi 1,2 mas. %, što odgovara EDAX rezultatima (u proseku 1,4 mas. %).

Difraktogram uzorka Pt-C/TiO₂, SLD (Pt-C/TiO₂ nakon prvog ciklusa fotokatalitičke reakcije pri simuliranom solarnom ozračivanju, VLD (Pt-C/TiO₂ nakon prvog ciklusa fotokatalitičke reakcije pri VIS ozračivanju) prikazani su na slici 21e. Difraktogram Pt-C/TiO₂ katalizatora prikazuje karakteristične difrakcione pikove na $2\theta=25,3^\circ, 37,7^\circ, 47,9^\circ, 53,8^\circ, 55,1^\circ, 62,7^\circ, 68,8^\circ, 70,4^\circ$ i $75,0^\circ$ koji su pripisani refleksijama (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) i (3 0 1) anatas kristalne faze TiO₂ [240]. Odsustvo pikova na $\sim 13,0^\circ$ i $\sim 27,5^\circ$, koji odgovaraju tri-s-triazin jedinicama i nizu konjugovanih aromatičnih prstenova [241, 242], ukazuje na kolaps g-C₃N₄ strukture, što je izazvano dopiranjem metala i termičkom tretmanom na 500 °C u redukcionim uslovima. Iako su prethodna istraživanja pokazala očuvanje g-C₃N₄ strukture pod sličnim uslovima redukcije [243, 244], u ovoj disertaciji je potvrđeno da je došlo do degradacije g-C₃N₄ strukture na temperaturi redukcije od 500 °C. Odsustvo pikova koji odgovaraju refleksijama Pt sugerise da je sadržaj Pt ispod granice detekcije XRD analize. Kako bi se utvrdilo da li je došlo do strukturne promene fotokatalizatora, urađene su XRD analize uzorka Pt-C/TiO₂ nakon fotokatalitičke reakcije pri simuliranom solarnom ozračivanju SLD i vidljivom ozračivanju VLD (slika 21e). U poređenju sa svežim uzorkom, nije primećena značajna razlika u difraktogramu uzorka SLD i VLD katalizatora, što implicira da nema faznih promena Pt-C/TiO₂ katalizatora nakon reakcije bez obzira na upotrebljeno zračenje.

Tabela 4. Veličina kristalita sintetisanih katalizatora

Uzorci	Veličina kristalita ^a (nm)
Na-TNT	n.d. ^b
H-TNT	n.d.
NH ₄ -TNT	n.d.
N-TNT	n.d.
2%Ni-TNT-500-H	13,8
2%Ni,N-TNT-400-L	12,2
2%Ni,N-TNT-450-L	13,6
2%Ni,N-TNT-500-L	15,5
1%Ni,N-TNT-500-M	n.d.
2%Ni,N-TNT-500-M	18,5
3%Ni,N-TNT-500-M	n.d.
5%Ni,N-TNT-500-M	17,7
Pt,N-TNT-500	15,8
Pt,N-TNT-300	n.d.
Pt-C/TiO ₂	13,3

^a Veličina kristalita: veličina kristalita anatas faze određena Šererovom jednačinom,

^b n.d.: nije određeno.

4.2.2. Pulsna hemisorpcija sa CO

Na osnovu rezultata CO PA prikazanih u tabeli 5, izračunate su sledeće vrednosti: koncentracija površinskih Pt atoma $c(\text{Pt-surf.})$, disperzija platine (D_{Pt}) bazirana na sadržaju Pt od 1,4 mas. %, izložena površina Pt, i veličinu Pt čestica. Disperzija platine se smanjuje sa 13 % nakon termičkog tretmana na 300 °C na 1,4 % nakon tretmana na 500 °C [245]. Razloga niske disperzije Pt u uzorku Pt,N-TNT-500 jeste veličina čestica od 78 nm, što predstavlja dobro slaganje sa rezultatima XRD analize gde je dobijena veličina kristalita Pt od 73,2 nm.

Tabela 5. Rezultati CO PA analize

Uzorci	c(Pt-surf.) [$\mu\text{mol Pt/g kat.}$] ^a	D _{Pt} [%] ^b	S _{Pt} [m^2/g] ^c	d _{Pt} [nm] ^d
Pt,N-TNT-300	9,0	13	0,46	9
Pt,N-TNT-500	1,0	1,4	0,05	78

^a Koncentracija površinskih Pt atoma,

^b Disperzija Pt,

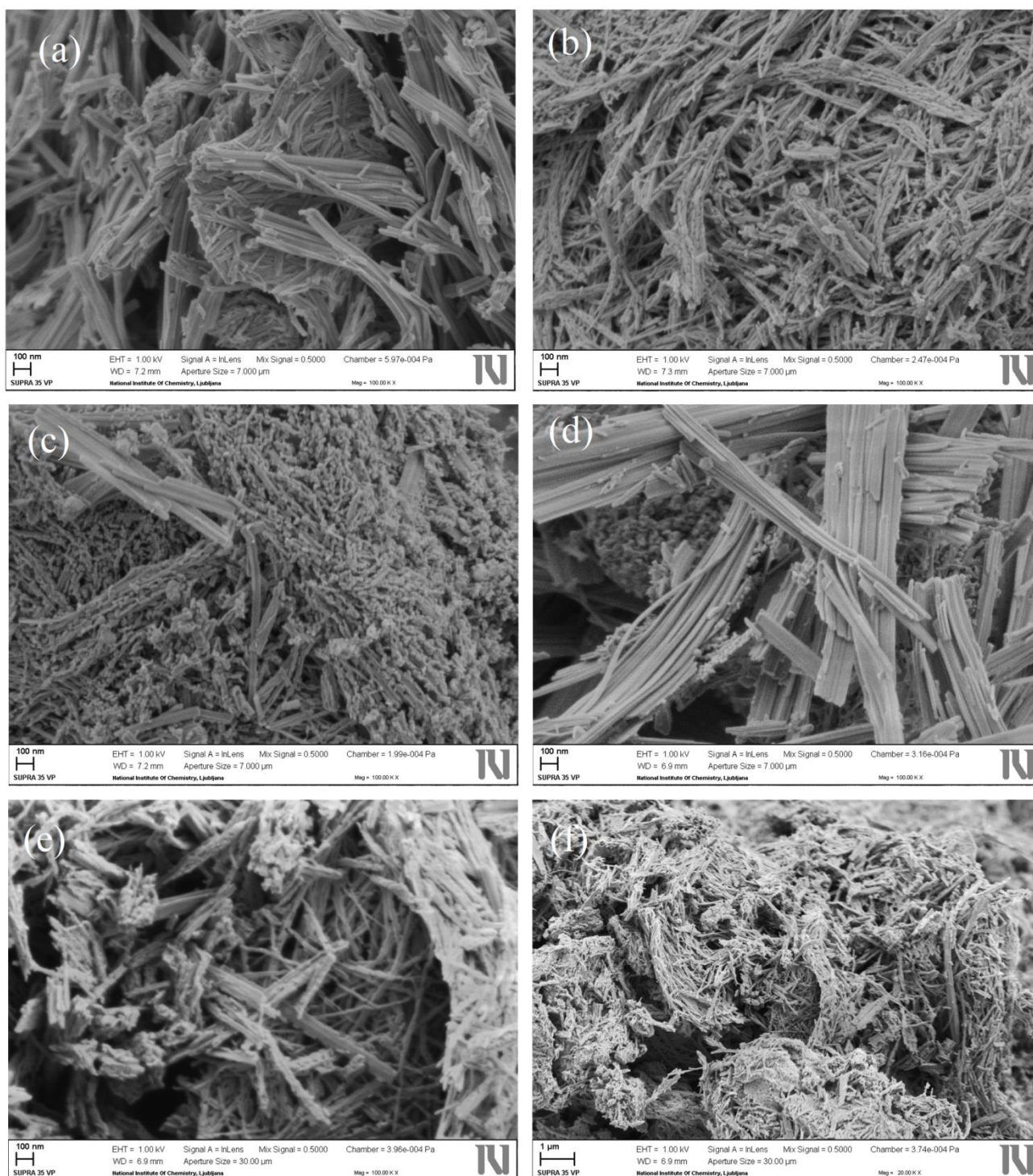
^c Izložena površina Pt,

^d Veličina Pt čestica sa pretpostavkom da je sfernog oblika.

4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija SEM

Slika 22 prikazuje SEM mikrografije nikel-titanatnih katalizatora i nikel-titanatnih katalizatora dopiranih azotom. Na slici 22a prikazan je uzorak 2%Ni,N-TNT-400-L koji ima vlaknastu morfologiju, sa spoljašnjim prečnikom od 10 nm do 20 nm i dužinom od nekoliko stotina nanometara. Mikrografija uzorka 2%Ni,N-TNT-400-L ukazuje da su pojedinačna vlakna grupisana zajedno formirajući snopove. Nakon povećanja temperature redukcije na 500 °C, primećeno je delimično razaranje vlaknaste strukture (slika 22b). Dakle, može se primetiti da uzorak 2%Ni,N-TNT-500-M ima više urušenu nanovlaknastu morfologiju sa formiranjem nanostrukture nalik pirinčano-zrnastim strukturama vlaknastog izgleda, što se može objasniti većim brojem pojedinačnih vlakana u ovom uzorku koja su podložnija skupljanju i pucanju [246]. Pirinčano-zrnasta struktura nije uočena kod katalizatora 5%Ni,N-TNT-500-M (slika 22c) koji sadrži veliki broj cilindričnih čestica. Mikrografija uzorka bez azota 2%Ni-TNT-500-H prikazana na slici 22d, ukazuje na manje oštećenu strukturu i bolje očuvanu nanovlaknastu strukturu u poređenju sa uzorcima dopiranih azotom, što može biti posledica veće količine Na⁺ jona zadržanih u ovom uzorku, koji stabilizuju strukturu vlakna.

Slika 22e i 22f prikazuju mikrografiju katalizatora Pt,N-TNT-500 pri uvećanjima od 100 k i 20 k. Potvrđena je slična morfološka struktura kao i kod Ni-titanatnih katalizatora. Pt,N-TNT-500 ima nanovlaknastu morfologiju sa delovima nanostrukture nalik pirinčanim zrnima. Nanovlakna imaju spoljašnji prečnik od 10 nm do 20 nm i dužinu od nekoliko stotina nanometara.



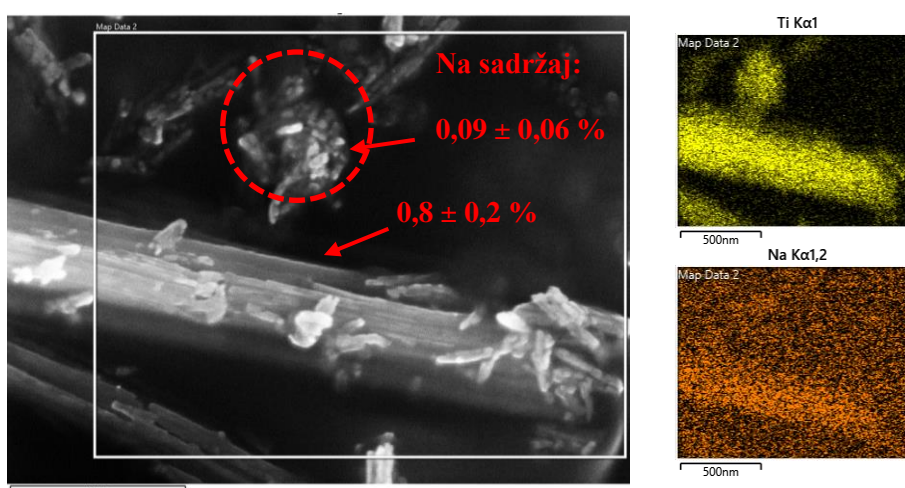
Slika 22. SEM mikrografija sa uvećanjem od 100 k: (a) 2%Ni,N-TNT-400-L, (b) 2%Ni,N-TNT-500-M, (c) 5%Ni,N-TNT-500-M, (d) 2%Ni-TNT-500-H; (e) Pt,N-TNT-500 sa uvećanjem od 20 k; (f) Pt,N-TNT-500 sa uvećanjem od 100 k.

Tabela 6 sumira elementarni sastav pripremljenih uzoraka dobijenih EDAX analizom. Prema EDAX analizi, najveća količina ugrađenih Na^+ jona (5,6 mas. %) je detektovana u katalizatoru bez azota (2%Ni-TNT-500-H) zbog ponovljene jonske izmene H^+ jona sa Na^+ jonima tokom taloženja Ni vrsta korišćenjem NaOH. Manja količina zaostalih Na^+ jona, detektovana je u uzorcima koji su dopirani azotom 2%Ni,N-TNT-500-M (2,2 mas. %) i 2%Ni,N-TNT-500-L (0,5 mas. %) koji su pripremljeni bez korišćenja NaOH. Rezultati takođe pokazuju da Ti/O odnos (tabela 6) u katalizatorima zavisi od sadržaja Na i količine ugrađene kristalne vode [145, 247, 248].

Kako bi se dodatno istražila optimalna količina zaostalih Na^+ jona za stabilizaciju nanovlakana, urađen je elementarni sastav dve različite faze, gde su čestice istog oblika izolovane na grafitnom nosaču. Detaljan pregled EDAX mapiranja (tabela 6) pokazuje značajnu razliku u distribuciji sadržaja Na. Za precizniju procenu, izvršene su analize na odabranim tačkama na obe faze. Prosečan sadržaj Na u pirinčano-zrnastim česticama Pt,N-TNT-500 katalizatora je $0,09 \pm 0,06 \%$, dok je u vlaknima $0,8 \pm 0,2 \%$, što predstavlja devetostruko povećanje koncentracije Na u vlaknastim u odnosu na pirinčano-zrnaste strukture (slika 23). Prethodno je primećeno [209] da uzorci kalcinirani na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ zadržavaju vlaknastu strukturu kada je prisutan veći sadržaj Na ($\approx 5,8 \%$). Ovo je dodatna potvrda da Na deluje kao stabilizator vlakana. Uzorak N-TNT sadrži $3,9 \pm 0,2 \%$ azota, pr čemu se azot uklanja nakon impregnacije Pt i termičkog tretmana katalizatora. Nasuprot tome, molarni odnos O/Ti u katalizatorima N-TNT i Pt,N-TNT-300 ostaje konstantan (2,7), dok nakon termičkog tretmana na $500 \text{ }^\circ\text{C}$, O/Ti opada na 1,9, što je uzrokovano transformacijom titanatne faze u anatas kristalnu fazu TiO_2 (što je potvrđeno prethodnom XRD analizom, slika 21). Sadržaj Pt u platina-titanatnim katalizatorima je u proseku oko 1,4 mas. %. Utvrđena je određena količina hlorida (oko 0,5 mas. %) u uzorcima Pt,N-TNT-300 i Pt,N-TNT-500, koja potiče od hloroplatinske kiseline upotrebljene tokom postupka impregnacije.

Tabela 6. Rezultati EDAX mapiranja elementa nikel-titanatnih i platina-titanatnih katalizatora izražena u masenim procentima

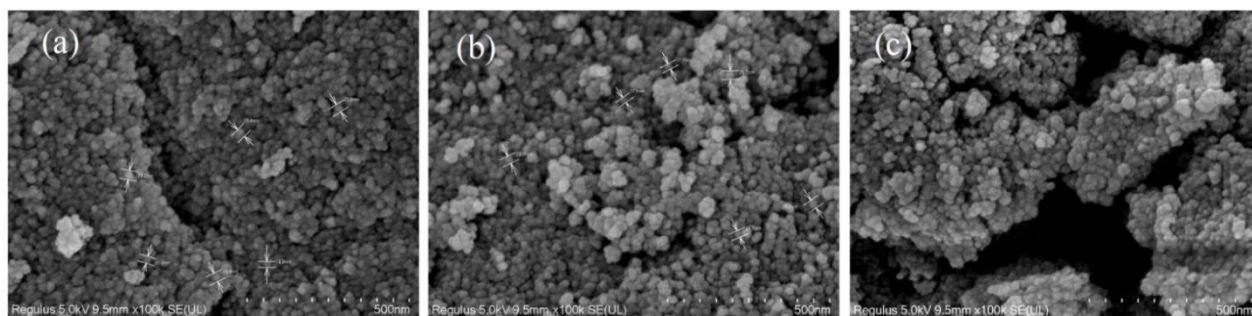
Uzorak	Ti	O	Na	Ni	Pt	Si	Cl	C	O/Ti
	mas. %								mol. %
2%Ni-TNT-500-H	38,2	54,0	5,8	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2
2%Ni,N-TNT-400-L	48,6	49,0	0,5	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0
2%Ni,N-TNT-500-M	45,9	47,7	2,3	4,0	0,0	0,1	0,0	0,0	3,1
5%Ni,N-TNT-500-M	44,8	41,8	2,2	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8
N-TNT	49,1	44,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	2,7
Pt,N-TNT-300	49,8	44,2	0,6	0,0	1,3	0,0	0,5	3,6	2,7
Pt,N-TNT-500	57,9	36,9	0,5	0,0	1,5	0,0	0,7	2,5	1,9



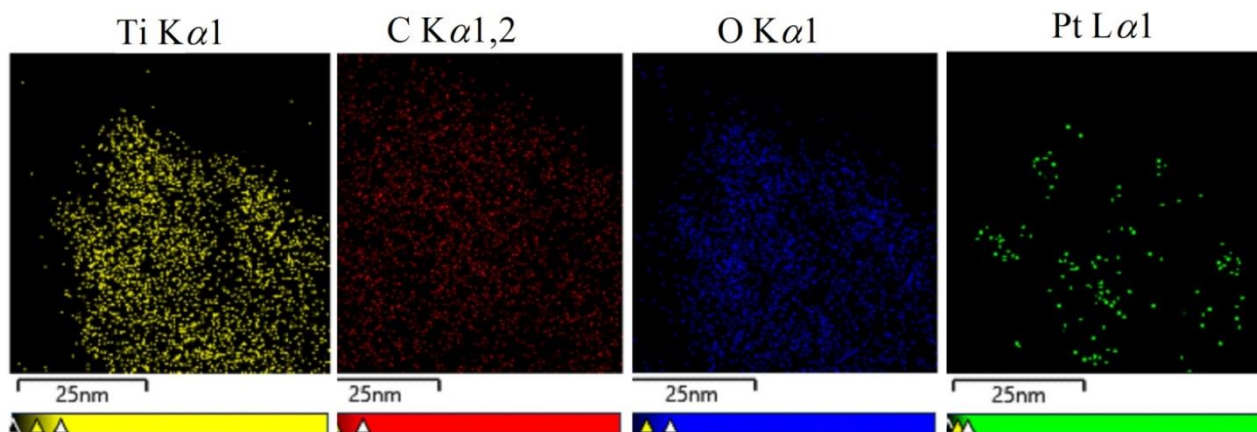
Slika 23. EDAX mapiranje nanovlakanste strukture i pirinčano-zrnaste strukture.

Morfologija Pt-C/ TiO_2 katalizatora i deaktiviranih SLD i VLD katalizatora analizirana je pomoću SEM metode. SEM mikrografija svežeg Pt-C/ TiO_2 katalizatora prikazuje homogeno raspoređene nanočestice (oko 20–30 nm) ujednačene veličine i oblika (slika 24a). SEM mikrografije SLD i VLD katalizatora prikazuju veći broj aglomerata (slika 24b i slika 24c). Prosečna veličina nanočestica u SLD i VLD katalizatorima varira između 17 nm i 25 nm. EDAX

SEM mikrografija visoke rezolucije (slika 25) prikazuje elementarnu distribuciju Ti, C, O i Pt elemenata.



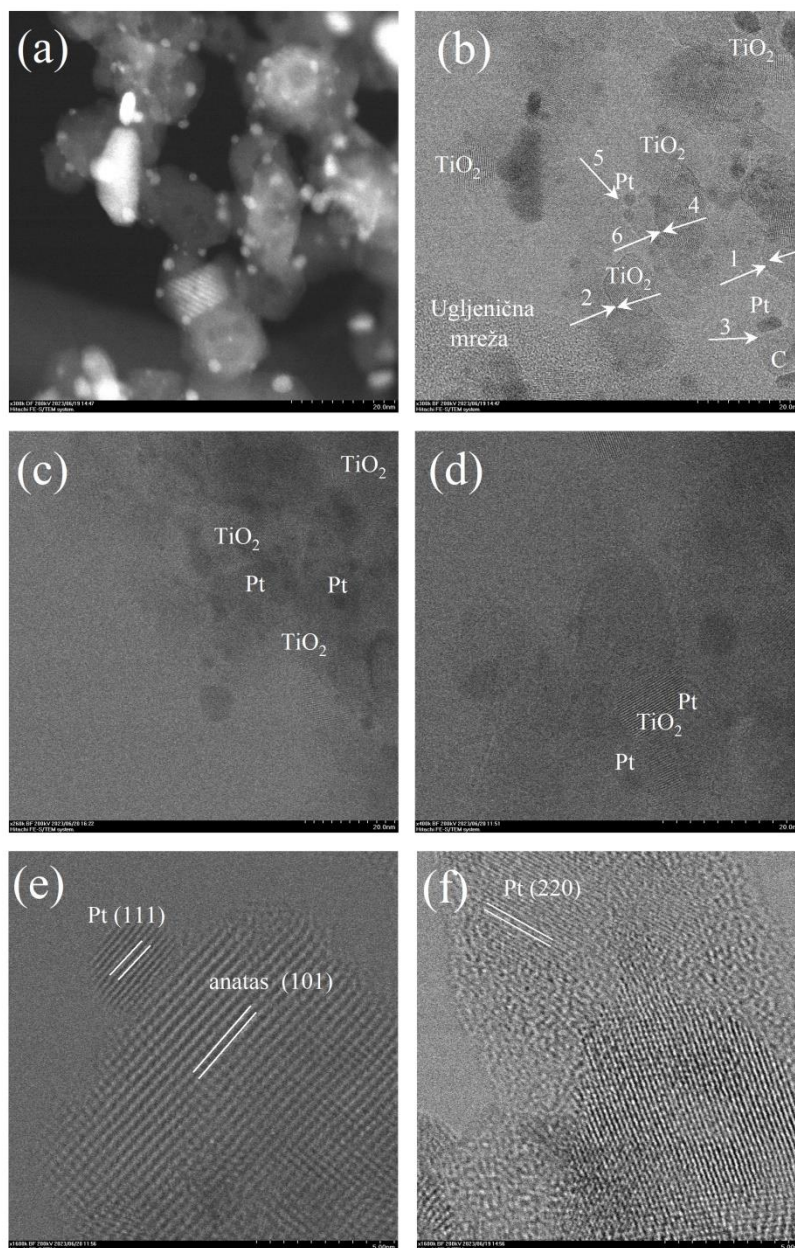
Slika 24. SEM mikrografija sa uvećanjem od 100 k (a) Pt–C–TiO₂, (b) SLD i (c) VLD katalizatora.



Slika 25. EDAX mapiranje elemenata Ti, C, O, Pt uzorka Pt–C/TiO₂.

4.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija u režimu skenirajuće transmisije STEM

Slike 26a i 26b prikazuju mikroskopiju tamnog i svetlog polja istog preseka Pt–C/TiO₂ katalizatora. Na slici tamnog polja jasno se uočavaju Pt nanočestice, koje okružuju TiO₂. Pt nanočestice su slične veličine i sferičnog oblika, homogeno raspoređene oko TiO₂. Mikroskopija svetlog polja ukazuje na dobro definisanu anatas fazu TiO₂. Pt nanočestice su prikazane kao tamnije sfere oko TiO₂. Može se uočiti da je TiO₂ prekriven ugljeničnim slojem (strelice #1, #2, #4). U nekim regijama, Pt nanočestice su okružene ugljenikom (#3, #5). Pt nanočestice koje se nalaze na TiO₂ sa ugljenikom između njih, kao međupovršinom, prikazane su strelicom #6. Bolja disperzija Pt nanočestica na TiO₂ primećena je u SLD katalizatoru (slika 26c). Smanjenje međupovršine ugljeničnog sloja ukazuje na bolju disperziju i veću koncentraciju Pt nanočestica na TiO₂. STEM analiza VLD katalizatora (slika 26d) sugerira prisustvo izolovanih Pt nanočestica prekrivenih ugljenikom. Slika 26e prikazuje Pt nanočestice prečnika približno 3 nm smeštene na površini anatas TiO₂. Određeno je rastojanje kristalne ivice od 0,225 nm koje odgovara Pt (111) ravni i rastojanje kristalne ivice od 0,363 nm koje odgovara anatas (101) kristalnoj ravni sa slike 26e. Slika 26f jasno prikazuje kristalne ivice sa rastojanjem od 0,136 nm koje odgovara (220) kristalnoj ravni Pt.



Slika 26. (a) Mikroskopija tamnog polja (b) Mikroskopija svetlog polja Pt–C/TiO₂ katalizatora; Mikroskopija tamnog polja (c) SLD katalizatora (d) VLD katalizatora; (e) nanočestice Pt (111) na TiO₂ anatas (101) kristalnoj ravni; (f) nanočestice Pt (220) na TiO₂.

4.2.5. Teksturalna svojstva nanokatalizatora

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota i raspodela pora za titanatne prekursore i serije niki-titanatnih katalizatora i platina-titanatnih katalizatora prikazane su na slici 27. Teksturalna svojstva izračunata na osnovu ovih izoterma predstavljena su u tabeli 7.

Adsorpcione grane izoterma svih katalizatora (slika 27a) imaju slične karakteristike, blagi porast V_{ads} pri nižim vrednostima p/p_0 , skoro linearno povećanje V_{ads} do vrednosti $p/p_0 = 0,8$ i naglo povećanje V_{ads} pri daljem rastu relativnog pritiska do maksimalne vrednosti. Desorpcione grane izoterma svih katalizatora pokazuju izravnjanje na visokom relativnom pritisku $p/p_0 > 0,8$ sa karakterističnim zasićenim platom. Prema IUPAC nomenklaturi klasifikovane su kao izoterme tipa IV [220]. Prisustvo H3 histerezisne petlje je karakteristično za materijale sa slojevitom strukturom sa porama poput neuređenih pločastih čestica ili sa porama poput uskih pukotina ili proreza (enlg. *slit shape*) [220, 250, 251, 252]. Uzorci su pokazali teksturalne parametre slične

onima prijavljenim za titanatne nanocevi/nanovlakana koja su pripremljene od malih kristalita anatas faze TiO_2 [253, 254, 255].

Distribucija veličine pora pripremljenog prekursora i katalizatora, određena korišćenjem BJH metode iz desorpcione grane izoterme, prikazane su na slici 27b. Prema distribuciji veličine pora mogu se razlikovati dve grupe katalizatora: prva grupa se odnosi na katalizatore sa nižim sadržajem Na (2%Ni,N-TNT-L; Pt,N-TNT-500) koji imaju pore u opsegu od 5 nm do 20 nm, dok se druga grupa odnosi na katalizatore sa višim sadržajem Na (2%Ni,N-TNT-500-M; 5%Ni,N-TNT-500-M; 2%Ni-TNT-500-H) koji imaju pore u opsegu od 20 nm do 80 nm. Teksturalni parametri izračunati iz merenja N_2 fizisorpcijom kao što su: specifična površina (S_{BET}), prosečan prečnik pora (D_p), ukupna zapremina pora (V_t) i zapremina mezopora (V_{meso}) prekursora (Na-TNT, H-TNT, NH_4 -TNT) i finalnih katalizatora sumirani su u tabeli 7. Specifična površina S_{BET} prekursora Na-TNT iznosi $17 \text{ m}^2/\text{g}$. Tako niska vrednost specifične površine ukazuje da je faza jonske izmene pomoću kiselinskog ispiranja nakon hidrotermalnog tretmana ključna za formiranje strukture nanovlakana [145, 199, 225, 226, 256]. Oba prekursora H-TNT i NH_4 -TNT poseduju visoke S_{BET} vrednosti, $209 \text{ m}^2/\text{g}$ ($D_p=12 \text{ nm}$) i $194 \text{ m}^2/\text{g}$ ($D_p=7 \text{ nm}$), što sugerise da inicijalni titanati pokazuju šuplju cevastu morfologiju, a ne morfologiju čvrstih vlakana, dakle morfologiju nanotuba.

Pored toga, rezultati pokazuju da jonska izmena sa NH_4NO_3 nije narušila teksturalna svojstva katalizatora i da se NH_4NO_3 može efikasno koristiti u formiranju strukture nanovlakana titanata zamenom tipično korišćenog HCl. Termički tretman na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ doveo je do dekompozicije NH_4^+ jona i formiranja H-TNT i NH_3 gasa, čime je omogućeno N-dopiranje titanata. Teksturalni parametri izračunati iz merenja fizisorpcije azotom ukazuju na visoku vrednost S_{BET} ($134 \text{ m}^2/\text{g}$) za N-dopirani katalizator kalcinisan na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (2% Ni,N-TNT-400). Pored toga, nakon termičkog tretmana na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ vrednosti V_t ($0,52 \text{ cm}^3/\text{g}$), V_{meso} ($0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$) i D_p (10 nm) su ostale skoro nepromenjene, što ukazuje na očuvanje nanovlaknaste tubularne morfologije. Dobijeno malo smanjenje S_{BET} vrednosti uzorka 2%Ni,N-TNT-400 ($134 \text{ m}^2/\text{g}$) u poređenju sa NH_4 -TNT uzorkom ($194 \text{ m}^2/\text{g}$) može se pripisati delimičnom nestanku mikropora. Katalizator termički tretiran na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ je zadržao relativno visoke S_{BET} vrednosti ($95 \text{ m}^2/\text{g}$) i gotovo nepromenjen V_{meso} ($0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$) i D_p (12 nm) snažno sugerisu da je nanovlaknasta struktura uglavnom očuvana, čak i na temperaturi od $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati takođe ukazuju na varijacije u teksturalnim svojstvima između uzoraka bez azota i uzoraka dopiranih azotom, redukovanih na istoj temperaturi ($500 \text{ }^\circ\text{C}$). Uzorak bez azota, 2%Ni-TNT-500-H, pokazuje višu V_t ($0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$), manji V_{meso} ($0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$) i veći D_p (35 nm) u poređenju sa uzorkom 2%Ni,N-TNT-500-L, što ukazuje na značajan udeo većih pora. Veći S_{BET} uzorka dopiran azotom ($95 \text{ m}^2/\text{g}$) u poređenju sa uzorkom bez azota ($75 \text{ m}^2/\text{g}$) može biti posledica smanjenog prinosa nanovlakana ili povećanja prosečnog unutrašnjeg prečnika nanovlakana. Dobijeni rezultati nedvosmisleno ukazuju na poboljšanje teksturalnih svojstava katalizatora dopiranih azotom u poređenju sa literaturnim podacima. Dodatno je uočeno poboljšanje teksturalnih svojstava katalizatora dopiranih azotom (S_{BET} 2,5 puta veći) u odnosu na teksturalna svojstva katalizatora bez azota [257]. Morgado (engl. *Morgado*) i saradnici [145] kao i Li (engl. *Lee*) i saradnici [235] su potvrdili u svojim istraživanjima slično poboljšanje teksturalnih svojstava. Međutim, suprotno zaključku Morgada, u ovoj disertaciji pretpostavljeno je da male razlike u skeletnoj gustini izazvane hemijskim sastavom anatas i titanatne fazne strukture ne mogu imati značajan uticaj na S_{BET} , V_t i V_{meso} određene na bazi mase, tj. zaključeno je da efekat prinosa nanovlakana i prosečni unutrašnji prečnik postižu ključni efekat.

Rezultati takođe ukazuju na varijacije u teksturalnim svojstvima između uzoraka dopiranih azotom sa različitim sadržajem Na. Katalizator sa nižim sadržajem Na, 2%Ni,N-TNT-500-L, pokazao je veću specifičnu površinu S_{BET} ($95 \text{ m}^2/\text{g}$) u poređenju sa katalizatorom sa srednjim sadržajem Na, 2%Ni,N-TNT-500-M, ($73 \text{ m}^2/\text{g}$), što može biti rezultat manjeg D_p (12 nm prema 38 nm) i veće zapremine mezopora V_{meso} ($0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ prema $0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$). Stoga rezultati impliciraju nepovoljan uticaj većeg sadržaja Na na teksturalna svojstva katalizatora [209].

Teksturalna parametri uzorka Pt,N-TNT-500 sa nižim sadržajem Na (0,5 mas. %) su prikazani u tabeli 7. Potvrđeno je da termički tretman omogućava očuvanje relativno visoke specifične površine ($S_{\text{BET}} = 69 \text{ m}^2/\text{g}$) uz gotovo nepromenjenu zapreminu mezopora

($V_{\text{meso}} = 0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$) i prečnik pora ($D_p = 14 \text{ nm}$). Ovo snažno ukazuje da su teksturalna svojstva uzorka ostala uglavnom očuvana, čak i nakon tretmana na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ukoliko se koristi jonska izmena sa NH_4^+ .

Tabela 7. Teksturalna svojstva sintetisanih katalizatora

Uzorci	V_t^a (cm^3/g)	V_{meso}^b (cm^3/g)	S_{BET}^c (m^2/g)	D_p^d (nm)
Na-TNT	0,11	0,07	17	11
H-TNT	0,78	0,52	209	12
NH_4-TNT	0,55	0,41	194	7
N-TNT	0,63	0,41	109	32
2%Ni-TNT-500-H	0,66	0,28	75	35
2%Ni,N-TNT-400-L	0,52	0,38	134	10
2%Ni,N-TNT-450-L	0,53	0,39	110	11
2%Ni,N-TNT-500-L	0,55	0,37	95	12
1%Ni,N-TNT-500-M	n.d. ^e	n.d.	n.d.	n.d.
2%Ni,N-TNT-500-M	0,74	0,29	73	38
3%Ni,N-TNT-500-M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5%Ni,N-TNT-500-M	0,69	0,34	68	38
Pt,N-TNT-500	0,36	0,33	69	14
Pt,N-TNT-300	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

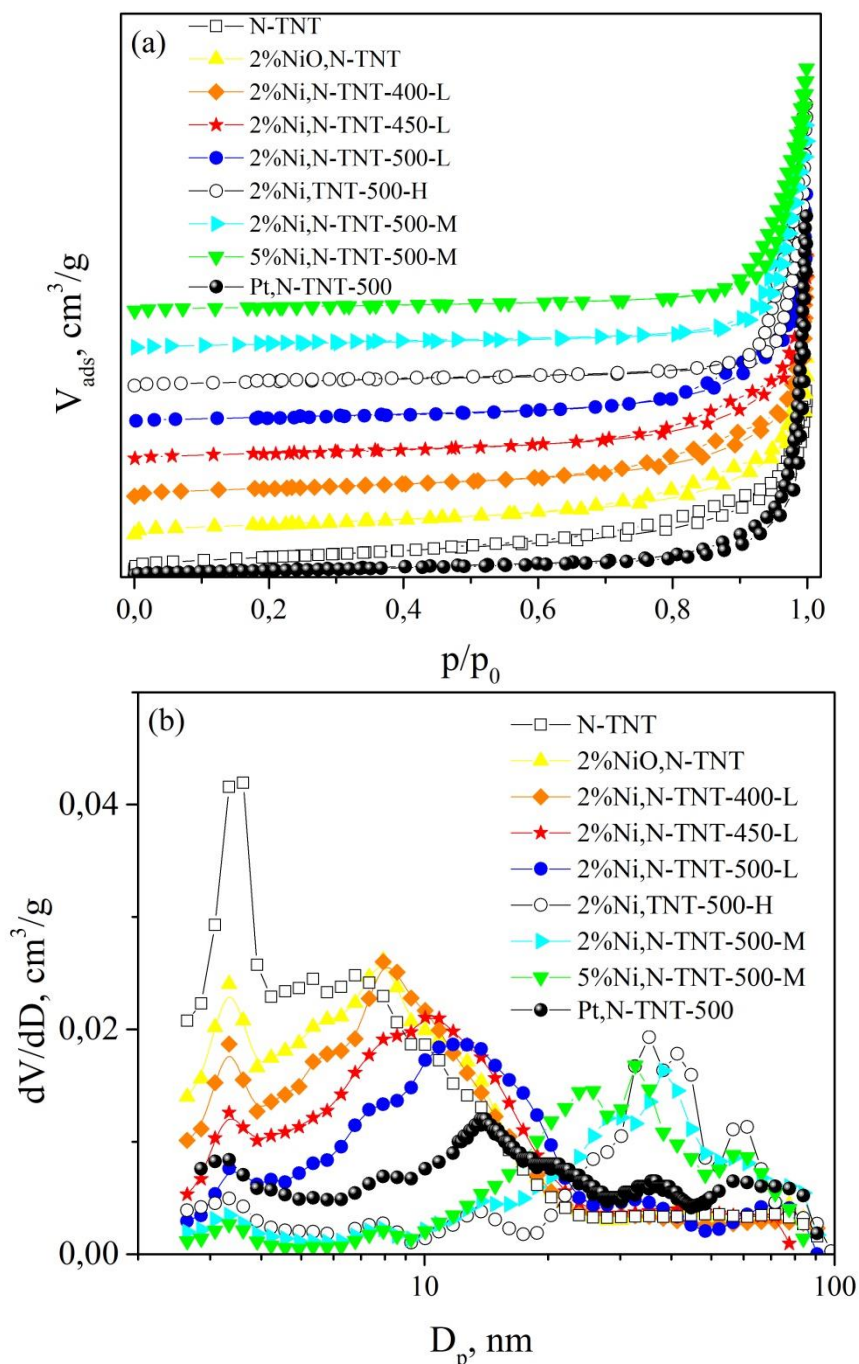
^a V_t : Ukupna zapremina pora (Gurvič) određena pri relativnom pritisku $p/p_0 = 0.99$,

^b V_{meso} : Zapremina mezopora određena BJH metodom,

^c S_{BET} : Specifična površina izračunata korišćenjem BET jednačine,

^d D_p : Dominantni prečnik pora izračunat iz BJH izoterme adsorpcije

^e n.d.: nije izmereno.

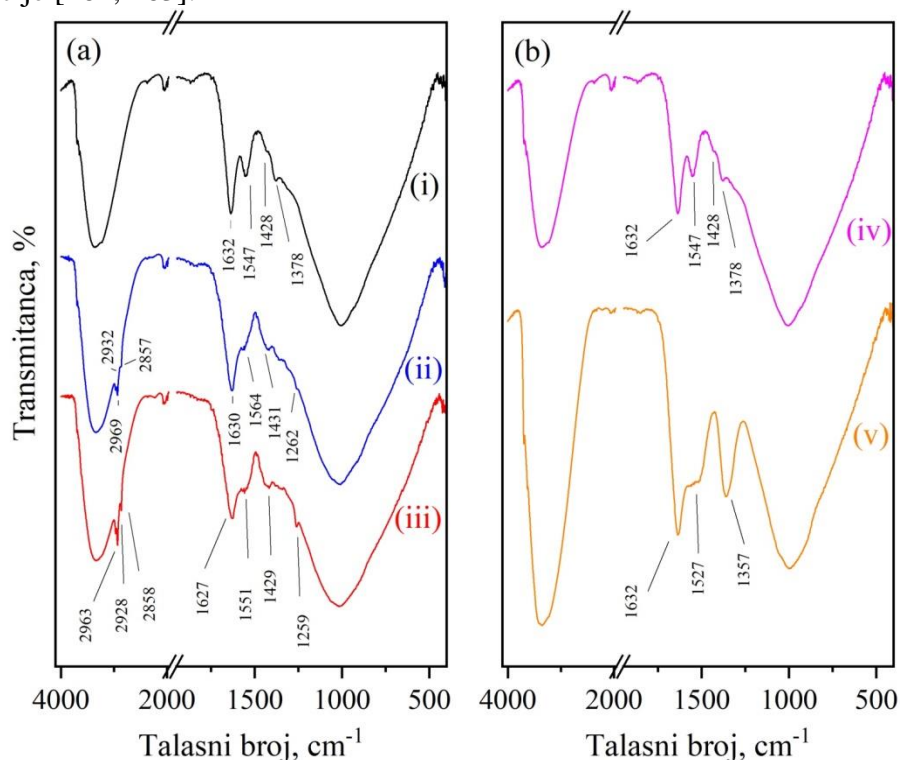


Slika 27. (a) adsorpciono-desorpcione izoterme azota (b) BJH raspodela pora prekursora i katalizatora.

4.2.6. DRIFTS

Analiza i identifikacija funkcionalnih grupa na površini titanatnih katalizatora izvršena je infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom u režimu difuzne refleksije. DRIFTS spektri 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora su prikazani na slici 28. Na spektrima postoji široka asimetrična traka u regionu od 3700 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} koja potiče od vodonično vezanih $-\text{OH}$ grupa i ukazuje na prisustvo vode u uzorku, bilo da se radi o vodi na površini ili interkaliranoj vodi. Traka na 1630 cm^{-1} potiče od savijajućih vibracija $\text{O}-\text{H}$ grupe molekula vode [258]. Široka traka na $500-1000 \text{ cm}^{-1}$ potiče od vibracija istezanja $\text{Ti}-\text{O}$ i $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ u strukturi titanata [258]. DRIFTS spektri delimično oksidovanog 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora sadrže intenzivne karakteristične trake na 1530 cm^{-1} i 1350 cm^{-1} koji se pripisuju istežućim vibracijama karbonata [259]. Ove trake su pomerene na 1550 cm^{-1} i 1380 cm^{-1} uz pojavu dodatne trake na 1420 cm^{-1} kod

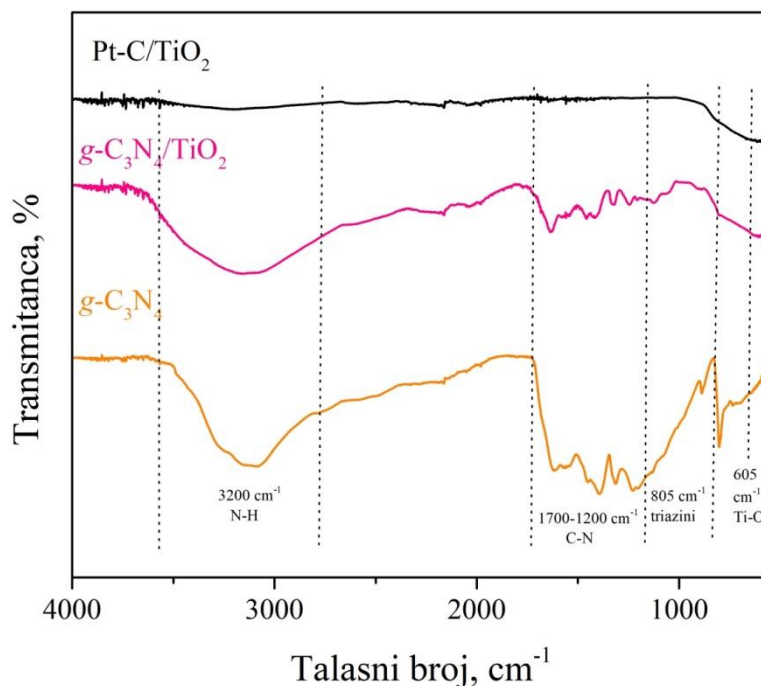
2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora pre katalitičkog testa. Uočene vibracione trake ukazuju na formiranje bidentatne i polidentatne strukture karbonata [260, 261]. Spektri katalizatora nakon fotokatalitičkog testa pokazuju smanjeni intenzitet karbonatnih traka i pojavu novih traka na 2800–3000 cm^{-1} , koji se pripisuju vibracijama istezanja $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2-$ koje potiču od adsorbovanih proizvoda reakcije [262, 263].



Slika 28. DRIFTS spektri 2%Ni,N-TNT-500-L: (a) svežeg katalizatora pre reakcije (i), katalizatora nakon reakcije pri zračenju sa UV filterom (ii), katalizatora nakon reakcije pri UV/VIS zračenju (iii), (b) svežeg katalizatora (iv) i delimično oksidovanog katalizatora (v).

Slika 29 prikazuje DRIFTS spektre $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ i $\text{Pt-C}/\text{TiO}_2$ katalizatora. Široke trake na 2900-3550 cm^{-1} pripisuju se istežućim vibracijama O–H veze koje potiču od OH grupa na površini TiO_2 ili fizički adsorbovanih molekula vode [264, 265]. Široka traka na $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ pripisana je istežućim vibracijama N–H uzoraka $g\text{-C}_3\text{N}_4$ i $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ [264, 265]. DRIFTS spektri $g\text{-C}_3\text{N}_4$ i $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ uzorka pokazuju vibracione trake u regionu od 1200 cm^{-1} do 1700 cm^{-1} , koje se pripisuju istežućim vibracijama alifatičnih i aromatičnih C–N veza. Pored toga, prisutna je i karakteristična traka na 805 cm^{-1} koja potiče od triazinskih jedinica [264, 266].

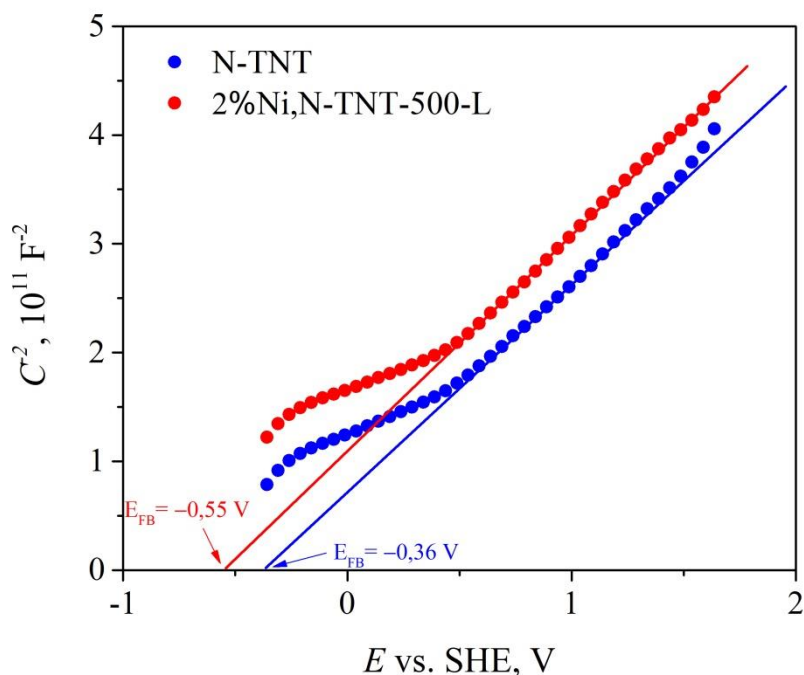
DRIFTS spektar $\text{Pt-C}/\text{TiO}_2$ katalizatora pokazuje odsustvo N–H istežuće vibracione trake kao i vibracione trake triazinskih jedinica, što ukazuje na kolaps $g\text{-C}_3\text{N}_4$ strukture nakon termičkog tretmana u redukcionim uslovima. Vibraciona traka na 605 cm^{-1} uočena kod $\text{Pt-C}/\text{TiO}_2$ katalizatora pripisuje se Ti–O vezi [265].



Slika 29. DRIFTS spektri g-C₃N₄, g-C₃N₄/TiO₂ i Pt-C/TiO₂ katalizatora.

4.2.7. Elektrohemijska karakterizacija niki-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom

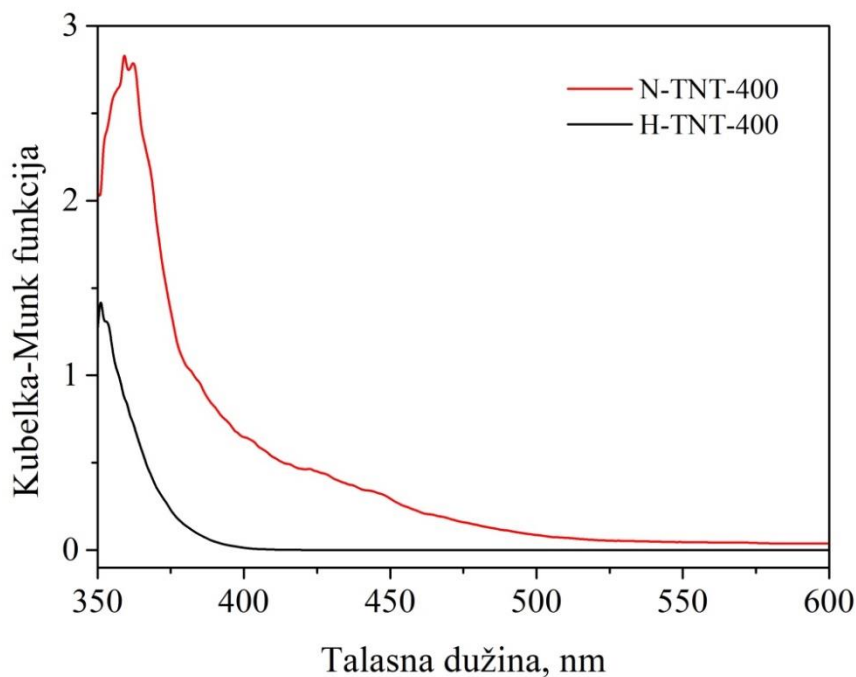
Mot-Šotki dijagrami katalizatora N-TNT i 2%Ni,N-TNT-500-L prikazani su na slici 30. Pozitivan nagib linearnih delova Mot-Šotki dijagrama ukazuje na n-tip poluprovodnika kod uzorka: N-TNT i 2%Ni,N-TNT-500-L. Koncentracija gustine nosilaca naelektrisanja (N_D) i vrednosti potencijala ravne zone (E_{FB}) urađena je prema Mot-Šotki metodi, a ovi parametri su izračunati iz nagiba linearnog dela dijagrama i njihovog preseka sa x-osom. Dobijene vrednosti E_{FB} bile su -0,55 V i -0,36 V za 2%Ni,N-TNT-500-L odnosno N-TNT katalizator. Iz rezultata se može primetiti da se E_{FB} pomerio ka negativnijim vrednostima potencijala sa dopiranjem nikla. Gustina nosilaca naelektrisanja povećana je sa $1,86 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ za N-TNT na $2,38 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ za 2%Ni,N-TNT-500-L. Opšte je prihvaćeno da E_{FB} odgovara ivici provodne zone za n-tip poluprovodnik u tački nultog naelektrisanja. Kombinovanjem CB sa vrednošću energije energetskog procepa procenjene su i vrednosti VB tj.konstruisan dijagram elektronske strukture ispitivanih uzoraka.



Slika 30. Mot-Šotki dijagrami za N-TNT i 2%Ni,N-TNT-500-L katalizator.

4.2.8. DRS

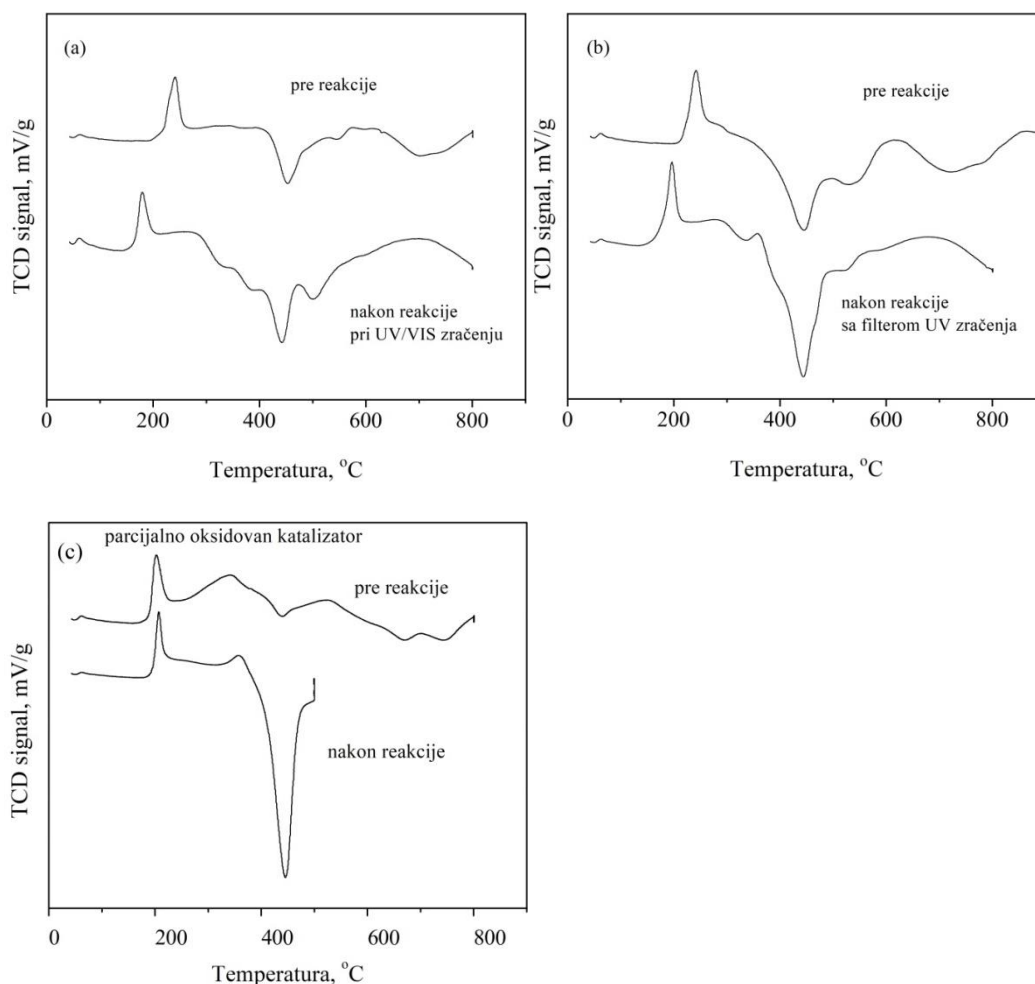
Rezultati analize difuzne refleksione spektroskopije, prikazani na slici 31, ukazuju da dopiranje azotom utiče na promene energetskog procepa. Energetski procep nedopiranog prekursora (H-TNT-400) iznosi 3,25 eV, što je u saglasnosti sa prijavljenim literaturnim podacima za titanate/TiO₂ [114]. Energetski procep N-dopiranog prekursora (N-TNT-400) ima vrednost od 2,60 eV i pomeren je ka crvenom delu spektra, odnosno ka većim talasnim dužinama, u poređenju sa nedopiranim prekursorom.



Slika 31. Normalizovani spektri difuzne refleksione spektroskopije (Kubelka–Munk funkcija) H-TNT-400 i N-TNT-400 katalizatora.

4.2.9. Temperaturno-programirana redukcija TPR

TPR profili 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora pre i posle katalitičkog testa ukazali su na količinu oksidovanih Ni vrsta na površini katalizatora. Slika 32 prikazuje nekoliko pozitivnih pikova koji se pripisuju potrošnji vodonika i nekoliko negativnih pikova koji se mogu pripisati desorpciji i degradaciji/reakciji hemisorbovanih vrsta (karbonati, ugljenik(II)-oksid, aldehidi, itd.). Pik na 200 °C koji se uočava na TPR profilima katalizatora pre reakcije i nakon reakcije, je pripisan redukciji Ni(II) vrsta koje se javljaju nakon izlaganja katalizatora atmosferskim uslovima. Široki pik na 300 °C identifikovan je kod katalizatora nakon katalitičkog testa i može se pripisati redukciji Ni(II) vrsta (nikl(II)-oksid ili nikl(II)-karbonat). Dobijeni rezultati podržavaju navedenu hipotezu da se dodatna oksidacija Ni vrsta ili fotokorozija javlja tokom fotokatalitičke reakcije. TPR analiza pokazuje da je najveća količina vodonika potrošena za redukciju delimično oksidovanog katalizatora. Prema količini potrošenog H₂, procenjeno je da oko 60 % ukupnog sadržaja nikla postoji kao NiO prisutnog kod katalizatora pre katalitičkog testa. TPR analiza katalizatora nakon fotokatalitičke reakcije pokazuje manju količinu potrošenog vodonika, što ukazuje na fotoredukciju Ni(II) jona tokom fotokatalitičke reakcije. Na osnovu TPR analize zaključeno je da oštar pik na 250 °C ukazuje na prisustvo površinski oksidovanog nikla koji se nakon reakcije pomera na oko 200 °C zbog različite strukture površinskog nikla u vidu nikl(II)-karbonata.



Slika 32. TPR profili 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora: (a) svežeg i nakon fotokatalitičke reakcije pri UV/VIS zračenju, (b) svežeg i nakon fotokatalitičke reakcije izvedene pri UV/VIS zračenju korišćenjem UV filtera, (c) delimično oksidovanog i nakon fotokatalitičke reakcije pri UV/VIS zračenju; TPR uslovi: 5 % H₂ u H₂/Ar smeši; protok 20 cm³/min; brzina zagrevanja 10 °C/min.

4.2.10. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima

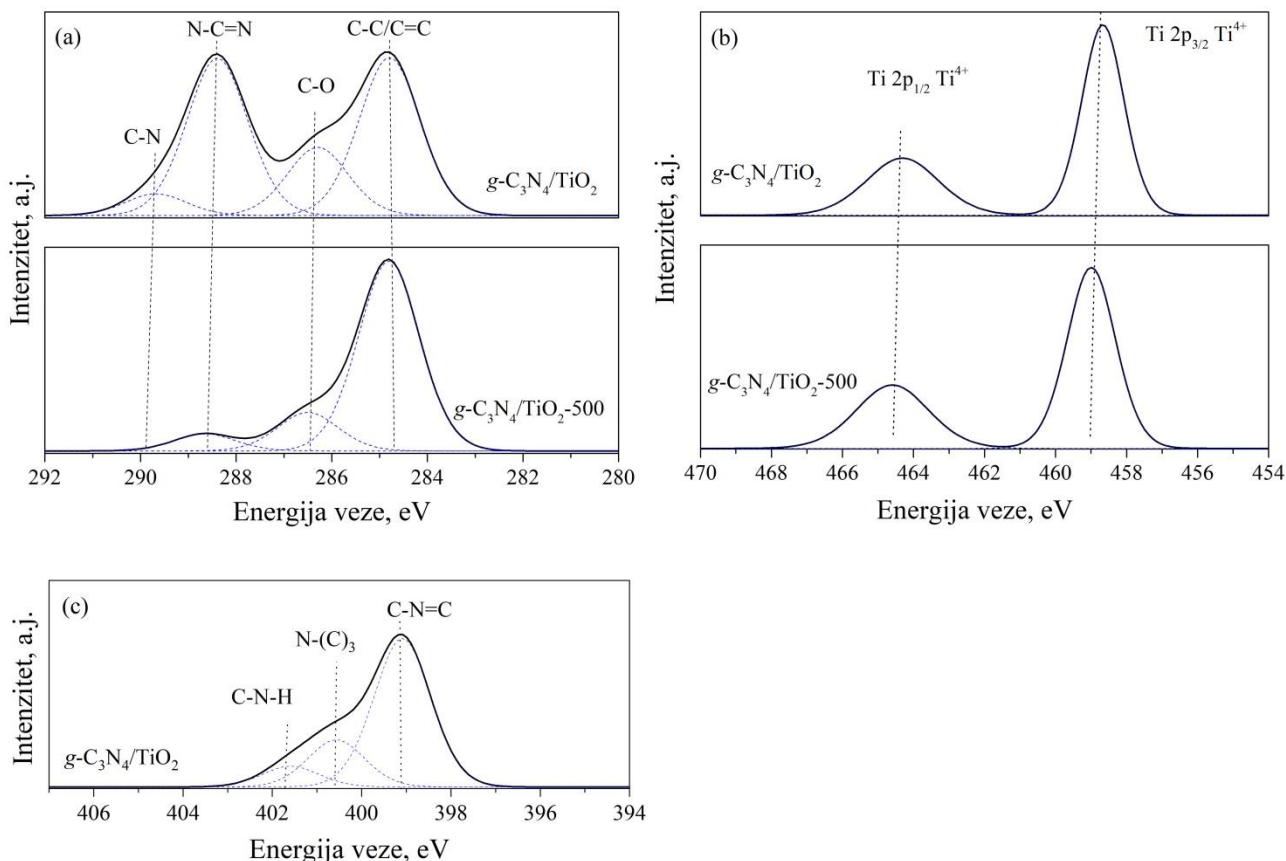
C 1s, N 1s i Ti 2p XPS spektri visoke rezolucije uzorka $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ i $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$ predstavljeni su na slici 33. Dobijeni XPS rezultati ukazuju da se $g\text{-C}_3\text{N}_4$ gotovo potpuno degradira pod primenjenim uslovima termičke redukcije.

Tabela 8 prikazuje relativni procenat različitih tipova veza ugljenika, azota, kiseonika, titanijuma i platine kao i oksidacionih stanja elemenata u sledećim uzorcima $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$, Pt-C/TiO₂, SLD i VLD, dok je hemijski sastav elemenata prikazan u tabeli 9. Kako bi se analizirale promene u elementarnom sastavu i hemijskom stanju elemenata pre i posle fotokatalitičkih testova, upoređuju se XPS spektri visoke rezolucije Pt-C/TiO₂ katalizatora, deaktiviranih VLD i SLD katalizatora (slika 34).

Dekonvolucija XPS pika C 1s uzorka $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (slika 33a) na četiri pika sa energijom od 289,7 eV; 288,4 eV; 286,3 eV; 284,8 eV su pripisane vezama C-N, N-C=N, C-O, C-C/C=C. Uzorak pre termičkog tretmana pokazuje prisustvo C-N i N-C=N veze, što ukazuje na postojanje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ strukture. Nakon termičkog tretmana na 500 °C ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$), primećeno je nestajanje pika koji odgovara C-N vezi i očigledan pad intenziteta pika koji odgovara N-C=N vezi, što ukazuje na značajan kolaps $g\text{-C}_3\text{N}_4$ strukture. Uzorak $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ u početku je sadržao 39,0 at. % neoksidovanog ugljenika (C-C/C=C), dok je $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$ sadržao 77,3 at. % ovog oblika ugljenika (tabela 8). Ti 2p XPS spektri visoke rezolucije prikazuju (slika 33b) dva karakteristična pika na 458,3 eV i 464 eV, koja se pripisuju tetravalentnom oksidacionom stanju titanijuma (Ti⁴⁺). Nije primećena značajna razlika u distribuciji titanijuma između $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ i $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$ katalizatora. Odsustvo karakterističnog pika Ti 2p_{3/2} na ~457 eV ukazuje da nije došlo do formiranja površinskog defekta redukcijom Ti⁴⁺ u Ti³⁺. N 1s XPS spektar visoke rezolucije $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ katalizatora prikazani su na slici 33c. Dekonvolucijom pika N 1s dobijaju se tri pika sa energijama od 401,7 eV; 400,6 eV; 399 eV koji su pripisani vezama C-N-H, N-(C)₃ i C-N=C redom [242, 267]. Nakon termičke obrade, oksidovani azot je potpuno nestao, a pik koji je pripisan C-N=C vezi je postao dominantan (58,0 at. %) (tabela 8).

Ti 2p XPS spektar visoke rezolucije (slika 34a) katalizatora Pt-C/TiO₂ pokazuje kompleksne pikove čijom se dekonvolucijom na pikove sa energijom od 455,8 eV; 457,4 eV; 459,3 eV (Ti 2p_{3/2}) i 461,6 eV; 463,6 eV; 465,3 eV (Ti 2p_{1/2}) pripisane Ti²⁺, Ti³⁺ i Ti⁴⁺ oksidacionim stanjima. Prema tabeli 9, sadržaj Ti³⁺ i Ti⁴⁺ iznosi 22,6 at. % i 26,9 at. %, dok je koncentracija Ti²⁺ najviša (50,5 at. %). Ozračivanje simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću indukuju promene u oksidacionom stanju titanijuma. Kod SLD katalizatora, titanijum uglavnom postoji u oksidacionom stanju Ti⁴⁺ (49,3 at. %), dok sadržaj Ti²⁺ i Ti³⁺ iznosi 26,1 at. % odnosno 24,6 at. %. Sa druge strane, vidljiva svetlost dovodi do potpune oksidacije Ti²⁺ i Ti³⁺ stanja, što rezultira time da VLD katalizator sadrži isključivo titanijum u oksidacionom stanju Ti⁴⁺ (100 at. %). Dobijeni rezultati ukazuju na prisustvo površinskih defekata Ti²⁺ i Ti³⁺ i kiseonične vakancije u Pt-C/TiO₂ katalizatoru. Oba vida ozračivanja, i simulirana solarna i vidljiva svetlost, suzbijaju stvaranje kiseoničnih vakancija, ali je ovo suzbijanje izraženije kod vidljive svetlosti. Dekonvolucija XPS pika C 1s (slika 34b) uzorka Pt-C/TiO₂ na tri pika sa energijama od 284,6; 286,2 i 287,9 eV su pripisani C-C i/ili ugljeniku, C-O i O=C-O. Tabela 8 prikazuje relativni procenat oksidacionih stanja ugljenika u svežim i deaktiviranim katalizatorima. Procenat redukovanih C-C/C=C veza u Pt-C/TiO₂ katalizatoru iznosi 48,7 at. %, dok procenat oksidovanih C-O i C=O veza iznosi 51,3 at. %. Analizom C 1s spektra deaktiviranih uzoraka uočene su razlike u relativnom procentu veza ugljenika što je dovelo do interesantnih zaključaka. XPS spektar SLD katalizatora pokazuje manji udeo C-C/C=C veza (27,2 at. %) i više oksidovanih veza ugljenika (C-O i O=C-O). Nasuprot tome, XPS spektar VLD katalizatora pokazuje veći udeo C-C/C=C veza (66,2 at. %), i manje oksidovanih veza ugljenika (C-O i O=C-O). Dekonvolucija XPS pika O 1s spektar visoke rezolucije (slika 34c) Pt-C/TiO₂ katalizatora na tri pika sa energijom 529,6; 531,4 i 532,8 eV su pripisani metal-O (O rešetka), C-O i C=O vezama. Procenat metal-O, C-O i C=O veza iznosi 52,4 at. %, 23,2 at. % i 24,3 at. %. Nakon ozračivanja simuliranom solarnom svetlošću, količina C-O veza ostaje nepromenjena, ali se udeo C=O veze značajno povećava, dok se udeo metal-O veza značajno

smanjuje. U slučaju VLD katalizatora, primećen je blagi porast udela C-O veza i značajno smanjenje udela C=O veza, dok se udeo metal-O veza povećava [249]. Woan (engl. *Woan*) i saradnici [189] predložili su da je fotokatalitička aktivnost kompozita sa ugljeničnim nanocevima/TiO₂ pretežno uslovljena elektronskom strukturom ugljeničnih vrsta. Ovaj faktor je odlučujući za poboljšanu fotokatalitičku aktivnost, jer oksidovani segmenti ugljeničnih nanocevi inicijalno stvaraju defekte, čime se olakšava stvaranje parova elektron/šupljina. Dekonvolucija XPS pika (slika 34d) Pt 4f Pt-C/TiO₂ katalizatora na pikove sa energijom od 74,4 eV; 77,5 eV (Pt 4f_{5/2}) i 70,9 eV; 72,4 eV (Pt 4f_{7/2}), pripisani su Pt²⁺ i Pt⁰ oksidacionim stanjima. Sadržaj Pt²⁺ u Pt-C/TiO₂ katalizatoru iznosio je 39,5 at. %. Nakon ozračivanja simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću, Pt je postojao samo u Pt⁰ oksidacionom stanju, što implicira *in situ* fotoredukciju Pt²⁺ tokom fotokatalitičkih testova [130].



Slika 33. (a) C 1s XPS spektri (b) Ti 2p XPS spektri g-C₃N₄/TiO₂ i g-C₃N₄/TiO₂-500 katalizatora (c) N 1s XPS spektri g-C₃N₄/TiO₂ katalizatora.

Tabela 8. Relativni sadržaj veze ugljenika, azota i kiseonika, kao i oksidaciono stanje titanijuma i platine određene prema površini pikova dekonvolucijom XPS spektara sledećih katalizatora: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$, $\text{Pt-C}/\text{TiO}_2$, SLD i VLD

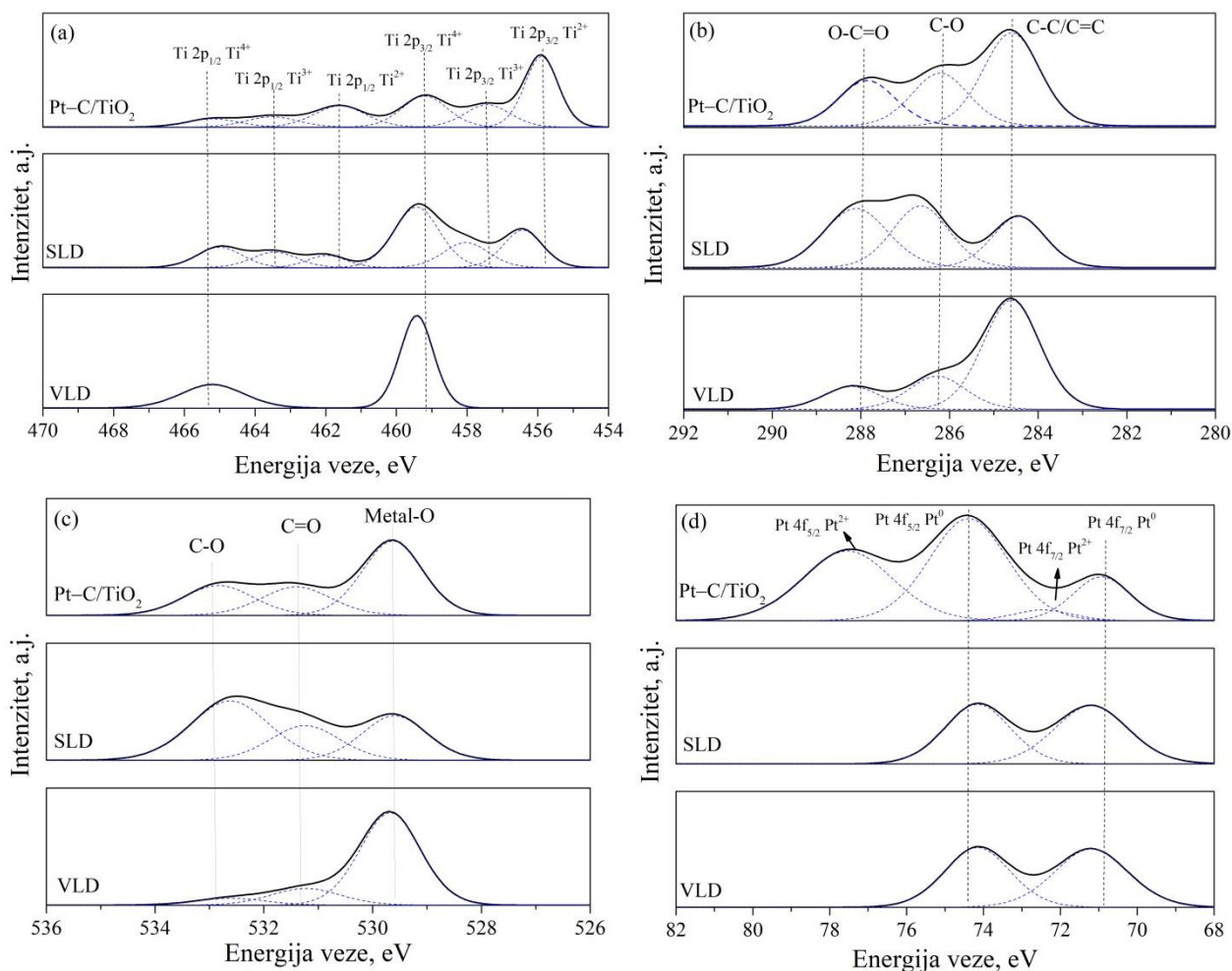
	Ugljenik				Azot					Kiseonik			Titanijum			Platina	
	C-C/C=C	C-O	O=C-O	N-C=N	C-N	N-(C) ₃	C-N=C	N-O	C-N-H	Metal-O	C-O	C=O	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Pt ⁰	Pt ²⁺
<i>g-C₃N₄/TiO₂</i>	39,0	16,8	n.d.	38,8	5,4	68,7	n.d.	9,6	21,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100	n.d.	n.d.
<i>g-C₃N₄/TiO₂-500</i>	77,3	15,7	n.d.	7,0	n.d.	42,0	58,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100	n.d.	n.d.
<i>Pt-C/TiO₂</i>	48,7	27,6	23,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	52,4	23,2	24,3	50,5	22,6	26,9	60,5	39,5
<i>SLD</i>	27,2	34,9	37,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	29,0	24,2	46,9	26,1	24,6	49,3	100	n.d.
<i>VLD</i>	66,2	20,0	13,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	77,2	16,2	6,6	n.d.	n.d.	100	100	n.d.

*n.d. nije detektovano

Tabela 9. Hemijski sastav $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2\text{-500}$, $\text{Pt-C}/\text{TiO}_2$, SLD i VLD katalizatora određen XPS analizom (svi podaci izraženi u at. %)

Uzorak	Ti (at. %)	O (at. %)	C (at. %)	Pt (at. %)	Na (at. %)	N (at. %)	Pt/C (at. %)	Ti/O (at)	Ti/C (at)
<i>g-C₃N₄/TiO₂</i>	13,3	37,0	32,0	n.d.	1,4	16,2	n.d.	0,36	0,42
<i>g-C₃N₄/TiO₂-500</i>	18,5	42,9	34,5	n.d.	1,2	2,9	n.d.	0,43	0,53
<i>Pt-C/TiO₂</i>	21,9	51,5	24,1	0,4	2,1	n.d.	0,02	0,43	0,91
<i>SLD</i>	20,5	52,4	24,9	0,3	2,0	n.d.	0,01	0,39	0,82
<i>VLD</i>	24,4	46,7	26,4	0,6	1,9	n.d.	0,02	0,52	0,92

*n.d. nije detektovano



Slika 34. (a) Ti 2p, (b) C 1s, (c) O 1s, i (d) Pt 4f XPS spektri Pt-C/TiO₂, SLD i VLD katalizatora. SLD se odnosi na Pt-C/TiO₂ katalizator nakon ozračivanja simuliranom solarnom svetlošću, dok se VLD odnosi na Pt-C/TiO₂ katalizator nakon ozračivanja vidljivom svetlošću.

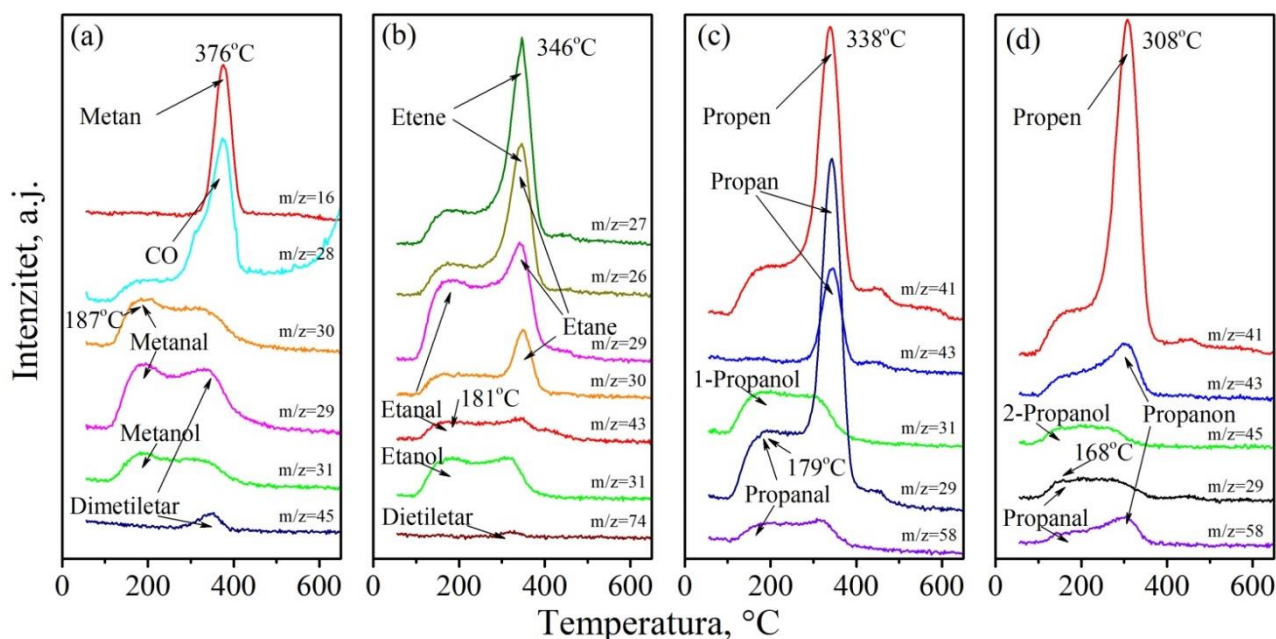
4.2.11. TPD analiza

U ovoj disertaciji temperaturno-programirana desorpcija alkohola na N-TNT-500 katalizatoru korišćena je kako bi se razjasnio uticaj žrtvenih elektron donora u procesu fotokatalitičkog razlaganja vode. Podaci o temperaturi desorpcije, m/z vrednostima proizvoda dekompozicije, pružaju dragocene uvide u mehanizam interakcije svakog alkohola sa katalizatorom. Alkoholi su pokazali specifične temperature desorpcije i m/z vrednosti proizvoda, što ukazuje na dva reakciona puta mehanizma interakcije sa N-TNT-500 katalizatorom.

Prva serija ispitivanja sprovedena je u cilju utvrđivanja uticaja dužine i razgranatosti ugljovodoničnog lanca alkohola.

Profil dekompozicije metanola prikazan je na slici 35a. Glavni proizvodi su CO, CH₄, CH₂O što ukazuje na procese dekarbonilacije i dehidrogenovanja. Molekularni metanol desorbuje na 177 °C, sa karakterističnim fragmentom na m/z=31. Ova temperatura desorpcije ukazuje na relativno jaku interakciju metanola sa katalizatorom. CH₂O kao glavni proizvod desorbuje na oko 187 °C sa karakterističnim fragmentima na vrednostima m/z=30 i m/z=29 (tabela 10). Formiranje metana rezultat je raskidanja C-O veze (reakcija dekarbonilacije), što zahteva prisustvo anjonskih vakancija. Vakancije interaguju sa kiseonikom u metanolu i omogućavaju raskidanje C-O veze. CH₄ se desorbuje na 376 °C sa karakterističnim fragmentom na m/z=16. Uočeno je prisustvo dimetiletra (bimolekularna dehidratacija) koji desorbuje na 351 °C sa karakterističnim fragmentima

na vrednostima $m/z=45$ i $m/z=29$. Profil dekompozicije etanola prikazan je na slici 35b. Glavni proizvodi su etanal, eten, etan i dietiletar što ukazuje na procese dehidrogenovanja, dehidratacije i dekarbonilacije. Desorpcioni pik na $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ odgovara molekularnoj desorpciji etanola sa karakterističnim fragmentom na $m/z=31$. Desorpcija etanala (reakcija dehidrogenovanja) je uočena na temperaturi od $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa karakterističnim fragmentima na vrednostima $m/z=43$ i $m/z=29$. Oštar i intenzivan pik na $346\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m/z=27$ i $m/z=26$) odgovara desorpciji etena tokom reakcije dehidratacije, pri čemu se na istoj temperaturi i desorbuje etan ($m/z=29$ i $m/z=26$) tokom reakcije dekarbonilacije. Uočen je i nastanak dietiletra (bimolekularna dehidratacija) sa karakterističnim fragmentima na $m/z=74$ koji desorbuje na temperaturi od $318\text{ }^{\circ}\text{C}$. Profil dekompozicije 1-propanola (slika 35c), prikazuje glavne proizvode: propanal, propen i propan, što ukazuje na procese dehidrogenovanja, dehidratacije i dekarbonilacije. Propan ($m/z=29$, $m/z=43$) i propen ($m/z=41$) desorbuju na temperaturi od $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Propanal ($m/z=58$, $m/z=29$) desorbuje na temperaturi od $179\text{ }^{\circ}\text{C}$. Profil dekompozicije 2-propanola prikazan je na slici 35d, gde su uočeni glavni proizvodi propen, propanal i propanon. Desorpcija propena i propanala se odvija na temperaturama od $308\text{ }^{\circ}\text{C}$ odnosno $168\text{ }^{\circ}\text{C}$. Desorpcija propanona se odvija na temperaturi od $298\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa karakterističnim fragmentima $m/z=58$ i $m/z=43$ (tabela 10). Uočeno je da kod 2-propanola kao proizvod dekompozicije pojavljuje keton (propanon), što je karakteristično za sekundarne alkohole. Temperatura desorpcije proizvoda (propena i propanala) kao i temperatura desorpcije molekuskog 2-propanola je niža u odnosu na dekompoziciju 1-propanola. Iz ovoga je zaključeno da je dekompozicija 2-propanola energetski povoljnija u poređenju sa 1-propanolom, što se ogleda u nižim temperaturama desorpcije njegovih proizvoda.

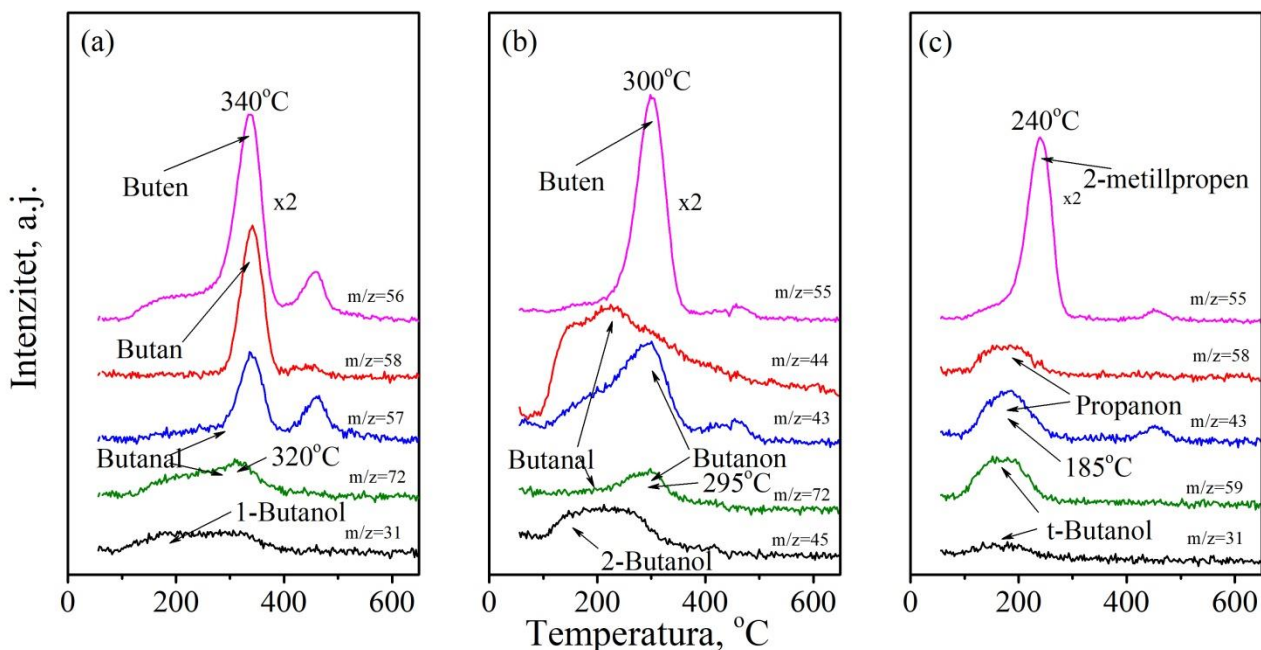


Slika 35. Temperaturno-desorpcioni profili (a) metanola, (b) etanola, (c) 1-propanola, (d) 2-propanola na N-TNT-500 katalizatoru.

Druga serija ispitivanja sprovedena je u cilju utvrđivanja uticaja strukturnih izomera butanola kao žrtvenih agenasa.

Profil dekompozicije 1-butanola (slika 36a) prikazuje glavne proizvode reakcija dehidrogenovanja, dekarbonilacije i dehidratacije: butanal sa temperaturom desorpcije na $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m/z=57$ i $m/z=72$), butan ($m/z=58$) i buten ($m/z=56$) sa temperaturom desorpcije na $338\text{ }^{\circ}\text{C}$. Profil dekompozicije 2-butanola (slika 36b) prikazuje glavne proizvode: butanal koji se desorbuje na temperaturi od $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m/z=44$ i $m/z=72$), butanon koji se desorbuje na temperaturi od $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m/z=43$ i $m/z=72$) i buten koji se desorbuje na temperaturi od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m/z=55$). Na osnovu ovih desorpcionih profila je uočeno da temperatura molekulske desorpcije 2-butanola niža u odnosu na 1-butanol, kao i temperature desorpcije proizvoda dehidratacije i dehidrogenovanja u slučaju

2-butanola. Kao jedan od glavnih proizvoda dekompozicije 2-butanola nastaje butanon, što je i karakteristično za sekundarne alkohole. Profil dekompozicije terc-butanola (slika 36c) prikazuje glavne proizvode: propanon ($m/z=58$ i $m/z=43$) sa temperaturom desorpcije na $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 2-metilpropen ($m/z=55$) sa temperaturom desorpcije na $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Desorpcija molekulskog terc-butanola na temperaturi od $159\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($m/z=31$, $m/z=59$, tabela 10) se odvija na nižim temperaturama od ostalih izomera butanola, što ukazuje na slabiju interakciju sa katalizatorom u poređenju sa linearnim alkoholima.



Slika 36. Temperaturno-desorpcioni profili (a) 1-butanola, (b) 2-butanola, (c) terc-butanola na N-TNT-500 katalizatoru.

Tabela 10. TPD analiza dekompozicije alkohola na N-TNT-500 katalizatoru, sa karakterističnim m/z vrednostima

	Metanol	Etanol	1-propanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	Terc-butanol
Alkan	Metan	Etan	Propan		Butan		
T desorpcije	376 °C	346 °C	340 °C		338 °C		
m/z	16	29 / 26	29 / 43		58		
Alken		Eten	Propen	Propen	Buten	Buten	2-metilpropen
T desorpcije		346 °C	340 °C	308 °C	338 °C	300 °C	240 °C
m/z		27 / 26	41	41	56	55	55
Aldehid	Metanal	Etanal	Propanal	Propanal	Butanal	Butanal	
T desorpcije	187 °C/	181 °C/	179 °C	168 °C	320 °C	230 °C	
m/z	30 / 29	43 / 29	58 / 29	58 / 29	57 / 72	44 / 72	
Keton				Propanon		Butanon	Propanon
T desorpcije				298 °C		295 °C	185 °C
m/z				58 / 43		43 / 72	58 / 43
Etar	Dimetiletar	Dietiletar					
T desorpcije	351 °C	318 °C					
m/z	45 / 29	74					
Alkohol	Metanol	Etanol	1-propanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	terc-butanol
T desorpcije	177 °C	169 °C	189 °C	154 °C	182 °C	157 °C	159 °C
m/z	31	31	31	45	31	45	31 / 59
	CO						
T desorpcije	376 °C						
m/z	28						

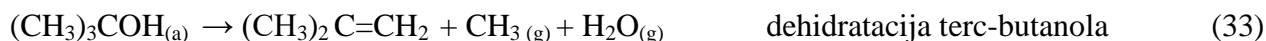
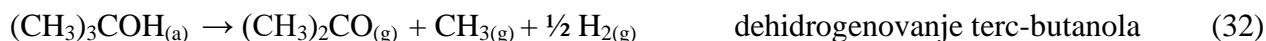
4.2.11.1. Mehanizam dekompozicije alkohola

Adsorpcija i razlaganje različitih alkohola (metanola, etanola, 1-propanola, 2-propanola, 1-butanola, 2-butanola i terc-butanola) na N-TNT-500 katalizatoru je istraživana koristeći temperaturno-programiranu desorpciju. Dekompozicijom alkohola nastaju proizvodi dehidrogenovanja (aldehid ili keton), proizvodi dehidratacije (alken, etar) i/ili proizvodi dekarbonilacije (alkan). Maksimalna brzina razlaganja za sve primarne alkohole je slična, iako je zapaženo neznatno smanjuje brzine sa povećanjem broja alkil grupa u lančanom nizu. Sekundarni alkoholi se razlažu na nižoj temperaturi, dok tercijarni alkoholi imaju najnižu temperaturu razlaganja. Uočeni trend se može pripisati koraku dehidrogenovanja alkoksida koji je i ograničavajući korak celokupnog razlaganja alkohola. Prelazno stanje u ovom koraku uključuje vrstu sličnu karbokatjonu; sekundarni karbokatjon je stabilniji od primarnog, što rezultira nižom energetsom barijerom aktivacije za razlaganje sekundarnih alkohola. Tercijarni karbokatjon je najstabilniji zbog toga što stabilnost karbokatjon raste sa povećanjem broja alkil grupa usled induktivnog efekta i hiperkoordinacije (hiperkonjugacije) alkil grupa koje stabilizuju pozitivno naelektrisanje [268]. Selektivnost razlaganja proučavanih alkohola u ovoj disertaciji favorizuje podjednako proizvode dehidrogenovanja i dehidratacije. Skoro podudarna maksimalna temperatura (tabela 10 i 11) za proizvode dehidrogenovanja/dehidratacije za primarne, odnosno sekundarne alkohole se smatra posledicom dvostepenog mehanizma razlaganja, naime (i) dehidrogenovanje alkosidnog radikala (predstavlja ograničavajući faktor brzine reakcije) na α -ugljenikovom atomu, dajući aldehid/keton u gasnoj fazi i adsorbovani hidrid (H), praćeno (ii) napadom hidrida -H na β -ugljenikov atom vodonika, što daje vodonik i alken u gasnoj fazi.

Proizvodi dehidrogenovanja (aldehidi, ketoni) se brže desorbuju od proizvoda dehidratacije (alkeni, etri). Pretpostavka je da postoje dve vrste alkoksida koji se vezuju na različitim mestima: (i) na mestu gde nema defekata/vakancija (pretpostavljajući da je alkosid vezan za površinu TiO_2 preko svog kiseoničnog kraja (RO^-) na katjonskim mestima - gde se nalaze pozitivno naelektrisani titanijum joni Ti^{4+}), (ii) na mestu kiseonične vakancije O^{2-} (engl. *Bridge-Bonding Oxygen Vacancies* BBO_v). Mehanizam razlaganja je različit za ove dve vrste alkoksida: prvi tip alkoksida koji nije vezan za anjonsku vakanciju proizvodi aldehid/keton, dok drugi tip alkoksida može „zacementirati“ defekt vakancije tokom reakcije, što može dovesti do stvaranja alkena. Stoga je donekle iznenađujuće da su kinetike razlaganja ovih dveju vrsta slične oko 10 kJ/mol za dve nezavisne reakcije (tabela 11). Dvostepeni mehanizam koji uključuje proizvodnju hidrida praćenu odvajanjem β -H može se koristiti kao objašnjenje za slične temperature dekompozicije dve različite alkosidne vrste. Alkosid povezan sa susednom anjonskom vakancijom pokazuje značajno jače vezivanje, pri čemu je reakcija hidrida i odvajanjem β -H ključna za raskidanje C-O veze (dekarbonilacija i formiranje alkana). Redosled pojavljivanja proizvoda dehidrogenovanja i dehidratacije je u skladu je sa predloženim mehanizmom [269].

Karbokatjonski centri naelektrisanja bivaju stabilizovani prisustvom direktno povezanih alkil grupa koje prenose naelektrisanje na α -ugljenikov atom [268]. Kao rezultat toga, sekundarni karbokatjoni su stabilniji od primarnih, energija prelaznog stanja je niža i stoga je smanjena ukupna energija aktivacije reakcije dekompozicije alkohola i niža temperatura desorpcije za sekundarne alkohole. Ovaj jednostavan argument takođe objašnjava zašto se strukturno slični alkoholi razlažu na istoj temperaturi, tj. reaktivni centar je identičan za sve njih. Tercijarni alkoksidi se razlažu na još nižoj temperaturi, iako je mehanizam reakcije veoma različit od onog prikazanog za primarne i sekundarne alkohole, jer u slučaju tercijarnih alkohola ne postoji α -H atom. Dehidratacija terc-butanola do 2-metilpropena se odvija putem $E2$ eliminacije vode umesto oksidacione reakcije, dok se dehidrogenovanje terc-butanola do acetona odvija raskidanjem C-C veze, pri čemu nastaju metil radikal i vodonik [270].

Najznačajnije reakcije za objašnjenje mehanizma dekompozicije alkohola su predstavljene sledećim jednačinama:



Prethodni literaturni podaci ukazuju da razlaganjem alkohola na površini TiO_2 nastaju proizvodi dehidratacije (alken) i dehidrogenovanja (aldehid, keton), a veoma retko nastaju proizvodi dekarbonilacije (raskidanjem α -C-C veze) [271]. Baruđi (engl. *Bahruji*) i saradnici [271] su utvrdili da prisustvo metalnih vrsta poput Pd favorizuje reakcije dekarbonilacije sa raskidanjem α -C-C veze što dovodi do formiranja odgovarajućih alkana. Baruđi je zaključio da kada je Pd prisutan na TiO_2 površini, Pd postaje dominantno aktivno mesto i vodi reakciju ka lakšem kinetičkom procesu (dekarbonilacija i/ili dehidrogenovanje). Takođe pokazano je da je dehidratacija dominantni reakcioni mehanizam za alkohole na nedopiranim TiO_2 katalizatorima, dehidrogenovanje i dekarbonilacija dominiraju kada se Pd čestice nanese na TiO_2 i da se ovaj tip reakcije odvija na znatno nižoj temperaturi. Kembel (engl. *Campbell*) i saradnici [272] su zaključili da se Pt adsorbuje pretežno na mestima defekta i da ta mesta doprinose reaktivnosti ZnO površine, što ukazuje da metali na mestima defekta blokiraju mehanizam alkoksida za reakciju dehidratacije.

Međutim, TPD rezultati iz ove disertacije potvrdili su da se i bez prisustva metala mogu odvijati procesi dekarbonilacije (nastanak metana, etana, propana, butana), kao i reakcije dehidrogenovanja, što dodatno naglašava značaj nemetala inkorporiranog u strukturu katalizatora, konkretno azota prisutnog u N-TNT-500 katalizatoru na kojem su vršena ispitivanja dekompozicije alkohola. U ovoj disertaciji prikazani su podaci dobijeni korišćenjem jedne eksperimentalne tehnike – temperaturno-programirane desorpcije. Kao što se može očekivati iz ovakvog pristupa, ostalo je nekoliko pitanja koja nisu u potpunosti razjašnjena, što bi zahtevalo primenu drugih naprednijih tehnika. Ipak, ovaj niz eksperimenata korišćenjem isključivo TPD tehnike značajno je doprineo dubljem razumevanju reakcijskih procesa alkohola na površini TiO_2 .

Tabela 11. Energija desorpcije proizvoda razlaganja alkohola (aldehida/ketona i alkena) proračunatim prema Redhedovoj (engl. *Redhead*) analizi

Alkohol	Temperatura desorpcije aldehyd-keton/alken (°C)	Ea^1 (kJ/mol)
Metanol	187	130,9
Etanol	181/346	129,1 /177,7
1-propanol	179/340	128,6/175,9
2-propanol	298//308	163,5/166,4
1-butanol	320/338	170,0/175,3
2-butanol	295/300	162,6/164,1
terc-butanol	185/240	133,8/150,0

¹Preeksponecijalni faktor ν 10^{13} s^{-1}

Redheadova analiza [273] je korišćena za procenu energije aktivacije (E_a) iz temperaturno-programirane desorpcije (TPD podataka). Redheadova metoda pretpostavlja da je proces desorpcije praćen Arenijusovim (engl. *Arrhenius*) izrazom za brzinu desorpcije. Formula za procenu energije aktivacije prema pretpostavljenom prvom redu desorpcije:

$$E_a = RT_m \left[\ln \frac{\nu T_m}{\beta} - 3,64 \right]$$

gde su:

T_m - temperatura na kojoj se desorpcioni pik pojavljuje (maksimalna temperatura, K).

E_a - energija aktivacije.

R - univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol·K).

ν - preeksponecijalni faktor (faktor frekvencije).

β - brzina zagrevanja (K/s npr. 10 °C/min).

Ova jednačina se koristi za procenu energije aktivacije kada su poznate temperature desorpcije, brzina zagrevanja i preeksponecijalni faktor. Za tipične vrednosti ν se često uzima 10^{13} s^{-1} .

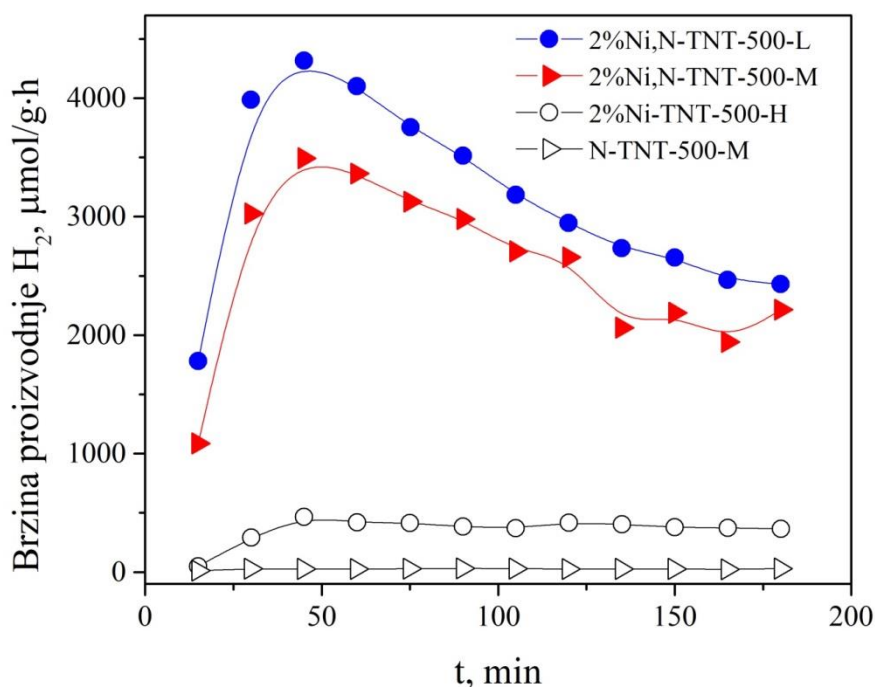
4.3. Rezultati fotokatalitičkih testova

4.3.1. Fotokatalitičko dobijanje vodonika pomoću niki-titanatnih nanokatalizatora i niki-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom

Fotokatalitička aktivnost niki-titanatnih katalizatora i niki-titanatnih katalizatora dopiranih azotom u proizvodnji vodonika ispitana je pod UV/VIS zračenjem koristeći 2-propanol kao žrtveni elektron donor. Uloga ovog agensa je, s jedne strane, formiranje $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ radikala hvatanjem fotogenerisanih šupljina ili reakcijom sa $\bullet\text{OH}$ radikalima, pri čemu istovremeno smanjuje rekombinaciju elektrona i šupljina. S druge strane, prenos elektrona iz formiranog $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ radikala u provodnu zonu titanatne/ TiO_2 strukture što udvostručuje prinos elektrona [101, 274].

Preliminarni testovi, izvedeni u odsustvu fotokatalizatora, nisu pokazali приметnu proizvodnju vodonika, što ukazuje da je glavna proizvodnja vodonika pokrenuta fotokatalitičkom reakcijom.

Efekat niki dopiranja i sadržaja natrijuma na fotokatalitičku aktivnost katalizatora redukovanih na 500 °C prikazan je na slici 37. Katalizator N-TNT-500-M pokazao je najnižu aktivnost u proizvodnji vodonika među ispitivanim katalizatorima, sa maksimalnom brzinom proizvodnje vodonika od 31,6 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$. Niska aktivnost je rezultat visokog nadnapona za proizvodnju H_2 jer ovaj katalizator ne sadrže metal [154, 275, 276].



Slika 37. Uticaj dopiranja niklom i sadržaja natrijuma na brzinu proizvodnje vodonika korišćenjem titanatnih katalizatora.

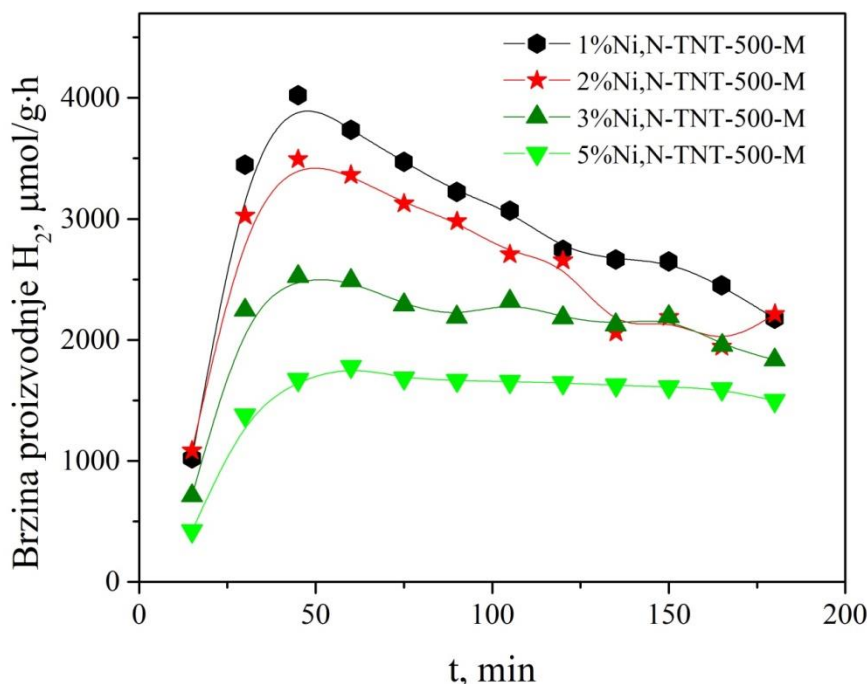
Dopiranje Ni na površinu titanata (2%Ni-TNT-500-H) rezultira poboljšanjem fotoefikasnosti katalizatora (više od deset puta), potvrđujući važnu ulogu metala u smanjenju nadnapona za proizvodnju H_2 i u suzbijanju rekombinacije e^-/h^+ .

Katalizatori koji su dopirani azotom pokazali su izuzetnu katalitičku aktivnost: 2%Ni,N-TNT-500-L i 2%Ni,N-TNT-500-M, sa maksimalnim brzinama proizvodnje vodonika od 4315 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ i 3504 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$, (tabela 12). Katalitička aktivnost uzorka dopiranih azotom je i do 10 puta veća u poređenju sa uzorkom bez azota. Povećana aktivnost N-dopiranog uzorka je posledica poboljšanih teksturalnih svojstava, postojanja anatas kristalne faze, poboljšane kristaliničnosti ili niskog sadržaja Na [176, 251, 277].

Prvo, N-dopirani uzorak sa niskim sadržajem Na, 2%Ni,N-TNT-500-L, ima veću specifičnu površinu (95 m^2/g) u poređenju sa uzorkom bez azota, 2%Ni-TNT-500-H (75 m^2/g). Međutim dobijena razlika u S_{BET} između ispitivanih katalizatora ne može biti uzrok ogromne razlike u aktivnosti. Drugo, rendgensko-strukturalna analiza pokazuje da katalizatori 2%Ni,N-TNT-500-L i 2%Ni,N-TNT-500-M sadrže anatas kristalnu fazu, dok je katalizator 2%Ni-TNT-500-H mešavina faza trititanata i heksatitanata. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je glavni razlog za njihovu povećanu aktivnost prisustvo visoko fotoaktivne anatas faze i poboljšane kristaliničnosti katalizatora 2%Ni,N-TNT-500-L i 2%Ni,N-TNT-500-M. Treće, katalizator bez azota sadrži veću količinu Na^+ jona, dok katalizatori dopirani azotom sadrže manju količinu Na^+ jona, a ovi joni utiču na teksturalna svojstva, nanotubularnu morfologiju i rekombinaciju e^-/h^+ . Prethodni radovi sugerišu da i male količine interkaliranih Na^+ jona u TNT-u mogu delovati kao centri za rekombinaciju elektrona i šupljina, što značajno smanjuje aktivnost katalizatora [235, 278]. Četvrto, prethodno je pokazano da prisustvo N jona može suzbijati rekombinaciju e^-/h^+ zahvaljujući sposobnosti N atoma da prihvate fotogenerisane e^- [279]. Anatas TiO_2 nanostrukturni materijali mogu postići značajnu apsorpciju vidljive svetlosti putem N-dopiranja, što poboljšava sveukupnu apsorpciju solarne svetlosti.

Dodatno, rezultati ukazuju da postoje razlike u aktivnosti između N-dopiranih katalizatora koji sadrže anatas kao kristalnu fazu. Katalizator sa niskim sadržajem Na, 2%Ni,N-TNT-500-L, pokazao je veću aktivnost u poređenju sa katalizatorom sa srednjim sadržajem Na, 2%Ni,N-TNT-500-M. Pored manjeg sadržaja Na, veća specifična površina katalizatora 2%Ni,N-TNT-500-L može biti uzrok njegove veće aktivnosti.

Različita istraživanja su pokazala da je fotokatalitička proizvodnja vodonika, vrlo osetljiva na sadržaj plemenitih metala na površini katalizatora. Optimalan sadržaj metala zavisi od tipa metala i tipa nosača katalizatora [275, 280]. U ovoj disertaciji, optimalni sadržaj Ni na katalizatoru određen je ispitivanjem fotokatalitičke efikasnosti katalizatora u proizvodnji vodonika (slika 38).

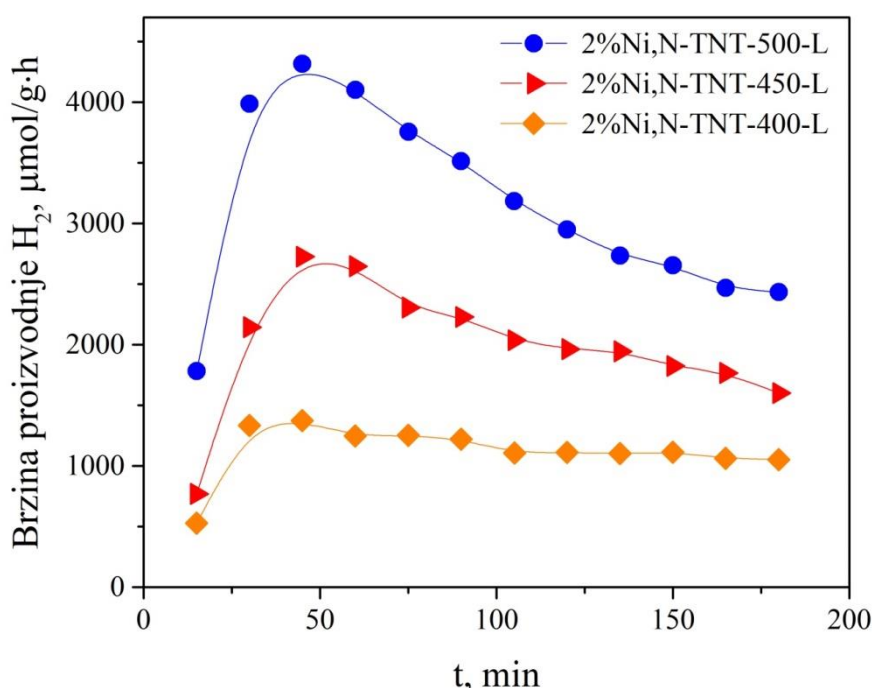


Slika 38. Uticaj različitog sadržaja Ni na brzinu proizvodnje vodonika korišćenjem Ni,N-TNT-500 katalizatora.

Rezultati fotokatalitičkih testova su pokazali da katalizator sa 1 mas. % dopiranog Ni pokazuje najvišu fotoaktivnost, a da sa daljim povećanjem sadržaja Ni aktivnost katalizatora opada, pri čemu aktivnost katalizatora sa 2 mas. % dopiranog Ni se neznatno smanjila, dok aktivnost katalizatora sa 3 mas. % 30 % i 5 mas. % dopiranog Ni se dramatično smanjila. Optimalni sadržaj metala (1-2 mas. % Ni) uočen u ovoj disertaciji može se objasniti smanjenjem rekombinacije e^-/h^+ na površini katalizatora zbog hvatanja elektrona od strane metalnih nanočestica [275]; gubitkom aktivne površine za adsorpciju alkohola i vode sa većim sadržajem metala [275]; blokiranjem solarnog zračenja metalnim nanočesticama ka titanatnim vlaknima [72]; formiranjem kiseoničnih defekata [281]. Tokom pripreme katalizatora, prisustvo Ni vrsta na površini prekursora tokom termalnog tretmana utiče na formiranje kiseoničnih defekata. Broj kiseoničnih defekata povećava se sa povećanjem sadržaja Ni. Dodatno formirani kiseonični defekti mogu promovisati rekombinaciju fotogenerisanih e^- , što dovodi do smanjene aktivnosti [281].

Uticaj temperature redukcije na fotoaktivnost katalizatora prikazan je na slici 39. Dobijene razlike u aktivnosti katalizatora ne mogu se objasniti njihovim faznim sastavom, jer sva tri katalizatora sadrže fotoaktivnu anatas kristalnu fazu. Rezultati su pokazali da katalizator 2%Ni,N-TNT-500-L pokazuje ~2, tj. ~3 puta veću aktivnost (tabela 12) u poređenju sa katalizatorima 2%Ni,N-TNT-450-L i 2%Ni,N-TNT-400-L, uprkos njegovoj najnižoj specifičnoj površini. S druge strane, XRD analiza je otkrila da najefikasniji katalizator 2%Ni,N-TNT-500-L ima najveće veličinu kristalite od 15,5 nm u poređenju sa veličinom kristalita od 13,6 nm i 12,2 nm (tabela 4) katalizatora redukovanih na temperaturama od 450 °C i 400 °C. Razlike u fotokatalitičkoj aktivnosti među katalizatorima redukovanim na različitim temperaturama su rezultat kompromisa između smanjenja specifične površine i povećanja stepena kristaliničnosti. Najveća aktivnost katalizatora redukovanog na 500 °C pripisana je većem stepenu kristaliničnosti anatas faze, koji ne može biti umanjen negativnim efektom niske vrednosti specifične površine. S druge strane, niža aktivnost katalizatora redukovanih na 400 °C i 450 °C je posledica njihovog nižeg stepena

kristaliničnosti, koji ne može biti kompenzovan pozitivnim efektom više vrednosti specifične površine.



Slika 39. Uticaj temperature redukcije na brzinu proizvodnje vodonika korišćenjem Ni,N-TNT katalizatora.

Tabela 12. Maksimalne brzine proizvodnje vodonika

Uzorci	Maksimalna brzina proizvodnje H ₂ (μmol/g·h)
Na-TNT	n.d. ^a
H-TNT	n.d.
NH ₄ -TNT	n.d.
N-TNT	n.d.
2%Ni-TNT-500-H	449
2%Ni,N-TNT-400-L	1373
2%Ni,N-TNT-450-L	2725
2%Ni,N-TNT-500-L	4315
1%Ni,N-TNT-500-M	4025
2%Ni,N-TNT-500-M	3504
3%Ni,N-TNT-500-M	2503
5%Ni,N-TNT-500-M	1780

^a n.d.: nije određeno.

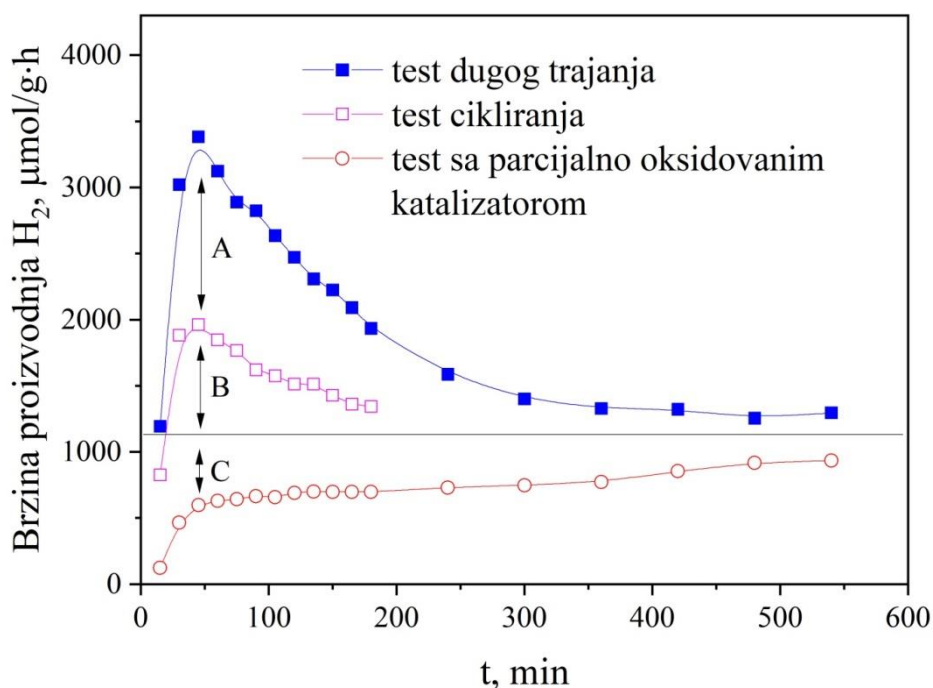
4.3.1.1. Testovi stabilnosti

Testovi stabilnosti izvedeni su kako bi se dobile informacije o glavnim parametrima reakcije koji određuju ukupnu brzinu reakcije, prirodu aktivnih centara katalizatora i uzroke deaktivacije katalizatora. Studija stabilnosti katalizatora (test dugog trajanja i test cikliranja) je sprovedena u u reaktoru sa mešanjem korišćenjem 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora, pri čemu je gas Ar kontinualno barbotiran konstantnom brzinom kroz rastvor. U testu dugog trajanja reakciona smeša je ozračivana dok aktivnost katalizatora nije postala konstantna (9 h). Nakon testa dugog trajanja, katalizator je ispran sa vodom i ponovo korišćen u sledećem katalitičkom testu sa svežim rastvorom

2-propanola (test cikliranja). Može se zaključiti da su ovakvi fotokatalitički testovi izvedeni u kontinualnom sistemu pri čemu se očekivalo da stabilan katalizator održava konstantnu brzinu proizvodnje vodonika. Svako primetno smanjenje brzine proizvodnje vodonika ukazivalo bi na deaktivaciju katalizatora. Na slici 40 predstavljeni su rezultati testa dugog trajanja i testa cikliranja korišćenjem 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora.

Rezultati testa dugog trajanja otkrili su značajan gubitak aktivnosti katalizatora po dostizanju maksimalne brzine. Nakon dostizanja maksimalne brzine, posle četvrtog sata proizvodnja vodonika se smanjila više od dva puta, ali u narednih pet sati testa, aktivnost katalizatora je pokazala stabilnu proizvodnju vodonika.

Rezultati testa cikliranja pokazali su da je maksimalna brzina proizvodnje vodonika veća u poređenju sa njenom vrednošću na kraju testa dugog trajanja. Dobijeni rezultat nedvosmisleno ukazuje da deaktivacija katalizatora ne može biti jedini razlog za gubitak aktivnosti katalizatora nakon testa dugog trajanja. Uočeni delimični gubitak aktivnosti katalizatora je reverzibilan (označen kao B na slici 40) i može se objasniti adsorpcijom produkata degradacije 2-propanola na aktivnim centrima katalizatora, dakle potiče od uticaja proizvoda dekompozicije alkohola na brzinu proizvodnje vodonika [209]. S druge strane, dobijena razlika u maksimalnoj proizvodnji vodonika između testa dugog trajanja i testa cikliranja (označena kao A na slici 40) pripisuje se deaktivaciji katalizatora, odnosno fotokoroziji.



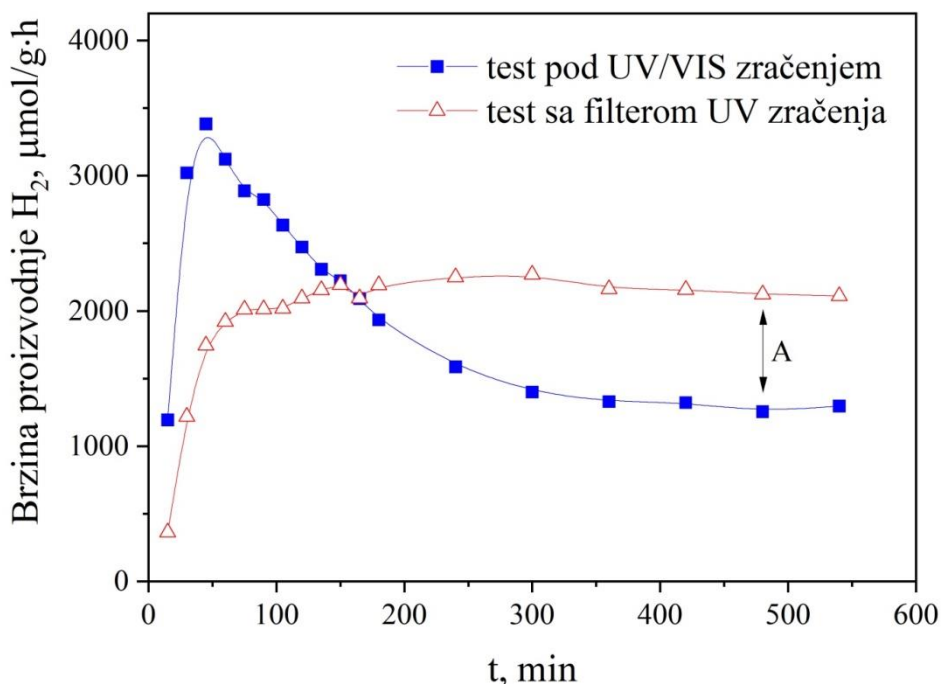
Slika 40. Test dugog trajanja i test cikliranja evaluirani pod UV/VIS zračenjem koristeći svež katalizator, katalizator korišćen u testu dugog trajanja i delimično oksidovani 2%Ni,N-TNT-500-L katalizator.

Da bi se dobile informacije o fotokoroziji i mehanizmu deaktivacije katalizatora, dodatni fotokatalitički testovi izvedeni su koristeći delimično oksidovan 2%Ni,N-TNT-500-L katalizator koji je ostavljen pri atmosferskim uslovima nekoliko nedelja. Rezultati fotokatalitičkih testova ukazuju da ovako delimično oksidovan katalizator pokazuje nižu aktivnost u poređenju sa aktivnošću svežeg katalizatora, što je većim delom posledica oksidacije Ni čestica na površini katalizatora (slika 40). Takođe, primećeno je da se proizvodnja vodonika blago povećava tokom vremena (označeno kao C na slici 40), zbog delimične fotoredukcije nikel(II)-oksida ili nikel(II)-karbonata u elementarni Ni. Rezultati testa dugog trajanja korišćenjem svežeg i delimično oksidovanog katalizatora ukazuju da postoji optimalan odnos Ni/NiO u katalizatoru koji je otporan na dalju fotokoroziju ili fotoredukciju.

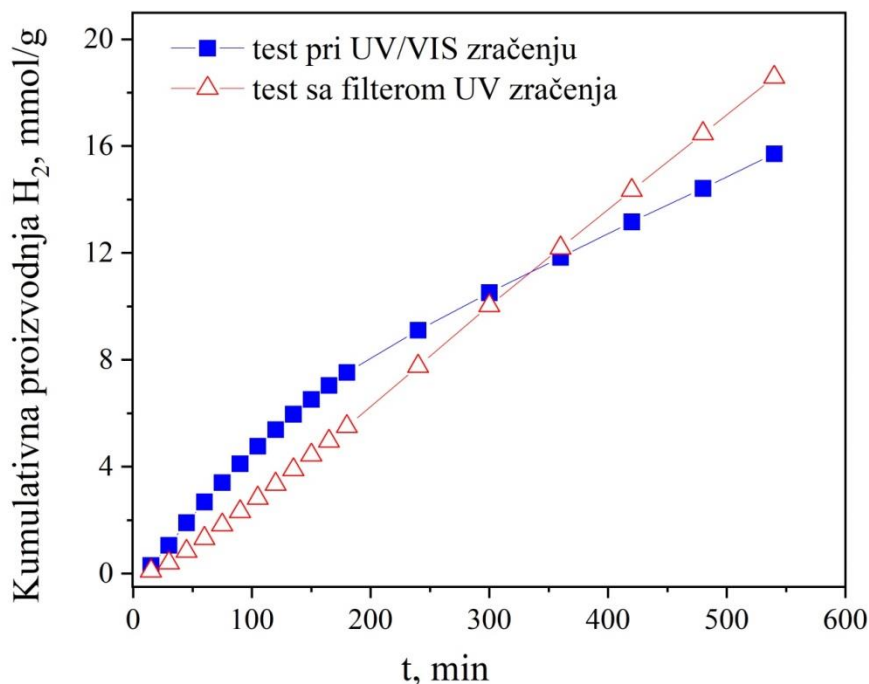
Infracrvena spektroskopija i temperaturno-programirana redukcija korišćene su kako bi se dobilo više informacija o funkcionalnim grupama na površini katalizatora i redoks svojstvima katalizatora. Analizom DRIFTS rezultata (slika 28) uočena su apsorpciona područja u opsegu od $1650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, koja odgovaraju različitim istežućim vibracijama karbonata. S druge strane, profil temperaturno-programirane redukcije (slika 32) pokazuje pik na temperaturi od $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, što odgovara Ni(II) vrstama delimično oksidovanog katalizatora. Ramena pika uočena na $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ identifikovana je samo kod katalizatora nakon katalitičkog testa i može se pripisati formiranju Ni(II) vrsta tokom fotokatalitičkog testa. Ovaj rezultat podržava raniju hipotezu da dodatna oksidacija čestica nikla odnosno fotokorozija nastaje tokom reakcije.

Efekat izlaganja reakcionim uslovima katalizatora 2%Ni,N-TNT-500-L dalje je istražen pomoću XRD analize. Nisu primećene značajne razlike u XRD difraktogramima svežeg i korišćenog katalizatora (slika 21c).

Dodatni dugi test izveden je korišćenjem filtera koji eliminiše 40 % energetski najintenzivnije UV svetlosti (slika 41 i slika 42). Na početku reakcije, 2%Ni,N-TNT-500-L katalizator je pokazao nižu aktivnost u poređenju sa aktivnošću pod UV/VIS zračenjem. Međutim, korišćenjem filtera katalizator je pokazao neočekivanu visoku stabilnost. Eliminacijom UV svetlosti visoke energije sprečava se formiranje šupljina sa visokim oksidacionim potencijalom, smanjujući tako broj reakcija i hemijskih vrsta koje uzrokuju fotokoroziju. Razlika između dve kinetičke krive prikazane na slici 41 (označeno kao A) kvantitativno predstavlja deaktivaciju katalizatora uzrokovanu fotokorozijom.



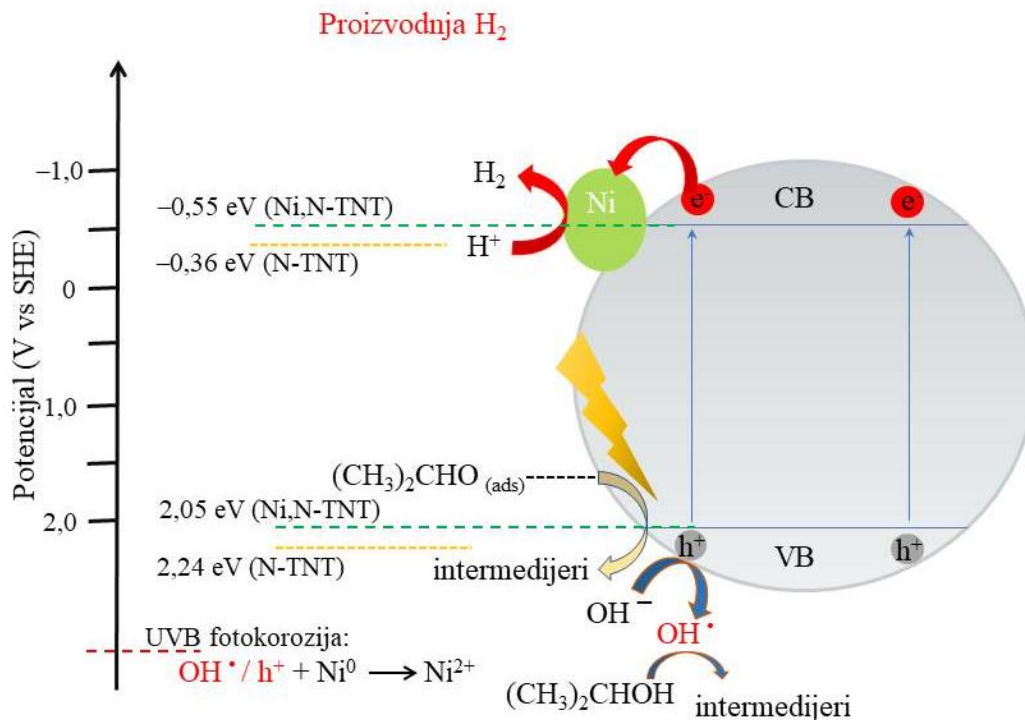
Slika 41. Fotokatalitička proizvodnja vodonika korišćenjem 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora, evaluirana pri UV/VIS zračenju i pri zračenju sa korišćenjem filtera UV zračenja.



Slika 42. Kumulativna proizvodnja vodonika 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora pri UV/VIS zračenju i pri zračenju sa korišćenjem filtera UV zračenja.

4.3.1.2. Mehanizam fotokatalitičke proizvodnje H_2

U anaerobnom okruženju, fotogenerisani e^- migriraju do površine poluprovodnika i do Ni čestica, koje su aktivni centri za proizvodnju vodonika. Fotogenerisana h^+ iz valentnog pojasa dovodi do formiranja hidroksi radikala, koji učestvuju u oksidaciji 2-propanola (slika 43). Takođe, fotogenerisane šupljine su zasićene hemisorbovanim 2-propanolom, formirajući proizvode oksidacije. Apsorpcija UV svetlosti visoke energije rezultuje formiranjem šupljina sa visokim oksidacionim potencijalom, što uzrokuje fotokoroziju [209].



Slika 43. Pojednostavljeni mehanizmi proizvodnje vodonika sa eksperimentalno određenim energetskeim potencijalima N-TNT i Ni,N-TNT katalizatora.

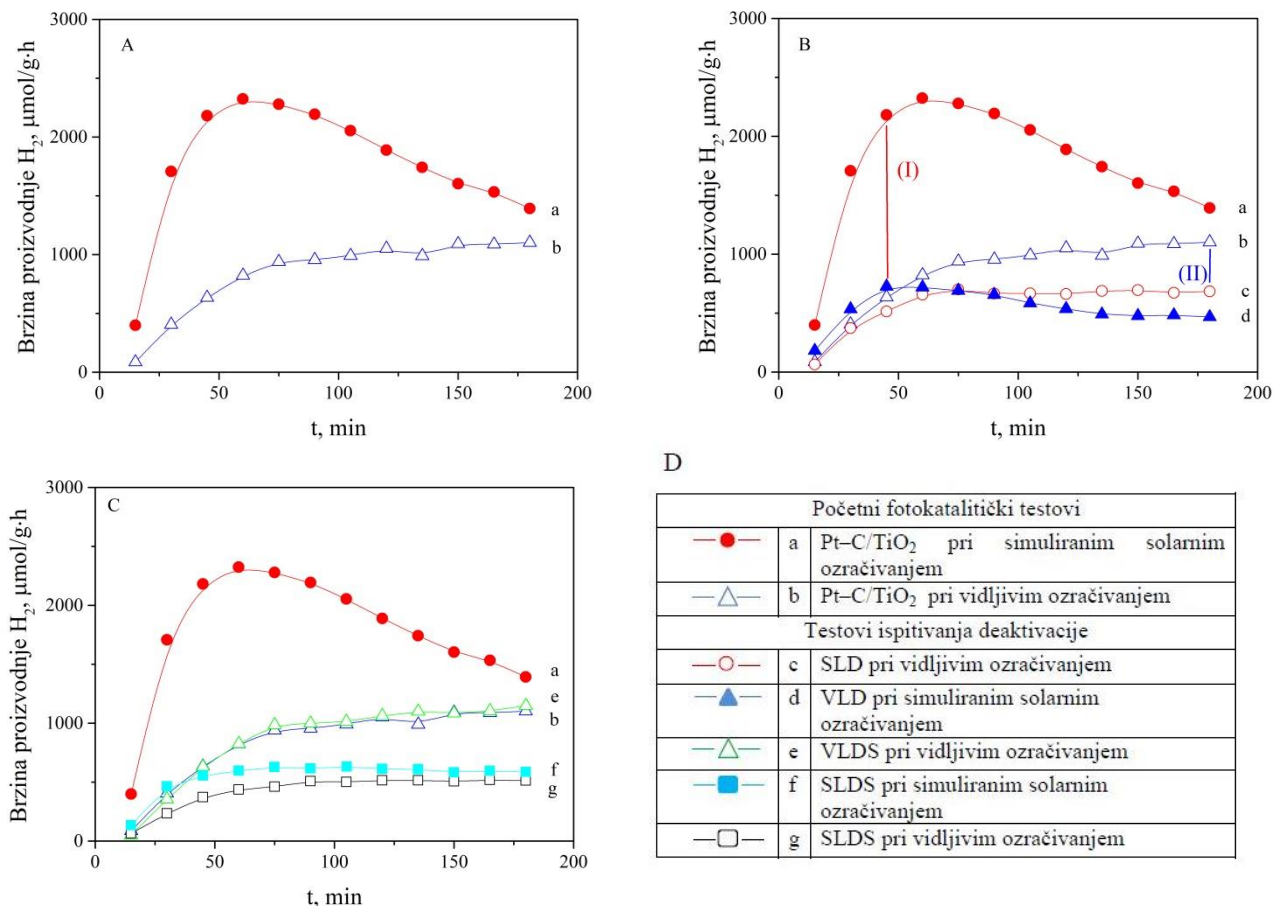
4.3.2. Fotokatalitičko dobijanje vodonika pomoću platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora dopiranih ugljenikom i ispitivanje deaktivacije

Dodavanje ugljenika u strukturu katalizatora je imalo za cilj poboljšanje stabilnosti, aktivnosti i optimizaciju fotokatalitičkih svojstava kompozitnog nanokatalizatora. Ugljenik doprinosi smanjenju rekombinacije elektrona i šupljina, čime se omogućava efikasniji transfer naelektrisanja unutar katalizatora. Takođe, prisutnost ugljenika poboljšava apsorpciju svetlosti, povećava specifičnu površinu katalizatora i omogućava bolju distribuciju Pt nanočestica na TiO_2 . Ovako sintetisani Pt-C/ TiO_2 kompozitni nanokatalizator je omogućio detaljno ispitivanje mehanizama transfera nosilaca naelektrisanja tokom procesa fotokatalitičkog razlaganja vode.

Aktivnost Pt-C/ TiO_2 katalizatora u fotokatalitičkoj proizvodnji vodonika ispitivana je pod simuliranim solarnim i vidljivim zračenjem, koristeći 2-propanol kao žrtveni agens. Preliminarni test, izveden u odsustvu fotokatalizatora, nije pokazao značajnu proizvodnju vodonika, što ukazuje da je proizvodnja vodonika pokrenuta fotokatalitičkom reakcijom.

Krive brzina proizvodnje vodonika pomoću Pt-C/ TiO_2 katalizatora tokom vremena ukazuju na jasnu razliku u proizvodnji vodonika među testovima u kojima su korišćeni različiti uslovi zračenja (simulirano solarno i vidljivo zračenje slika 44A). Prvo, katalizator je pokazao značajno višu fotoaktivnost u proizvodnji H_2 pod simuliranim solarnim ozračivanjem u poređenju sa fotoaktivnošću pod vidljivim ozračivanjem (2300 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ kriva a, i 1100 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ – kriva b, slika 44A). Drugo, katalizator tokom ozračivanja simuliranom solarnom svetlošću, nakon dostizanja maksimalne aktivnosti u prvom satu (vreme potrebno za dostizanje stacionarnog stanja i popunjavanje mrtve zapremine reaktora), brzina proizvodnje H_2 je počela polako da opada, dostigavši vrednost od ~ 1400 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ nakon 3 sata. Pod ozračivanjem vidljivom svetlošću, primećena je manja, ali stabilna proizvodnja H_2 .

Različiti faktori mogu biti odgovorni za uočene razlike u aktivnosti i stabilnosti usled ozračivanja simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću. Prvo, pri simuliranom solarnom ozračivanju, katalizator apsorbuje fotone i iz UV i iz vidljivog dela spektra, što rezultira većim prinosom fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja. Drugo, UV-fotogenerisani elektroni imaju veće energije i sposobni su da promovišu više fotokatalitičkih reakcija. Uočene razlike u aktivnosti i stabilnosti mogu se dalje povezati sa karakterizacijom površine katalizatora. Prema XPS rezultatima, ukupan broj slobodnih površinskih defekata (kiseoničnih vakancija) veći je kod katalizatora nakon simuliranog solarnog ozračivanja nego kod katalizatora nakon vidljivog ozračivanja. To znači da tokom i nakon ozračivanja simuliranom solarnom svetlošću, katalizator i dalje sadrži defekte na površini, dok tokom i nakon ozračivanja vidljivom svetlošću defekti na površini su zasićeni odnosno nestaju. Odlučujuća uloga površinskih i unutrašnjih defekata u promociji fotokatalitičke efikasnosti je i dalje otvoreno pitanje. Iako ranije studije ukazuju na negativnu ulogu kiseoničnih vakancija [282], nedavne eksperimentalne i teorijske studije sugerišu da kiseonične vakancije na površini mogu poboljšati aktivnost katalizatora i unaprediti kinetiku fotokatalitičke reakcije kroz poboljšanje mobilnosti i provodljivosti nosilaca naelektrisanja, optimizovanja karakteristika površine i regulisanje pozicije ivice provodne zone [76, 283, 284, 285, 286, 287].



Slika 44. Brzine proizvodnje vodonika ozračivanjem simuliranom solarnom (zatvoreni simboli) i vidljivom (otvoreni simboli) svetlošću:

A) sa svežim katalizatorima i svežim rastvorima;

B) sa deaktiviranim katalizatorom koristeći sveže rastvore, (I) – deaktivacija pod vidljivim ozračivanjem, (II) – deaktivacija pod simuliranim solarnim ozračivanjem;

C) sa svežim katalizatorom koristeći deaktivirane rastvore. SLD katalizator se odnosi na katalizator deaktiviran pod simuliranim solarnim ozračivanjem, VLD katalizator se odnosi na katalizator deaktiviran ozračivanjem vidljivom svetlošću, SLDS se odnosi na rastvor deaktiviran tokom katalitičkog testa pri simuliranom solarnom ozračivanjem, dok se VLDS odnosi na rastvor deaktiviran tokom katalitičkog testa ozračivanjem vidljivom svetlošću;

D) oznake krive fotokatalitičke proizvodnje vodonika tokom početnih testova i ispitivanja deaktivacije.

Još jedna značajna razlika među ispitivanim katalizatorima leži u njihovoj različitoj fotokatalitičkoj stabilnosti. Dok je ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću katalizator izgubio svoju aktivnost, stabilnost katalizatora je održana tokom ozračivanja vidljivom svetlošću. Glavni uzrok deaktivacije katalizatora pod simuliranom solarnom svetlošću može biti povezan sa promenom svojstava katalizatora tokom ozračivanja ili sa formiranjem intermedijera tokom oksidacije alkohola. Uočeni gubitak aktivnosti znatno se razlikuje od prethodnih literaturnih podataka koristeći slične uslove redukcije, gde je Pt-dopirani TiO_2 katalizator pokazao relativno stabilne brzine proizvodnje vodonika. Kako je naznačeno u studiji Haselmana i Edera (engl. *Haselmann, Eder*) [282], postoje velike varijacije u izveštajima iz literature; u većini radova aktivnosti se određuju od prethodno deaktiviranih katalizatora, koji su već bili podvrgnuti termičkom tretmanu ili redukcionim uslovima i koji iako pokazuju stabilne brzine proizvodnje vodonika, dobijene brzine su nižih vrednosti od stvarnih brzina, čime se potcenjuje stvarna, očekivana aktivnost TiO_2 . Iako su u ovoj disertaciji katalizatori, takođe bili podvrgnuti surovim termičkim uslovima, katalizatori imaju relativno visoku aktivnost, ali i dalje podležu deaktivaciji tokom ozračivanja. Već je odranije poznato da iako deaktivacija katalizatora može da potiče od strukturnih promena, ona takođe zavisi od mnogih kinetičkih i termodinamičkih parametara ili ograničavajućih procesa koje treba razmotriti kako bi se stekao uvid u mehanizam deaktivacije. Stoga je sprovedena dodatna serija eksperimenata kako bi se dalje istražili razlozi deaktivacije Pt-C/ TiO_2 katalizatora.

Pretpostavljeno je da deaktivacija može da potiče od nastalih proizvoda tokom reakcije i od deaktivacije samog katalizatora. Tako da je prva grupa testova izvedena koristeći sveže rastvore a upotrebljene/deaktivirane katalizatore (SLD, VLD katalizatori). Dok je druga grupa testova sprovedena u deaktiviranim rastvorima (rastvor iz prethodnog katalitičkog testa) koristeći svež katalizator (slika 44C). Ovi rastvori (SLDS i VLDS) dobijeni su nakon 180 min ozračivanja simuliranom solarnom ili vidljivom svetlošću. Ovaj pristup je smatran prikladnijim od identifikacije i dodavanja pojedinačnih proizvoda nastalih tokom oksidacije 2-propanola. Slika 44B upoređuje brzine proizvodnje vodonika svežeg Pt-C/ TiO_2 katalizatora ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću (kriva a) i ozračivanjem vidljivom svetlošću (kriva b), brzine proizvodnje vodonika: VLD katalizatora ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću (kriva d, zatvoreni simboli) i SLD katalizatora pod ozračivanjem vidljivom svetlošću (kriva c, otvoreni simboli). Važno je istaći da je katalizator deaktiviran pod simuliranom solarnom svetlošću testiran pod vidljivom svetlošću u sledećem ciklusu, dok je katalizator koji je prethodno deaktiviran pod vidljivom svetlošću testiran pod simuliranom solarnom svetlošću u sledećem ciklusu. Ovako je smanjen broj testova pošto je bilo realno za očekivati da će aktivnost u sledećem ciklusu biti jednaka aktivnosti na kraju prvog ciklusa vršenih pod identičnim eksperimentalnim uslovima. Unakrsni testovi su nam pružali mnogo više informacija o proizvodima i deaktivaciji/reaktivaciji katalizatora. Razlika između maksimuma krive (a) i maksimuma krive (d) kvalitativno predstavlja deaktivaciju katalizatora pod vidljivom svetlošću. Ukoliko nije došlo do deaktivacije katalizatora, katalizator bi trebalo da pokazuje istu aktivnost pod simuliranom solarnom svetlošću u sledećem ciklusu kao svež katalizator (takođe testiran ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću).

VLD katalizator pod simuliranom solarnom svetlošću pokazuje značajno nižu aktivnost proizvodnje vodonika u poređenju sa svežim katalizatorom (krive a prema d na slici 44B). Zanimljivo je da ozračivanje simuliranom solarnom svetlošću ne samo da je dovelo do niže brzine proizvodnje H_2 već i do dodatne deaktivacije VLD katalizatora tokom reakcije, koji je prethodno, pod vidljivom svetlošću, pokazivao stabilnu proizvodnju vodonika. Nakon dostizanja maksimalne brzine proizvodnje H_2 od $\sim 730 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ (kriva d na slici 44B), aktivnost proizvodnje opada na relativno stabilnu vrednost od $\sim 470 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$, što je 60 % od maksimalnog nivoa. Iako je obrazac brzine proizvodnje vodonika koji upućuje na isti izvor deaktivacije pri simuliranom solarnom ozračivanju, isti u poređenju sa testom koristeći svež katalizator, infleksiona tačka vremena deaktivacije bila je niža u slučaju VLD katalizatora.

S druge strane, razlika između maksimuma krive (b) i krive (c) kvalitativno predstavlja deaktivaciju katalizatora pod simuliranom solarnom svetlošću. Ukoliko nije došlo do deaktivacije

katalizatora, katalizator bi trebalo da pokazuje istu aktivnost pod vidljivom svetlošću u sledećem ciklusu kao svež katalizator (takođe testiran ozračivanjem vidljivom svetlošću). Rezultati pokazuju da nema velike razlike u aktivnosti između svežeg Pt–C/TiO₂ katalizatora pod ozračivanjem vidljivom svetlošću i SLD katalizatora pod ozračivanjem vidljivom svetlošću (krive b prema c na slici 44B), i katalizator je pokazivao stabilnu proizvodnju vodonika tokom ozračivanja. Iz ovih rezultata može se zaključiti da je deaktivacija izazvana upotrebom vidljive svetlosti imala veći efekat na katalizator.

Radi dobijanja dodatnih informacija o uzrocima deaktivacije analizirani su rezultati karakterizacije pri čemu su XPS rezultati pružili najviše potrebnih podataka. Prema XPS rezultatima, titanijum u svežem katalizatoru je uglavnom u Ti²⁺ (50,5 at. %) oksidacionom stanju, dok su Ti³⁺ (22,6 at. %) i Ti⁴⁺ (26,9 at. %) faze u manjini. SLD uzorak sadrži titanijum uglavnom u Ti⁴⁺ (49,3 at. %) oksidacionom stanju sa manjim udelom Ti²⁺ (26,1 at. %) i Ti³⁺ (24,6 at. %), dok VLD katalizator sadrži titanijum samo u Ti⁴⁺ (100 at. %) oksidacionom stanju. Dobijeni rezultati ukazuju da ozračivanje simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću uzrokuju oksidaciju titanijuma. Dok je ozračivanje vidljivom svetlošću dovelo do potpune oksidacije Ti vrsta, ozračivanje simuliranom solarnom svetlošću dovelo je samo do delimične oksidacije, kvantitativno gledano oksidacija Ti²⁺ u Ti⁴⁺. Ovo dalje ukazuje da SLD katalizator i dalje sadrži ili površinske ili unutrašnje defekte što doprinosi višoj aktivnosti, stoga se zaključuje da je prisustvo zračenja više energije neophodno za očuvanje površinskih defekata i posledično aktivnosti i stabilnosti katalizatora. Elektroni iz šupljina dalje migriraju do Pt nanočestica, dok se istovremeno vakancije popunjavaju elektronima i kiseonikom iz alkohola koji se adsorbuje na površini katalizatora. Ovo vodi ka boljem razdvajanju nosilaca naelektrisanja i produženom životnom veku fotogenerisanih elektrona [122], što rezultira poboljšanom fotokatalitičkom proizvodnjom vodonika.

Deaktivacija VLD katalizatora tokom ozračivanja simuliranom solarnom svetlošću takođe može biti posledica adsorpcije proizvoda ili intermedijera na površini, formiranih tokom ozračivanja, koji inhibiraju apsorpciju fotona i takođe ometaju difuziju molekula reaktanata na aktivna mesta. Na osnovu dobijenih rezultata fotokatalitičkih testova, može se sugerisati da ozračivanje simuliranom solarnom svetlošću može dovesti ili do formiranja različitih tipova intermedijera ili veće količine intermedijera, dovoljno da blokira većinu aktivnih centara, što utiče na brzinu reakcije [288].

Stoga je druga grupa testova izvedena na svežim katalizatorima sa deaktiviranim vodenim rastvorima 2-propanola, dobijenim nakon 180 minuta katalitičkih reakcija ozračivanjem simuliranom solarnom odnosno vidljivom svetlošću (slika 44C). Rezultati su pokazali da VLDS rastvor nije uticao na efikasnost proizvodnje H₂ dalje testirane pod vidljivom svetlošću (krive b prema e na slici 44C). Ovo implicira da proizvodi ili intermedijari formirani ozračivanjem vidljivom svetlošću ne smanjuju aktivnost proizvodnje H₂ i nemaju negativan efekat na aktivnost proizvodnje H₂ [249]. Pošto nema promene u aktivnosti koja je približno konstantna tokom vremena, deaktivacija koja se desila u skladu sa prethodnim rezultatima vremenski se desila u prvih 40 min.

S druge strane, SLDS rastvor je smanjio efikasnost proizvodnje H₂ pri oba ozračivanja, i pod simuliranom solarnom (krive a prema f na slici 44C) i pod vidljivom svetlošću (krive a prema g na slici 44C). Ovo implicira da ozračivanje simuliranom solarnom svetlošću dovodi do formiranja intermedijera koji mogu dalje ograničiti aktivnost proizvodnje H₂ bez obzira na korišćeni tip ozračivanja, tj. brzine formiranja intermedijera su veće od njihovih brzine razgradnje, što dovodi do njihovog akumuliranja i usporavanja brzine proizvodnje H₂ [249].

GC analiza reakcione smeše na kraju reakcije korišćena je u svrhu dobijanja informacija o razlikama dobijenih rastvora. Gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC-MS) korišćena je za identifikaciju hemijskih jedinjenja formiranih tokom fotokatalitičkih testova. Tabela 13 prikazuje GC kvantitativnu analizu deaktiviranih rastvora ozračivanjem simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću. Rezultati pokazuju da oba deaktivirana rastvora, test pod simuliranom solarnom svetlošću (SLDS) i test pod vidljivom svetlošću (VLDS), sadrže sledeća jedinjenja: 2-propanol, aceton i propionsku kiselinu. Prisustvo jedinjenja 2,3-dimetil-2,3-butanediol (pinakol) potvrđeno je

samo u SLDS rastvoru. Pored toga, selektivnost detektovanih oksidacionih proizvoda razlikuje se u SLDS i VLDS rastvorima. SLDS sadrži nižu koncentraciju acetona i višu koncentraciju propionske kiseline u odnosu na VLDS rastvor [249]. Potpuna oksidacija do kiseline je izraženija u SLDS, što se vidi po većem sadržaju propionske kiseline. Prisustvo propionske kiseline može biti uzrok za manju proizvodnju vodonika u SLDS kod oba tipa ozračivanja, simuliranom solarnom (slika 44C kriva a prema f) i vidljivom svetlošću (slika 44C kriva b prema g). Niža koncentracija acetona i konsekvntno viša koncentracija propionske kiseline u SLDS rastvoru ukazuje na veću oksidacionu sposobnost katalizatora ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću. Tokom oksidacije 2-propanola na površini fotokatalizatora, dolazi do formiranja alkoksidnih radikala. Ovi radikali, u uslovima povećane koncentracije i dostupnosti, mogu se međusobno povezati, što dovodi do nastanka pinakola kao proizvoda dimerizacije. Formirani radikali mogu takođe reagovati sa molekulima 2-propanola prisutnim u reakcionoj smeši što može rezultirati stvaranjem pinakola kao sekundarnog proizvoda. Simulirana solarna svetlost omogućava brže odvajanje H iz alkohola, čime se povećava koncentracija radikala. Ovo pogoduje reakciji dimerizacije koja vodi ka formiranju pinakola. U SLDS rastvoru zapažena je viša oksidaciona sposobnost katalizatora, što dovodi do izraženijih radikalskih reakcija u poređenju sa VLDS rastvorom.

Tabela 13. GC analiza deaktiviranih rastvora ozračivanjem simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću (SLDS i VLDS) SLDS: Deaktivirani rastvor ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću, VLDS: Deaktivirani rastvor ozračivanjem vidljivom svetlošću

	Aceton (mmol/L)	Propionska kiselina (mmol/L)	Pinakol (mmol/L)
SLDS	6,1	0,087	0,42
VLDS	13,7	0,075	n.d. ^a

^an.d. nije detektovan

4.3.2.1. Mehanizam proizvodnje H₂ i ispitivanja deaktivacije katalizatora

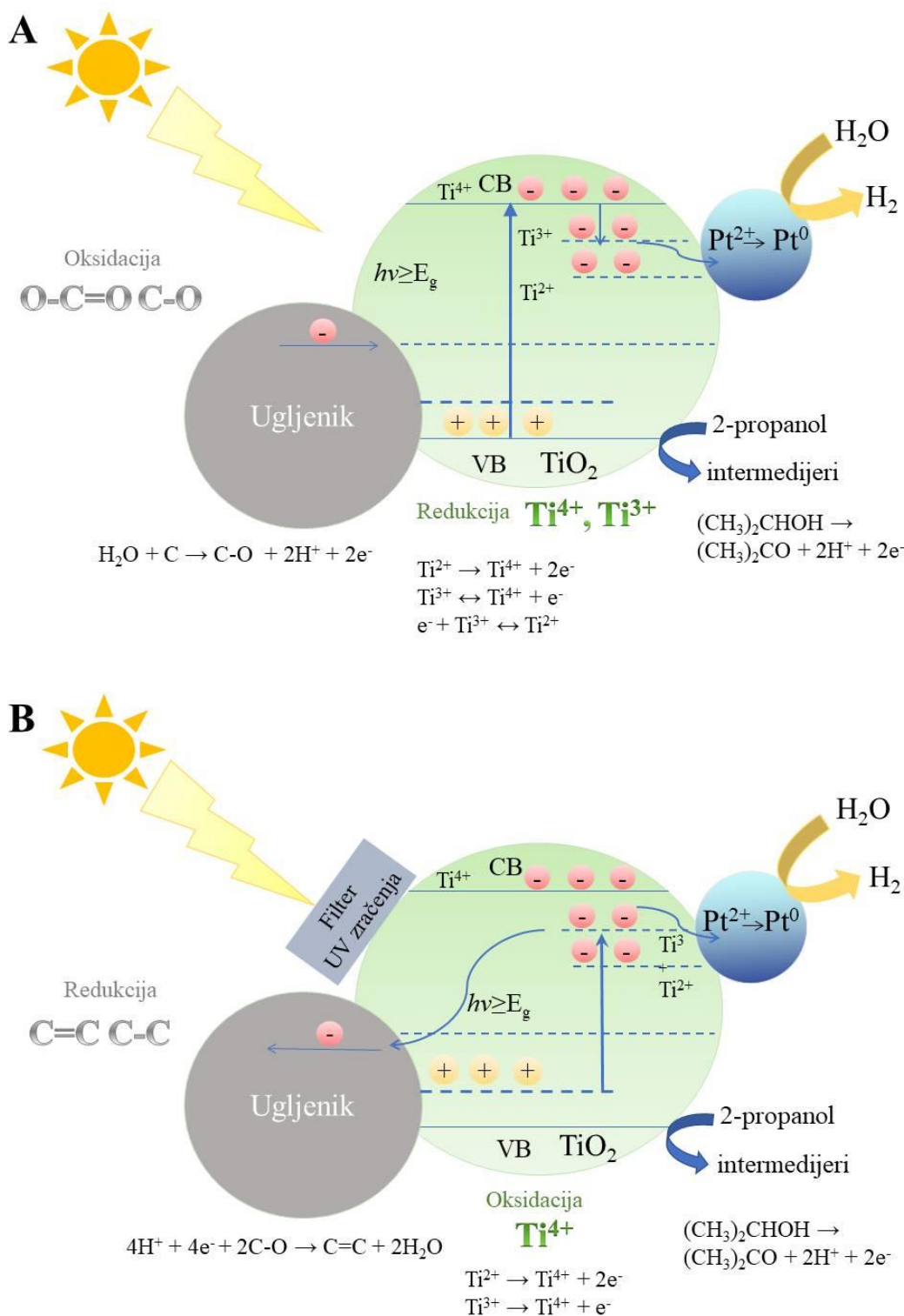
Mehanizam prenosa naelektrisanja i fotokatalitičke proizvodnje H₂ pod simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću prikazan je na slici 45A. Generalno, apsorpcija svetlosti dovodi do prenosa elektrona iz valentne zone u provodnu zonu, dok šupljine ostaju u valentnoj zoni poluprovodnika. Fotogenerisani elektroni iz CB poluprovodnika mogu se dalje preneti na metalne ko-katalizatore i koristiti za proizvodnju H₂, dok se fotogenerisane šupljine mogu iskoristiti za oksidaciju adsorbovanog žrtvenog agensa.

Na osnovu XPS analize svežeg Pt–C/TiO₂ katalizatora i katalizatora deaktiviranih pod simuliranim solarnim i vidljivim ozračivanjem, predložen je mehanizam prenosa fotogenerisanih e⁻/h⁺ i fotokatalitičke proizvodnje H₂. Ozračivanje simulirane solarne i vidljive svetlosti izaziva promene u oksidacionim stanjima C, Ti i Pt, što dovodi do različitih pravaca prenosa nosioca naelektrisanja u početnoj fazi ozračivanja i ukazuje na različite mehanizme deaktivacije katalizatora. Slika 45A prikazuje mehanizam prenosa naelektrisanja pod simuliranim solarnim zračenjem (koji vodi do SLD katalizatora) i vidljivim zračenjem (koji vodi do VLD katalizatora).

XPS analiza ukazuje na prisustvo redukovanih stanja titanijuma (Ti³⁺/Ti²⁺), kao i stanja kiseoničnih vakancije u svežem katalizatoru [249]. Apсорpcija sunčeve svetlosti (slika 45A) dovodi do prenosa elektrona iz VB TiO₂ u elektronska međustanja Ti²⁺ i Ti³⁺, i dalje u CB TiO₂. Elektroni sa visokom energijom, generisani u CB TiO₂, mogu se prebaciti u međustanja Ti²⁺ i Ti³⁺. Elektroni zarobljeni u Ti²⁺ i Ti³⁺ mogu se dalje preneti na Pt²⁺, što dovodi do formiranja metalnog Pt⁰ kroz susedne atome kiseonika i vakancije (V–Ti²⁺–O–Pt²⁺ do O–Ti⁴⁺–O–Pt⁰) [249]. Kada se uspostavi ravnoteža naelektrisanja između Ti⁴⁺/Ti³⁺/Ti²⁺ i Pt²⁺/Pt⁰, elektroni sa Pt učestvuju u reakciji proizvodnje vodonika. Šupljine zadržane u VB oksiduju 2-propanol adsorbovan na površini katalizatora. Šupljine u VB takođe mogu reagovati sa ugljeničnim vrstama, što dovodi do formiranja dodatnih O=C–O i C–O vrsta na površini katalizatora [249].

Slika 45B prikazuje mehanizam prenosa nosioca naelektrisanja pod vidljivim zračenjem, koje vodi do prenosa elektrona u međustanja Ti^{2+} i Ti^{3+} . Fotogenerisani elektroni mogu se dalje preneti na Pt, što dovodi do fotoredukcije Pt^{2+} vrsta u elementarni Pt. Elektroni na Pt učestvuju u reakciji proizvodnje vodonika. Prisustvo ugljenika izaziva promene u energetskom procepu stvaranjem međustanja iznad vrha valentne zone. Šupljine, fotogenerisane pri ozračivanju vidljivom svetlošću, zarobljavaju se u ovim međustanjima. Šupljine u međustanjima, nastale pod vidljivim ozračivanjem, manje su reaktivne od onih generisanih pod simuliranim solarnim ozračivanjem, što rezultira boljim redukcionim svojstvima i većim udelom redukovanih ugljeničnih vrsta [289]. Fotogenerisani elektroni takođe mogu reagovati sa ugljeničnim vrstama, dovodeći do formiranja dodatnih C=C i C-C vrsta na površini katalizatora [249].

Fotogenerisane šupljine oksiduju 2-propanol adsorbovan na površini katalizatora do intermedijera. Šupljine takođe mogu reagovati sa Ti^{2+}/Ti^{3+} vrstama, što dovodi do potpune oksidacije u Ti^{4+} , rezultirajući gubitkom površinskih vakancija i dominacijom defekata u zapremini. Defekti deluje kao centri za rekombinaciju, što smanjuje iskorišćenje generisanih elektrona i smanjuje brzinu proizvodnje H_2 pod vidljivim ozračivanjem.



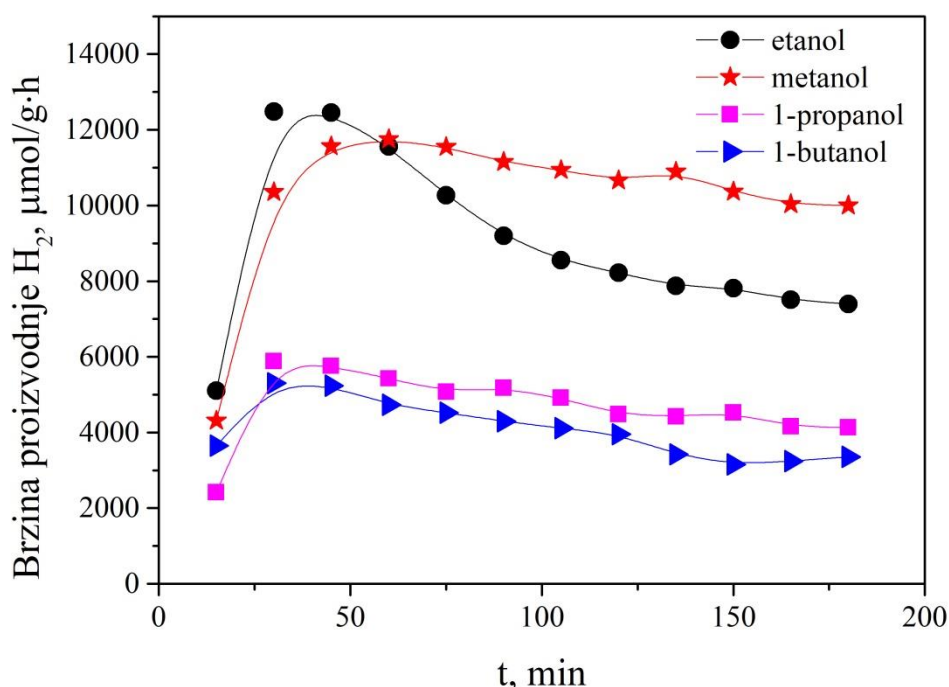
Slika 45. Mehanizam prenosa nosilaca naelektrisanja, i reakcije proizvodnje H_2 ozračivanjem A – simuliranom solarnom i B – vidljivom svetlošću Pt-C/ TiO_2 katalizatora.

4.3.3. Uticaj alkohola na fotokatalitičko dobijanje vodonika pomoću platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom

Uticaj alkohola na aktivnost fotokatalitičke proizvodnje vodonika platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom ispitivana je pod UV/VIS zračenjem. Ispitivan je uticaj strukture alkohola kao žrtvenih agenasa na mehanizam fotokatalitičkog razlaganja vode, uključujući dužinu

(metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol), i razgranatost (1-butanol, 2-butanol, terc-butanol) ugljovodoničnog lanca. Molekuli alkohola su odabrani kako bi se ilustrovalo kako broj i dužina alkil grupa vezanih za α -ugljenik alkoksidne grupe utiču na brzinu fotokatalitičke proizvodnje vodonika.

Preliminarni test, izveden u odsustvu fotokatalizatora, nije pokazao primetnu proizvodnju vodonika, što ukazuje da je glavna proizvodnja vodonika vođena fotokatalitičkom reakcijom. Rezultat fotokatalitičkog testa izveden bez dodatka žrtvenog agensa pokazao je neznatnu proizvodnju H_2 (0,2 mmol/g·h) što ukazuje da žrtveni agensi kao hvatači šupljina određuju brzinu fotokatalitičke proizvodnje vodonika za ispitivani katalizator. Uticaj dužine ugljovodoničnog lanca alkohola na fotokatalitičku aktivnost korišćenjem Pt,N-TNT-500 katalizatora prikazan je na slici 46. Ostvarene su sledeće maksimalne brzine proizvodnje vodonika: etanol > metanol > 1-propanol > 1-butanol sa vrednostima od 12,5 mmol/g·h, 11,6 mmol/g·h, 5,9 mmol/g·h i 5,3 mmol/g·h (tabela 14). Bez obzira na malu razliku u maksimalnoj brzini proizvodnje vodonika između testova sa etanolom i metanolom, evidentno je da brzina proizvodnje vodonika korišćenjem metanola opada sporije u poređenju sa opadanjem brzine proizvodnje vodonika korišćenjem etanola. Rezultati ukazuju da se sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca smanjuje proizvodnja H_2 , što se može povezati sa lakoćom stvaranja alkoksidnog radikala koji učestvuje u oksidacionim reakcijama.

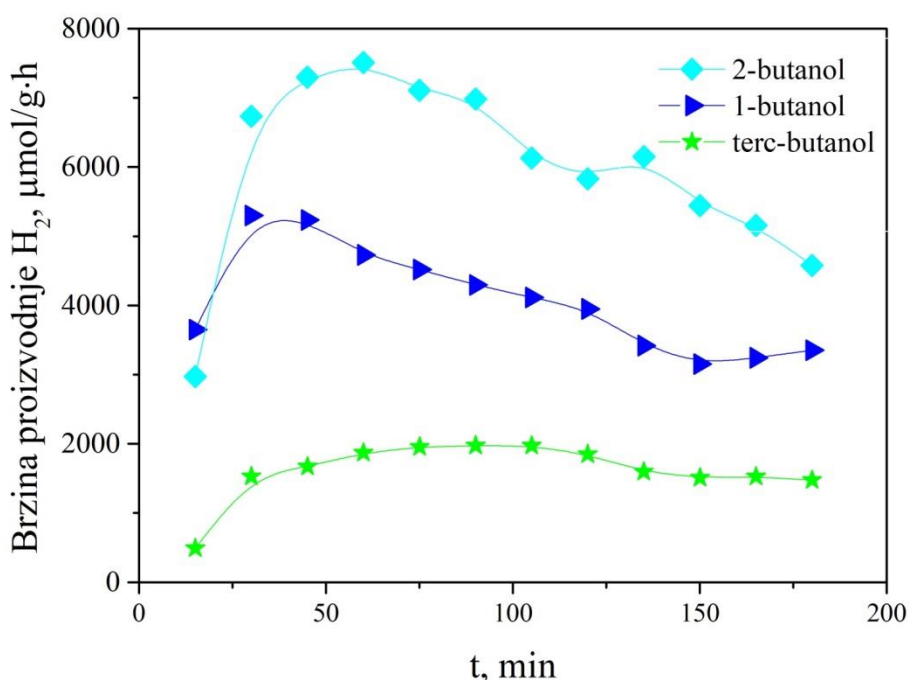


Slika 46. Efekat dužine ugljovodoničnog lanca alkohola na brzinu proizvodnje H_2 korišćenjem Pt,N-TNT-500 katalizatora.

Kako je objašnjeno u rezultatima TPD merenja, stabilnost alkoksida zavisi od broja alkil grupa, pri čemu sa povećanjem broja račvanja povećava se i stabilnost alkoksida. Odstupanje kod etanola se može pojasniti TPD rezultatima (slika 35) gde je temperatura desorpcije molekuskog etanola veća od temperature desorpcije metanola, što ukazuje da etanol formira jače interakcije sa katalizatorom. Moguće je da postoji mnogo jača interakcija β -C sa površinom u tom slučaju, i da, pored α -H eliminacije i rezultirajuće hidridne reakcije na β -C, može doći i do direktnog odvajanja β -H na površini i da zavisi od reakcije adsorpcije. Prema TPD rezultatima razlaganjem etanola stvara se veći broj proizvoda dehidrogenovanja, dehidratacije, dekarbonilacije poput etana, etena, etanala, dietiletar u odnosu na proizvode razlaganja metanola. Brzine proizvodnje vodonika tokom fotokatalitičkog testa sa etanolom znatno opada nakon 60 minuta reakcije, zbog toga što veća količina proizvoda reakcije blokira aktivna mesta. Kod metanola, postoji manji broj proizvoda i oni

se desorbuju na nižim temperaturama, čime ostavljaju reaktivna mesta dostupnim za sledeći korak reakcije.

Uticaj strukturnih izomera butanola, tj. razgranatosti ugljovodoničnog lanca na fotokatalitičku aktivnost korišćenjem Pt,N-TNT-500 katalizatora prikazan je na slici 47. Ostvarene su sledeće maksimalne brzine proizvodnje vodonika: 2-butanol > 1-butanol > terc-butanol sa vrednostima od 7,5 mmol/g·h, 5,9 mmol/g·h i 2,0 mmol/g·h (tabela 14). Na osnovu merenih fotokatalitičkih aktivnosti, sekundarni alkohol, 2-butanol pokazuje najveću efikasnost u proizvodnji H₂ u poređenju sa ostalim izomerima. Fotokatalitički test sa terc-butanolom pokazuje najnižu aktivnost u proizvodnji H₂. Kako je već ranije opisano da foto-oksidacija primarnih i sekundarnih alkohola se odvija putem odvajanja α -H, ispitivanje tercijarnog alkohola kao što je terc-butanol je mehanistički interesantno, jer konvencionalni put odvajanjem α -H nije izvodljiv, stoga je bilo i za očekivati da će terc-butanol imati najmanju katalitičku aktivnost.

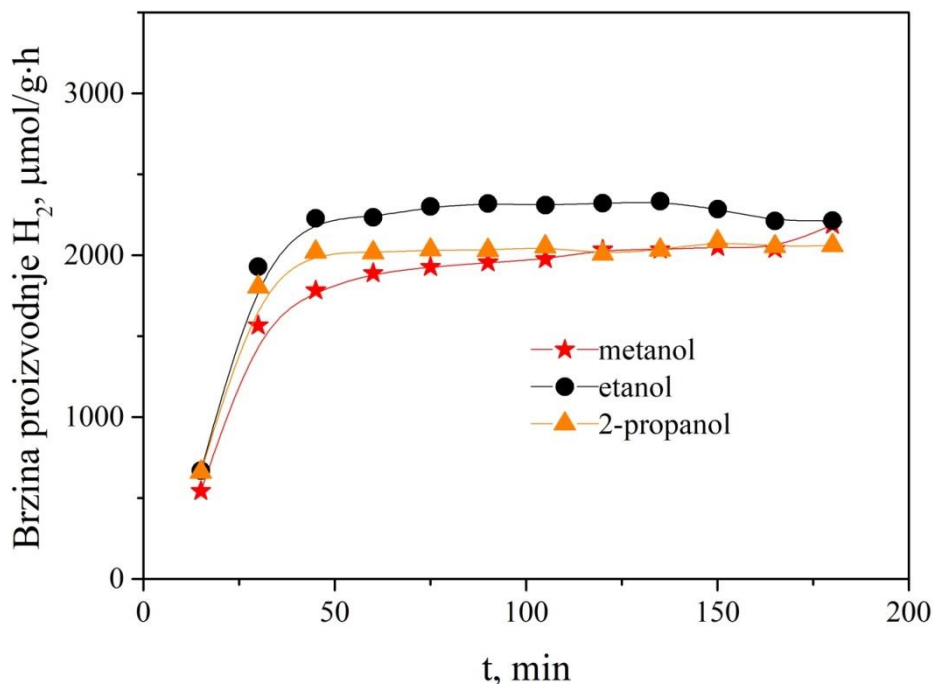


Slika 47. Efekat strukturnih izomera butanola na brzinu proizvodnje H₂ korišćenjem Pt, N-TNT-500 katalizatora.

Dodatno prema TPD rezultatima temperatura desorpcije terc-butanola je najniža među izomerima butanola i zbog razgranatosti molekula terc-butanola on ne formira jake interakcije sa katalizatorom, stoga je pokazao najmanju brzinu proizvodnje vodonika. Kako je već opisano u delu sa TPD rezultatima, tercijarni alkoksid je najstabilniji i imaju najnižu energiju dekompozicije, i reakcija dehidratacije terc-butanola do 2-metilpropena se odvija putem E2 eliminacije vode umesto oksidacione reakcije koja je izvor elektrona, dok se dehidrogenovanje terc-butanola do acetona odvija raskidanjem C-C veze, pri čemu nastaju metil radikal i vodonik [270]. U slučaju 2-butanola formira se stabilan sekundarni alkoksid sa jačim interakcijama sa katalizatorom u odnosu na terc-butanol, što je izuzetno bitno u prvom koraku adsorpcije alkohola i transfera elektrona. Temperatura desorpcije 2-butanola je niža u odnosu na temperaturu desorpcije 1-butanola, što čini reaktivna mesta više dostupna, a time i efikasniju reakciju fotokatalitičke proizvodnje H₂.

Ispitan je uticaj temperature redukcije platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom na brzinu proizvodnje vodonika. Fotokatalitička aktivnost Pt,N-TNT-300 katalizatora u proizvodnji vodonika (slika 48) ispitivana je pod UV/VIS zračenjem, koristeći metanol, etanol i 2-propanol kao žrtvene agense. Ostvarene su sledeće maksimalne brzine proizvodnje vodonika: etanol > metanol > 2-propanol sa vrednostima od 2230 μmol/g·h, 2015 μmol/g·h i 1890 μmol/g·h.

Uticaj alkohola na fotokatalitičku aktivnost Pt,N-TNT-300 katalizatora u H₂ proizvodnji ima isti trend kao i kod Pt,N-TNT-500 katalizatora. Fotokatalitička aktivnost Pt,N-TNT-300 katalizatora pokazuje maksimalne brzine H₂ proizvodnje koje su pet puta manje od brzine proizvodnje vodonika Pt,N-TNT-500 katalizatora. Ovako velika razlika u aktivnosti pripisana je postojanju kristalne faze anatas kao dominantne kod Pt,N-TNT-500 katalizatora koja je potvrđena XRD analizom (slika 21d), što govori o uticaju kristalne strukture fotokatalizatora u proizvodnji H₂. Kao što je ranije uočeno, prisustvo anatas faze nikel-titanatnih katalizatora povećava fotokatalitičku aktivnost u proizvodnji H₂ (kada se porede 2%Ni-TNT-500-H - bez anatas faze sa 2%Ni-TNT-500-L/2% Ni-TNT-500-M - sa anatas fazom) [209].



Slika 48. Uticaj alkohola na brzinu proizvodnje H₂ korišćenjem Pt,N-TNT-300 katalizatora.

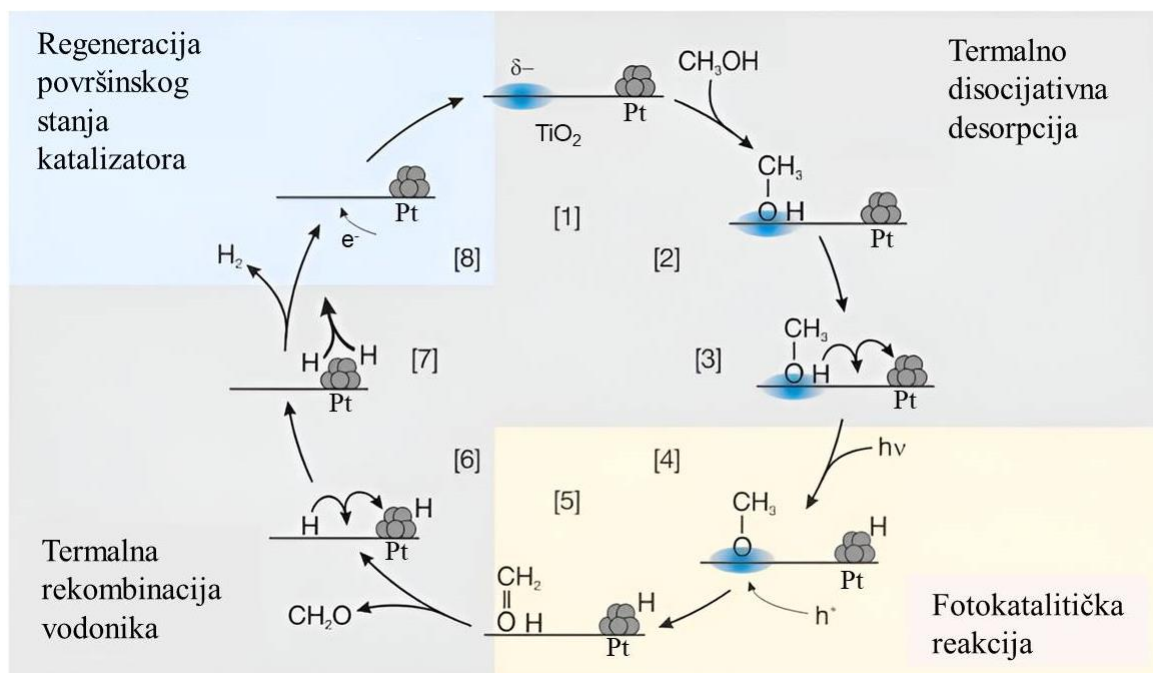
Tabela 14. Ispitivanje uticaja alkohola na fotokatalitičku proizvodnju vodonika korišćenjem Pt,N-TNT-500 i Pt,N-TNT-300 katalizatora

Žrtveni agens	Maksimalna brzina proizvodnje H ₂ Pt,N-TNT-500 (mmol/g·h)	Maksimalna brzina proizvodnje H ₂ Pt,N-TNT-300 (mmol/g·h)
Methanol	11,6	2,0
Ethanol	12,5	2,2
1-propanol	5,9	n.d.
2-propanol	n.d. ^a	1,9
1-butanol	5,3	n.d.
2-butanol	7,5	n.d.
Terc-butanol	2,0	n.d.

^a n.d. nije izmereno

Temperaturno-programirana desorpcija je metoda kojom se prate površinske vrste koje su nestabilne i dalje se transformišu u proizvode, tj. metoda koja prati sistem koji nije u stacionarnom stanju. Nasuprot tome, fotokatalitička proizvodnja vodonika je proces koji se odvija u stacionarnom sistemu, što otvara pitanje o relevantnosti TPD rezultata za ovaj proces. Kako bismo povezali ova dva procesa i rezultate merenja, predstavljen je i objašnjen fotokatalitički ciklus na primeru metanola (slika 49). Ovaj ciklus naglašava katalitičku ulogu Pt u procesima koji omogućavaju

dekarbonilaciju i dehidrogenovanje alkohola. Međutim, bez prisustva svetlosti Pt površina postaje blokirana sa CO, što sprečava adsorpciju alkohola i onemogućava njegovu oksidaciju [271]. Prvo dolazi do adsorpcije metanola, koji potom dehidrogenacijom stvara CO i CH₄.



Slika 49. Šema katalitičkog ciklusa koji se sastoji od elementarnih koraka, jedan od njih je i fotokatalitička reakcija u prisustvu alkohola [290].

Adsorpcija alkohola na površini TiO₂ je značajna zbog procesa oksidacije odnosno prenosa elektrona u valentnu zonu dok je proces redukcije ograničen na površinu Pt. Na adsorpciju alkohola na površini TiO₂ značajno utiče prisustvo površinskih kiseoničnih vakancija. Ranije je utvrđeno da alkoksi vrste su fotoaktivne vrste. Još uvek se razmatra koje je stvarno aktivno mesto reakcije fotooksidacije, ali prema tumačenju i zaključku Hendersona (engl. *Henderson*), formiranje metoksi vrste se javlja ili na defektima, ko-adsorbovanim atomima kiseonika ili terminalnim OH grupama [291, 292].

Za alkohole je utvrđeno da se njihova disocijacija na kiseoničnim vakancijama (BBO_v) površine Ti⁴⁺ odvija heterolitičkim raskidanjem RO-H veze. Dobijeni intermedijeri su alkoxid (RO) koji ispunjava BBO_v i proton koji se vezuje za susednu mostom vezanu kiseoničnu vakanciju. Osim metoksida, svi ostali alkoksidi dehidriraju na povišenim temperaturama putem eliminacije β-hidrida da bi se formirali alkeni.

Šema (slika 49) prikazuje katalitički ciklus koji se sastoji od elementarnih koraka u fotokatalitičkom razlaganju vode uz prisustvo metanola pri čemu se formira formaldehid i vodonik. Prvo, katalizator (1) adsorbuje metanol, koji se disocijativno adsorbuje na BBO_v slobodnim mestima (2). α-H atom dobijen odvajanjem tada može lako da difunduje na površinu na reakcionoj temperaturi na Pt ko-katalizator (3). Kada se katalizator ozrači solarnom svetlošću, formiraju se fotogenerisana šupljina i elektron. U poluprovodniku n-tipa, šupljina putuje do površine (4), gde može oksidovati metoksi alkoxid uz odvajanje α-H i tako se formira formaldehid (5). Formaldehid se tada može desorbovati, a preostali atom vodonika takođe može da difunduje na površinu (6). Dva atoma vodonika se termički rekombinuju na Pt ko-katalizatoru (7) da bi formirali molekulski vodonik, koji se desorbuje na temperaturi reakcije. Negativno naelektrisani površinska stanja (koja se pripisuju BBO_v ili Ti³⁺) n-tip poluprovodnika se dopunjavaju fotogenerisanim elektronima (8), tako katalizator ostaje nepromenjen nakon završetka ciklusa (1).

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije sintetisani su dopirani titanatni nanokatalizatori i ispitana njihova aktivnost u procesu fotokatalitičke proizvodnje vodonika, s ciljem dobijanja 1D materijala visoke fotokatalitičke aktivnosti. Primenjena je jednostavna metoda alkalne hidrotermalne sinteze prekursora titanata i dopiranje azotom, radi poboljšanja elektronskih i optičkih svojstava materijala i formiranje aktivne anatas kristalne faze na nižim temperaturama. Proces dopiranja azota u strukturu titanata vršen je jonskom izmenom natrijumovih jona sa amonijum jonima, umesto standardnog protokola izmene natrijumovih jona sa vodoničnim jonima. Termička razgradnja ugrađenih amonijumovih jona tokom kalcinacije ili redukcije, dovela je do ugrađivanja azota u strukturu katalizatora.

Ispitani su uticaji sadržaja nikla, natrijuma i temperature redukcije na fotokatalitičku proizvodnju vodonika korišćenjem nikl-titanatnih katalizatora pri čemu je utvrđeno da:

- Dopiranjem azota jonskom izmenom sa amonijum jonima, nikl-titanatni katalizatori pokazali su do 10 puta veću aktivnost, što je pripisano poboljšanim teksturalnim svojstvima katalizatora, formiranju anatas kristalne faze, bolje kristaliničnosti i smanjenog sadržaja natrijuma.
- Najveća fotoaktivnost uočena je kod nikl-titanatnih katalizatora dopiranih azotom sa 1 mas. % nikla, dok je sa većim sadržajem nikla aktivnost opadala, posebno izraženo kod katalizatora sa 5 mas. % nikla.
- Najveća aktivnost katalizatora redukovano na 500 °C pripisana je većem stepenu kristaliničnosti anatas faze, koji ne može biti umanjen negativnim efektom niske vrednosti specifične površine, dok je niža aktivnost katalizatora redukovanih na 400 °C i 450 °C posledica njihovog nižeg stepena kristaliničnosti, koji ne može biti kompenzovan pozitivnim efektom viših vrednosti specifične površine.
- Testovi stabilnosti korišćenjem svežeg i delimično oksidovanog nikl-titanatnog katalizatora ukazuju da postoji optimalan odnos Ni/NiO koji je otporan na dalju fotokoroziju ili fotoredukciju. Dodatni dugi test izveden korišćenjem filtera koji eliminiše 40 % energetski najintenzivnijeg UV zračenja, pokazao je da katalizator ima nižu aktivnost ali neočekivanu visoku stabilnost. Eliminacijom UV svetlosti visoke energije sprečava se formiranje šupljina sa visokim oksidacionim potencijalom, smanjujući tako broj reakcija i hemijskih vrsta koje uzrokuju fotokoroziju.

Po prvi put u ovoj doktorskoj disertaciji primenjeno je dopiranje azotom pomoću termičke razgradnje ugrađenih amonijumovih jona u strukturi titanata. Kao posledica ovakvog načina dopiranja, omogućena je fazna transformacija u anatas na nižim temperaturama, kao i očuvanje teksturalnih i morfoloških svojstava katalizatora.

Uticaj efekta alkohola na fotokatalitičku proizvodnju vodonika ispitan je korišćenjem platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom, pri čemu je utvrđeno:

- Povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol) smanjuje brzinu proizvodnje vodonika, što se može povezati sa lakoćom stvaranja alkoksidnog radikala koji učestvuje u oksidacionim reakcijama.
- Stabilnost alkoksida zavisi od broja alkil grupa, pri čemu sa povećanjem račvanja povećava se i stabilnost alkoksida. Takođe, TPD rezultati pokazuju da se razlaganjem etanola stvara veći broj proizvoda dehidrogenovanja, dehidratacije, dekarbonilacije u odnosu na proizvode razlaganja metanola. Brzina proizvodnje vodonika tokom fotokatalitičkog testa sa etanolom znatno opada, zbog toga što veća količina proizvoda reakcije blokira aktivna mesta. Kod metanola, postoji manji broj proizvoda i oni se desorbuju na nižim temperaturama, čime ostavljaju reaktivna mesta dostupnim za sledeći korak reakcije.
- Uticaj razgranosti ugljovodoničnog niza alkohola (1-butanol, 2-butanol, terc-butanol) pokazuje da sekundarni alkoholi, u ovom slučaju, 2-butanol pokazuje najveću efikasnost u proizvodnji vodonika u poređenju sa ostalim izomerima butanola. Fotokatalitički test sa

terc-butanolom pokazuje najnižu aktivnost u proizvodnji vodonika. Foto-oksidacija primarnih i sekundarnih alkohola se odvija putem odvajanja α -H, dok kod tercijskih alkohola konvencionalni put odvajanjem α -H nije izvodljiv, stoga je bilo i za očekivati da će terc-butanol pokazati najmanju katalitičku aktivnost.

Dodavanjem ugljenika u strukturu platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora je imalo za cilj poboljšanje stabilnosti, aktivnosti i optimizaciju fotokatalitičkih svojstava kompozita. Ugljenik u strukturi katalizatora je doprineo smanjenju rekombinacije elektrona i šupljina, čime se omogućio efikasniji transfer naelektrisanja unutar katalizatora i koji je upravo proučavan kroz ispitivanja deaktivacije. Tokom ispitivanja fotokatalitičke proizvodnje vodonika i deaktivacije korišćenjem platina-titanatnih kompozitnih nanokatalizatora izvedeni su sledeći zaključci:

- Prema XPS rezultatima, ukupan broj slobodnih površinskih defekata (kiseoničnih vakancija) je veći kod katalizatora nakon simuliranog solarnog ozračivanja - SLD nego kod katalizatora nakon vidljivog ozračivanja - VLD. To znači da tokom i nakon ozračivanja solarnom svetlošću, katalizator i dalje sadrži defekte na površini, dok tokom i nakon ozračivanja vidljivom svetlošću defekti na površini postaju zasićeni odnosno nestaju. Utvrđeno je da očuvanje kiseoničnih vakancija na površini katalizatora nakon simuliranog solarnog ozračivanja rezultira poboljšanom aktivnošću i stabilnošću katalizatora.
- Deaktivacija VLD katalizatora tokom ozračivanja solarnom svetlošću je posledica adsorpcije proizvoda ili intermedijera na površini, formiranih tokom ozračivanja, koji ometaju adsorpciju i difuziju molekula reaktanata na aktivna mesta. Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da ozračivanje solarnom svetlošću može dovesti ili do formiranja različitih tipova intermedijera ili veće količine intermedijera, što utiče na brzinu reakcije.
- Rezultati druge grupe testova izvedenih na svežim katalizatorima sa deaktiviranim vodenim rastvorima 2-propanola, su pokazali da VLDS rastvor nije uticao na efikasnost proizvodnje H_2 dalje testirane pod vidljivom svetlošću. Stoga proizvodi ili intermedijeri formirani ozračivanjem vidljivom svetlošću ne smanjuju aktivnost proizvodnje H_2 i nemaju negativan efekat na aktivnost proizvodnje H_2 . SLDS rastvor je smanjio efikasnost proizvodnje H_2 pri oba ozračivanja, i pod simuliranom solarnom i pod vidljivom svetlošću. Stoga ozračivanje simuliranom solarnom svetlošću dovodi do formiranja veće količine i tipa intermedijera koji mogu dalje ograničiti aktivnost proizvodnje H_2 bez obzira na korišćeni tip ozračivanja.

Po prvi put u ovoj doktorskoj disertaciji je proučavana deaktivacija na način da se prethodno deaktivirani rastvori sa svim formiranim intermedijerima iz reakcionog sistema koriste u daljim ispitivanjima, umesto dodavanja pojedinačnih potencijalnih intermedijera koji utiču na brzinu reakcije u reakcionu smešu. Iako su u ovoj disertaciji katalizatori, bili podvrgnuti surovim termičkim uslovima, zadržali su relativno visoku aktivnost, ali i dalje podležu deaktivaciji tokom ozračivanja.

Rezultati ove disertacije pružaju inovativan metod za istraživanje deaktivacije fotokatalizatora i nude novi pristup ka razumevanju mehanizma prenosa naelektrisanja tokom fotokatalitičke proizvodnje vodonika. Rezultati pružaju razumevanje kako sinteza i modifikacija titanata mogu unaprediti efikasnost fotokatalitičkih sistema za proizvodnju vodonika, što je ključno za razvoj održivih energetskih rešenja. Ovi rezultati ne samo da doprinose razumevanju fotokatalitičkih procesa, već pružaju i temelje za budući razvoj efikasnijih fotokatalitičkih materijala i sistema za proizvodnju vodonika, što je ključno za postizanje održive energije i smanjenje emisije CO_2 .

6. LITERATURA

- [1] M.J. Molaei, Recent advances in hydrogen production through photocatalytic water splitting: A review, *Fuel* 365 (2024) 131159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131159>.
- [2] Q. Hassan, S. Algburi, A.Z. Sameen, H.M. Salman, M. Jaszczur, Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future, *Int. J. Hydrogen Energy* 50 (2024) 310–333. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.321>.
- [3] A. Olivo, D. Zanardo, E. Ghedini, F. Menegazzo, M. Signoretto, Solar Fuels by Heterogeneous Photocatalysis: From Understanding Chemical Bases to Process Development, *ChemEngineering* 2 (2018) 42. <https://doi.org/10.3390/chemengineering2030042>.
- [4] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3024–3033. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>.
- [5] K. Takanabe, K. Domen, Toward visible light response: Overall water splitting using heterogeneous photocatalysts, *Green* 1 (2011) 313–322. <https://doi.org/10.1515/GREEN.2011.030>.
- [6] X. Yang, D. Wang, Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>.
- [7] Z. Wang, C. Li, K. Domen, Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2109–2125. <https://doi.org/10.1039/c8cs00542g>.
- [8] K. Maeda, K. Domen, Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655–2661. <https://doi.org/10.1021/jz1007966>.
- [9] O.F. Aldosari, I. Hussain, Unlocking the potential of TiO₂-based photocatalysts for green hydrogen energy through water-splitting: Recent advances, future perspectives and techno feasibility assessment, *Int. J. Hydrogen Energy* 59 (2024) 958–981. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.306>.
- [10] K.H. Ng, S.Y. Lai, C.K. Cheng, Y.W. Cheng, C.C. Chong, Photocatalytic water splitting for solving energy crisis: Myth, Fact or Busted?, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 128847. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128847>.
- [11] F. Dionigi, P.C.K. Vesborg, T. Pedersen, O. Hansen, S. Dahl, A. Xiong, K. Maeda, K. Domen, I. Chorkendorff, Suppression of the water splitting back reaction on GaN : ZnO photocatalysts loaded with core / shell cocatalysts , investigated using a μ -reactor, *J. Catal.* 292 (2012) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.021>.
- [12] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535. <https://doi.org/10.1039/c3cs60378d>.
- [13] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>.
- [14] K. Shimura, H. Yoshida, Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2467–2481. <https://doi.org/10.1039/c1ee01120k>.
- [15] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.028>.
- [16] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions, *Catal. Letters* 122 (2008) 26–32. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9330-3>.
- [17] Z. Liu, Z. Deng, S.J. Davis, P. Ciaes, Global carbon emissions in 2023. *Nat Rev Earth Environ* 5 (2024) 253–254. <https://doi.org/10.1038/s43017-024-00532-2>.
- [18] European Commission. https://commission.europa.eu/energy-climate-change-environment/overall-targets-and-reporting/2030-targets_en
- [19] IEA, Global Hydrogen Review 2021. International Energy Agency (2021).

- [20] A. O.M. Maka, J. M. Alabid, Solar energy technology and its roles in sustainable development, *Clean Energy*, 6 (2022) 476–483, <https://doi.org/10.1093/ce/zkac023>
- [21] F. Xu, B. Weng, Photocatalytic hydrogen production: an overview of new advances in structural tuning strategies, *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 4473–4486. <https://doi.org/10.1039/d2ta09614e>.
- [22] K. Villa, J.R. Galán-Mascarós, N. López, E. Palomares, Photocatalytic water splitting: advantages and challenges, *Sustain. Energy Fuels* 5 (2021) 4560–4569. <https://doi.org/10.1039/d1se00808k>.
- [23] IRENA (2019), Global energy transformation: A roadmap to 2050 (2019 edition), International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. /-
/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2019/Apr/IRENA_Global_Energy_Transformation_2019.pdf
- [24] S.M. Cvetković, T.K. Radoičić, J.G. Novaković, V. Kovačević, Z.R. Lopičić, V. Adamović, M.L. Kijevčanin, Renewable hydrogen production perspective in Serbia via biogas generated from food processing wastewaters, *J. Clean. Prod.* 363 (2022) 132142. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132142>.
- [25] T. Bajc, D. Kostadinović, Potential of usage of the floating photovoltaic systems on natural and artificial lakes in the Republic of Serbia, *J. Clean. Prod.* 422 (2023) 138598. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138598>.
- [26] <https://home.cern/science/physics/early-universe>
- [27] P.M. Vignais, B. Billoud, Occurrence, classification, and biological function of hydrogenases: An overview, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4206–4272. <https://doi.org/10.1021/cr050196r>.
- [28] J.B. West, Henry Cavendish (1731-1810): Hydrogen, carbon dioxide, water, and weighing the world, *Am. J. Physiol. - Lung Cell. Mol. Physiol.* 307 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1152/ajplung.00067.2014>.
- [29] <https://www.britannica.com/biography/Antoine-Lavoisier>.
- [30] H.H. Cho, V. Strezov, T.J. Evans, A review on global warming potential, challenges and opportunities of renewable hydrogen production technologies, *Sustain. Mater. Technol.* 35 (2023) e00567. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00567>.
- [31] M. Yu, K. Wang, H. Vredenburg, Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 21261–21273. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.016>.
- [32] E.M.A. Mokheimer, M.R. Shakeel, A. Harale, S. Paglieri, R. Ben Mansour, Fuel reforming processes for hydrogen production, *Fuel* 359 (2024) 130427. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130427>.
- [33] C. Acar, I. Dincer, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.060>.
- [34] N.K. Obiora, C.O. Ujah, C.O. Asadu, F.O. Kolawole, B.N. Ekwueme, Production of hydrogen energy from biomass: Prospects and challenges, *Green Technol. Sustain.* 2 (2024) 100100. <https://doi.org/10.1016/j.grets.2024.100100>.
- [35] N. Budhraj, A. Pal, R.S. Mishra, Plasma reforming for hydrogen production: Pathways, reactors and storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (2023) 2467–2482. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.143>.
- [36] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 26238–26264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>.
- [37] İ. Dinçer, C. Zamfirescu, Fossil Fuels and Alternative Fuels, In: *Sustainable Energy Systems and Applications* (2011) 169-201, Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-95861-3_6.

- [38] S. A. Wells, A. Sartbaeva, V. L. Kuznetsov, P. P. Edwards, Hydrogen Economy, In: Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry (2011) 1-24, Wiley, Hoboken, NJ, <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0452>.
- [39] P.J. Megia, A.J. Vizcaino, J.A. Calles, A. Carrero, Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review, *Energy and Fuels* 35 (2021) 16403–16415. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02501>.
- [40] D. Guban, I.K. Muritala, M. Roeb, C. Sattler, Assessment of sustainable high temperature hydrogen production technologies, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 26156–26165. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.145>.
- [41] H. Dotan, A. Landman, S.W. Sheehan, K.D. Malviya, G.E. Shter, D.A. Grave, Z. Arzi, N. Yehudai, M. Halabi, N. Gal, N. Hadari, C. Cohen, A. Rothschild, G.S. Grader, Decoupled hydrogen and oxygen evolution by a two-step electrochemical–chemical cycle for efficient overall water splitting, *Nat. Energy* 4 (2019) 786–795. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0462-7>.
- [42] D.B. Pal, A. Singh, A. Bhatnagar, A review on biomass based hydrogen production technologies, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 1461–1480. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.124>.
- [43] H. Luo, J. Barrio, N. Sunny, A. Li, L. Steier, N. Shah, I.E.L. Stephens, M.M. Titirici, Progress and Perspectives in Photo- and Electrochemical-Oxidation of Biomass for Sustainable Chemicals and Hydrogen Production, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2101180. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101180>.
- [44] Y. AlSalka, O. Al-Madanat, A. Hakki, TiO₂-based photocatalytic hydrogen production: How to transfer it to an applicable approach?, *Appl. Catal. A Gen.* 662 (2023) 119287. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119287>.
- [45] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [46] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review, *Energy* 33 (2008) 554–570. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>.
- [47] M. Mbodji, J.M. Commenge, L. Falk, D. Di Marco, F. Rossignol, L. Prost, S. Valentin, R. Joly, P. Del-Gallo, Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 871–884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.117>.
- [48] E. Meloni, M. Martino, V. Palma, A short review on ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming, *Catalysts* 10 (2020) 352. <https://doi.org/10.3390/catal10030352>.
- [49] P. Arku, B. Regmi, A. Dutta, A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling, *Chem. Eng. Res. Des.* 136 (2018) 385–402. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.044>.
- [50] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 761–780. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.071>.
- [51] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
- [52] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, T. Kolb, State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas, *ChemBioEng Rev.* 7 (2020) 150–158. <https://doi.org/10.1002/cben.202000014>.
- [53] M. Younas, S. Shafique, A. Hafeez, F. Javed, F. Rehman, An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges, *Fuel* 316 (2022) 123317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317>.

- [54] K. Stańczyk, K. Kapusta, M. Wiatowski, J. Świdrowski, A. Smoliński, J. Rogut, A. Kotyrba, Experimental simulation of hard coal underground gasification for hydrogen production, *Fuel* 91 (2012) 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.024>.
- [55] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [56] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 30470–30492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.
- [57] J. Brauns, T. Turek, Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review, *Processes* 8 (2020) 248. <https://doi.org/10.3390/pr8020248>.
- [58] M. Ahmed, I. Dincer, A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 2474–2507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>.
- [59] J. Shi, C. Li, Photoelectrochemical approach using photocatalysts. In: *Solar to Chemical Energy Conversion*, (2016) 319–344, Springer, Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25400-5_19.
- [60] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>.
- [61] I. Dincer, Green methods for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.
- [62] P. Mishra, S. Krishnan, S. Rana, L. Singh, M. Sakinah, Z. Ab Wahid, Outlook of fermentative hydrogen production techniques: An overview of dark, photo and integrated dark-photo fermentative approach to biomass, *Energy Strateg. Rev.* 24 (2019) 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.001>.
- [63] C. Zhang, X. Kang, N. Liang, A. Abdullah, Improvement of Biohydrogen Production from Dark Fermentation by Cocultures and Activated Carbon Immobilization, *Energy and Fuels* 31 (2017) 12217–12222. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02035>.
- [64] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, Biomass-based hydrogen production: A review and analysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8799–8817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.078>.
- [65] J. Wisniak, The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes, *Educ. Quim.* 21 (2010) 60–69. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30074-0](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30074-0).
- [66] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, (1974) Clarendon Press, Oxford.
- [67] P. Putanov, *Uvod u heterogenu katalizu*, Prosveta, Beograd, 1995.
- [68] G. Bošković, *Aktivnost katalizatora*, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2001.
- [69] A. Wingen, F. Kleitz, F. Schüth, Ordered Mesoporous Materials: Preparation and Application in Catalysis. In: *Basic principles in Applied Catalysis* (2004) 283–319, Springer, Berlin.
- [70] G. Bošković, M. Baerns, Catalyst Deactivation. In: *Basic principles in Applied Catalysis* 2004 479–503, Springer, Berlin.
- [71] N.M. Ostrovskii, Problems in the study of catalyst deactivation kinetics, *Kinet. Catal.* 46 (2005) 693–704. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0124-6>.
- [72] D.I. Kondarides, *PHOTOCATALYSIS*, (2010) Eolss Publishers, Oxford.
- [73] M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng, X. Zhao, Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16414–16417. <https://doi.org/10.1021/ja207826q>.
- [74] H. Zhang, J. Cai, Y. Wang, M. Wu, M. Meng, Y. Tian, X. Li, J. Zhang, L. Zheng, Z. Jiang, J. Gong, Insights into the effects of surface/bulk defects on photocatalytic hydrogen evolution over

- TiO₂ with exposed {001} facets, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.046>.
- [75] S. Zhu, D. Wang, Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- [76] P.J. Boddy, Oxygen Evolution on Semiconducting TiO₂, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 199. <https://doi.org/10.1149/1.2411080>.
- [77] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [78] S. Dunn, Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 235–264. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00131-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00131-8).
- [79] K. Takanabe, Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design, *ACS Catal.* 7 (2017) 8006–8022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02662>.
- [80] S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry (3rd edition IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem* 79 (2007) 293–465. <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>
- [81] C. Bie, L. Wang, J. Yu, Challenges for photocatalytic overall water splitting, *Chem* 8 (2022) 1567–1574. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.04.013>.
- [82] B. Ruscic, A.F. Wagner, L.B. Harding, R.L. Asher, D. Feller, D.A. Dixon, K.A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C.Y. Ng, J. Liu, W. Chen, D.W. Schwenke, On the enthalpy of formation of hydroxyl radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 2727–2747. <https://doi.org/10.1021/jp013909s>.
- [83] Z. Zou, H. Arakawa, Direct water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 158 (2003) 145–162. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00029-7).
- [84] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>.
- [85] J. Tang, J.R. Durrant, D.R. Klug, Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO₂. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13885–13891. <https://doi.org/10.1021/ja8034637>
- [86] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, J. Yu, Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–31. <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>.
- [87] I. Majeed, H. Ali, A. Idrees, A. Arif, W. Ashraf, S. Rasul, M.A. Khan, M.A. Nadeem, M.A. Nadeem, Understanding the role of metal supported on TiO₂ in photoreforming of oxygenates, *Energy Adv.* 1 (2022) 842–867. <https://doi.org/10.1039/d2ya00110a>.
- [88] R. Liu, H. Yin, P. Guo, X. Liu, Z. Yin, Photoreforming Light Alcohols for Value-Added Resources: A Mini Review, *Energy Technol.* 2301708 (2024) 1–14. <https://doi.org/10.1002/ente.202301708>.
- [89] J. Hong, W. Zhang, J. Ren, R. Xu, Photocatalytic reduction of CO₂: A brief review on product analysis and systematic methods, *Analytical Methods* 5 (2013) 1086–1097. <https://doi.org/10.1039/C2AY26270C>.
- [90] X. Chang, T. Wang, J. Gong, CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2177–2196. <https://doi.org/10.1039/c6ee00383d>.
- [91] Z.H.N. Al-Azri, W.T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005>.
- [92] J.A. Dean, Thermodynamic Properties. In: LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY (1998) McGraw-Hill Professional, New York.

- [93] V.P. Indrakanti, D. Kubicki, H.H. Schobert, Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts : Current state, chemical physics-based insights and outlook, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 745–758. <https://doi.org/10.1039/b822176f>.
- [94] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [95] P. Salvador, On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO₂ aqueous suspensions: A revision in the light of the electronic structure of adsorbed water, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17038–17043. <https://doi.org/10.1021/jp074451i>.
- [96] A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, Mechanism of water photooxidation reaction at atomically flat TiO₂ (rutile) (110) and (100) surfaces: Dependence on solution pH, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 11569–11578. <https://doi.org/10.1021/ja073206+>.
- [97] G.A. Tritsarlis, D. Vinichenko, G. Kolesov, C.M. Friend, E. Kaxiras, Dynamics of the photogenerated hole at the rutile TiO₂(110)/water interface: A nonadiabatic simulation study, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 27393–27401. <https://doi.org/10.1021/jp508557w>.
- [98] M. Patel, G. Mallia, L. Liborio, N.M. Harrison, Water adsorption on rutile TiO₂(110) for applications in solar hydrogen production: A systematic hybrid-exchange density functional study, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 1–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045302>.
- [99] J.F. Montoya, J. Peral, P. Salvador, Comprehensive kinetic and mechanistic analysis of TiO₂ photocatalytic reactions according to the direct-indirect model: (I) theoretical approach, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 14266–14275. <https://doi.org/10.1021/jp4121645>.
- [100] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, The “Direct-Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catal. Today* 129 (2007) 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.002>.
- [101] G.H. Schoenmakers, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, The mechanism of current-doubling reactions at ZnO photoanodes, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 93 (1997) 1127–1132. <https://doi.org/10.1039/a606734d>.
- [102] W. H. Koppenol, J. D. Rush, Reduction potential of the carbon dioxide/carbon dioxide radical anion: a comparison with other C1 radicals, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4429–4430. <https://doi.org/10.1021/j100300a045>.
- [103] P. Zhou, I.A. Navid, Y. Ma, Y. Xiao, P. Wang, Z. Ye, B. Zhou, K. Sun, Z. Mi, Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting, *Nature* 613 (2023) 66–70. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05399-1>.
- [104] N.L. De Silva, A.C.A. Jayasundera, A. Folger, O. Kasian, S. Zhang, C.F. Yan, C. Scheu, J. Bandara, Superior solar-to-hydrogen energy conversion efficiency by visible light-driven hydrogen production via highly reduced Ti²⁺/Ti³⁺ states in a blue titanium dioxide photocatalyst, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4657–4664. <https://doi.org/10.1039/c8cy01212a>.
- [105] H. Bahruji, M. Bowker, P.R. Davies, F. Pedrono, New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.015>.
- [106] X. Fu, X. Wang, D.Y.C. Leung, Q. Gu, S. Chen, H. Huang, Photocatalytic reforming of C₃-polyols for H₂ production. Part (I). Role of their OH groups, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 681–688. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.045>.
- [107] G. Kolesov, D. Vinichenko, G.A. Tritsarlis, C.M. Friend, E. Kaxiras, Anatomy of the photochemical reaction: Excited-state dynamics reveals the C-H acidity mechanism of methoxy photo-oxidation on titania, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1624–1627. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00429>.
- [108] G. Balducci, The adsorption of glucose at the surface of anatase: A computational study, *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.068>.

- [109] H. Bahruji, M. Bowker, P.R. Davies, L.S. Al-Mazroai, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard, F. Pedrono, Sustainable H₂ gas production by photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 115–118. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.06.022>.
- [110] A. V Puga, A. Forneli, H. García, A. Corma, Production of H₂ by Ethanol Photoreforming on Au /TiO₂, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 241-248. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301907>.
- [111] C. Cavallo, F. Di Pascasio, A. Latini, M. Bonomo, D. Dini, Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 5323164. <https://doi.org/10.1155/2017/5323164>.
- [112] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- [113] A. Nashim, S. Martha, K.M. Parida, Heterojunction conception of n-La₂Ti₂O₇/p-CuO in the limelight of photocatalytic formation of hydrogen under visible light, *RSC Adv.* 4 (2014) 14633–14643. <https://doi.org/10.1039/c3ra47037g>.
- [114] M. Ismael, A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO₂ nanoparticles, *Sol. Energy* 211 (2020) 522–546. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.073>.
- [115] M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, W. Jaegermann, N. Rockstroh, H. Junge, T. Toupance, Band alignment investigations of heterostructure NiO/TiO₂ nanomaterials used as efficient heterojunction earth-abundant metal oxide photocatalysts for hydrogen production, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 19279–19288. <https://doi.org/10.1039/c7cp01300k>.
- [116] S. Trasatti, The absolute electrode potential: an explanatory note (IUPAC Recommendations 1986), *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 955-966. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198658070955>
- [117] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem* 9 (2017) 1523–1544. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>.
- [118] M. Abdullah, S.K. Kamarudin, Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 212–225. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.057>.
- [119] Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L.Y. Lim, W. Li, J. Deng, D. Gong, Y. Tang, Y. Lai, Z. Chen, Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review, *RSC Adv.* 5 (2015) 79479–79510. <https://doi.org/10.1039/c5ra11298b>.
- [120] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [121] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, Addressing the terawatt challenge : scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Advances* 2 (2012) 7933–7947. <https://doi.org/10.1039/c2ra20839c>.
- [122] H. Khan, M.U.H. Shah, Modification strategies of TiO₂ based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 111532. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111532>.
- [123] B.Z. V Saponjic, N.M. Dimitrijevic, D.M. Tiede, A.J. Goshe, X. Zuo, L.X. Chen, A.S. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss, T. Rajh, Shaping Nanometer-Scale Architecture Through Surface Chemistry, *Adv. Mater.* 17 (2005) 965–971. <https://doi.org/10.1002/adma.200401041>.
- [124] R.K.B. Gover, J.R. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, J.T.S. Irvine, Investigation of Ramsdellite Titanates as Possible New Negative Electrode Materials for Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4348–4353. <https://doi.org/10.1149/1.1392641>.
- [125] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, First-principles calculations of the phase stability of TiO₂, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 2241121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.224112>.
- [126] D.L. Morgan, Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate, Queensl. Univ. Technology (2010). PhD by Publication, Queensland University of Technology.

- [127] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Q. Wang, E.C. Dickey, A study on the growth and structure of titania nanotubes, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 417–422. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.2.417>
- [128] D. V Bavykin, V.N. Parmon, A. Lapkin, F.C. Walsh, The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370–3377. <https://doi.org/10.1039/B406378C>
- [129] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- [130] M.C. Herrera-Beurnio, F.J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, J. Martín-Gómez, R. Estévez, M. Castillo-Rodríguez, G. de Miguel, F.J. Urbano, A. Marinas, Controlled photodeposition of Pt onto TiO₂-g-C₃N₄ systems for photocatalytic hydrogen production, *Catal. Today* 415 (2022) 113967. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.028>
- [131] T.N. Ravishankar, M. de, T. Ramakrishnappa, S.R. Teixeira, J. Dupont, Ionic liquid–assisted hydrothermal synthesis of Nb/TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic hydrogen production and photodecolorization of Rhodamine B under UV-visible and visible light illuminations, *Mater. Today Chem.* 12 (2019) 373–385. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.04.001>
- [132] F. Almomani, M. Shawaqfah, M. Alkasrawi, Solar-driven hydrogen production from a water-splitting cycle based on carbon-TiO₂ nano-tubes, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 3294–3305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.191>
- [133] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>
- [134] V. Etacheri, C. Di, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 25 (2015) 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- [135] S.H. Byeon, S.O. Lee, H. Kim, Structure and Raman Spectra of Layered Titanium Oxides, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 110–116. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7286>
- [136] T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi, S. Takenouchi, Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1001–1007. <https://doi.org/10.1021/cm00053a029>
- [137] R.P. Liferovich, R.H. Mitchell, Rhombohedral ilmenite group nickel titanates with Zn, Mg, and Mn: Synthesis and crystal structures, *Phys. Chem. Miner.* 32 (2005) 442–449. <https://doi.org/10.1007/s00269-005-0020-7>
- [138] M.J. Geselbracht, A.S. Erickson, M.P. Rogge, J.E. Greedan, R.I. Walton, M.W. Stoltzfus, H.W. Eng, P.M. Woodward, Structure property relationships in the ATi₂O₄ (A=Na, Ca) family of reduced titanates, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3489–3499. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.024>
- [139] R. Dominko, E. Baudrin, P. Umek, D. Arčon, M. Gaberšček, J. Jamnik, Reversible lithium insertion into Na₂Ti₆O₁₃ structure, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 673–677. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.017>
- [140] A.L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508–4515. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008>
- [141] K.R. Zhu, Y. Yuan, M.S. Zhang, J.M. Hong, Y. Deng, Z. Yin, Structural transformation from NaHTi₃O₇ nanotube to Na₂Ti₆O₁₃ nanorod, *Solid State Commun.* 144 (2007) 450–453. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.015>
- [142] T.P. Feist, P.K. Davies, The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates, *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 275–295.
- [143] D.L. Morgan, Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate, Queensl. Univ. Technology, chapter 2 (2010) p.13. PhD by Publication, Queensland University of Technology

- [144] D.L. Morgan, Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate, Queensl. Univ. Technology chapter 2 (2010) p.14. PhD by Publication, Queensland University of Technology
- [145] E. Morgado, M.A.S. de Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo, A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, *Solid State Sci.* 8 (2006) 888–900. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039>.
- [146] S. Sato, J. M. White, Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts, *Chem. Phys. Lett.* 72 (1980) 83–86. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80246-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80246-6).
- [147] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.* 8 (2009) 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
- [148] S. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa, J. Cao, P. Li, Y. Bi, Y. Zhang, J. Ye, Surface-Alkalinization-Induced Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution over SrTiO₃-Based Photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1974–1977. <https://doi.org/10.1021/ja210610h>
- [149] C. Avcioğlu, S. Avcioğlu, M.F. Bekheet, A. Gurlo, Photocatalytic Overall Water Splitting by SrTiO₃: Progress Report and Design Strategies, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 1134–1154. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03280>.
- [150] A. Mukherji, R. Marschall, A. Tanksale, C. Sun, S.C. Smith, G.Q. Lu, L. Wang, N-Doped CsTaWO₆ as a New Photocatalyst for Hydrogen Production from Water Splitting Under Solar Irradiation, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 126–132. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000591>.
- [151] S.M. Stratton, S. Zhang, M.M. Montemore, Addressing complexity in catalyst design: From volcanos and scaling to more sophisticated design strategies, *Surf. Sci. Rep.* 78 (2023) 100597. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2023.100597>.
- [152] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 39 (1972) 163–184. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80485-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6).
- [153] G.K. Gebremariam, A.Z. Jovanović, A.S. Dobrota, N. V. Skorodumova, I.A. Pašti, Hydrogen Evolution Volcano(es)—From Acidic to Neutral and Alkaline Solutions, *Catalysts* 12 (2022) 1541. <https://doi.org/10.3390/catal12121541>.
- [154] W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, J. Llorca, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Performance comparison of Ni/TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in different alcohol-water mixtures, *J. Catal.* 367 (2018) 27–42. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.015>.
- [155] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
- [156] Z.H.N. Al-Azri, M. Aloufi, A. Chan, G.I.N. Waterhouse, H. Idriss, Metal Particle Size Effects on the Photocatalytic Hydrogen Ion Reduction, *ACS Catal.* 9 (2019) 3946–3958. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05070>.
- [157] C. Beasley, M. Kumaran Gnanamani, E. Santillan-Jimenez, M. Martinelli, W.D. Shafer, S.D. Hopps, N. Wanninayake, D.Y. Kim, Effect of Metal Work Function on Hydrogen Production from Photocatalytic Water Splitting with MTiO₂ Catalysts, *ChemistrySelect* 5 (2020) 1013–1019. <https://doi.org/10.1002/slct.201904151>.
- [158] G. Xiong, R. Shao, T.C. Droubay, A.G. Joly, K.M. Beck, S.A. Chambers, W.P. Hess, Photoemission electron microscopy of TiO₂ anatase films embedded with rutile nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2133–2138. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700146>.
- [159] H. Šalipur, M. Fronczak, A. Prašnikar, K.M. Kamal, T. Mudrinić, M. Hadnađev-Kostić, B. Likožar, J. Dostanić, D. Lončarević, Metal doped TiO₂ decorated carbon nanostructured materials as an emerging photocatalysts for solar fuels production, *Catal. Today* 436 (2024) 114724. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114724>.
- [160] A. Yamakata, T.A. Ishibashi, H. Onishi, Water- and oxygen-induced decay kinetics of photogenerated electrons in TiO₂ and Pt/TiO₂: A time-resolved infrared absorption study, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7258–7262. <https://doi.org/10.1021/jp010802w>.

- [161] J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador, Analysis of the mechanisms of electron recombination in nanoporous TiO₂ dye-sensitized solar cells. Nonequilibrium steady-state statistics and interfacial electron transfer via surface states, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8774–8782. <https://doi.org/10.1021/jp026058c>.
- [162] R. Su, R. Tiruvalam, A.J. Logsdail, Q. He, C.A. Downing, M.T. Jensen, N. Dimitratos, L. Kesavan, P.P. Wells, R. Bechstein, H.H. Jensen, S. Wendt, C.R.A. Catlow, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher, Designer Titania-Supported Au-Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production, *ACS Nano* 8 (2014) 3490–3497. <https://doi.org/10.1021/nn500963m>.
- [163] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>.
- [164] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.Y.C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6484–6491. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.068>.
- [165] D.L. Scharfetter, Minority carrier injection and charge storage in epitaxial Schottky barrier diodes, *Solid. State. Electron.* 8 (1965) 299–311. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(65\)90146-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(65)90146-2)
- [166] Q. Gu, J. Long, L. Fan, L. Chen, L. Zhao, H. Lin, X. Wang, Single-site Sn-grafted Ru/TiO₂ photocatalysts for biomass reforming: Synergistic effect of dual co-catalysts and molecular mechanism, *J. Catal.* 303 (2013) 141–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.014>.
- [167] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 17050. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>.
- [168] T.K. Townsend, N.D. Browning, F.E. Osterloh, Overall photocatalytic water splitting with NiO_x-SrTiO₃ - A revised mechanism, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9543–9550. <https://doi.org/10.1039/c2ee22665k>.
- [169] K. Wang, B. Liu, J. Li, X. Liu, Y. Zhou, X. Zhang, X. Bi, X. Jiang, In-situ synthesis of TiO₂ nanostructures on Ti foil for enhanced and stable photocatalytic performance, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.053>.
- [170] A.P. Naik, H. Mittal, V.S. Wadi, L. Sane, A. Raj, S.M. Alhassan, A. Al Alili, S. V. Bhosale, P.P. Morajkar, Super porous TiO₂ photocatalyst: Tailoring the agglomerate porosity into robust structural mesoporosity with enhanced surface area for efficient remediation of azo dye polluted waste water, *J. Environ. Manage.* 258 (2020) 110029. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110029>.
- [171] Y. Liu, Z. Wang, W. Wang, W. Huang, Engineering highly active TiO₂ photocatalysts via the surface-phase junction strategy employing a titanate nanotube precursor, *J. Catal.* 310 (2014) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.024>.
- [172] S.K. Parayil, A. Razzaq, S.M. Park, H.R. Kim, C.A. Grimes, S. Il In, Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes, *Appl. Catal. A Gen.* 498 (2015) 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.044>.
- [173] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269–271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>.
- [174] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO₂-xN_x Powders, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483–5486. <https://doi.org/10.1021/jp030133h>
- [175] T. Suwannaruang, P. Kidkhunthod, N. Chanlek, S. Soontaranon, K. Wantala, High anatase purity of nitrogen-doped TiO₂ nanorice particles for the photocatalytic treatment activity of pharmaceutical wastewater, *Appl. Surf. Sci.* 478 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.158>.
- [176] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9824–9852. <https://doi.org/10.1021/cr5000738>.

- [177] P.V.R.K. Ramacharyulu, D.B. Nimbalkar, J.P. Kumar, G.K. Prasad, S.C. Ke, N-doped, S-doped TiO₂ nanocatalysts: Synthesis, characterization and photocatalytic activity in the presence of sunlight, *RSC Adv.* 5 (2015) 37096–37101. <https://doi.org/10.1039/c4ra08858a>.
- [178] P. Shao, J. Tian, Z. Zhao, W. Shi, S. Gao, F. Cui, Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.108>.
- [179] J. Shao, W. Sheng, M. Wang, S. Li, J. Chen, Y. Zhang, S. Cao, In situ synthesis of carbon-doped TiO₂ single-crystal nanorods with a remarkably photocatalytic efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 209 (2017) 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.008>.
- [180] M.J. Sampaio, R.R. Bacsa, A. Benyounes, R. Axet, P. Serp, C.G. Silva, A.M.T. Silva, J.L. Faria, Synergistic effect between carbon nanomaterials and ZnO for photocatalytic water decontamination, *J. Catal.* 331 (2015) 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.011>.
- [181] P.S. Basavarajappa, S.B. Patil, N. Ganganagappa, K.R. Reddy, A. V. Raghu, C.V. Reddy, Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 7764–7778. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>.
- [182] G.S. Shao, L. Liu, T.Y. Ma, F.Y. Wang, T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, Synthesis and characterization of carbon-modified titania photocatalysts with a hierarchical meso-/macroporous structure, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.011>.
- [183] L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5254–5258. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.113>.
- [184] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 337–358. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0).
- [185] C. Thambiliyagodage, Efficient photocatalysis of carbon coupled TiO₂ to degrade pollutants in wastewater – A review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 18 (2022) 100737. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100737>.
- [186] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon* 49 (2011) 741–772. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>.
- [187] X. Zhang, S.P. Jiang, Layered g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for efficient photocatalytic water splitting and CO₂ reduction: a review, *Mater. Today Energy* 23 (2022) 100904. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100904>.
- [188] Y. Chen, J.C. Crittenden, S. Hackney, L. Sutter, D.W. Hand, Preparation of a novel TiO₂-based p-n junction nanotube photocatalyst, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1201–1208. <https://doi.org/10.1021/es049252g>.
- [189] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Photocatalytic carbon-nanotube-TiO₂ composites, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2233–2239. <https://doi.org/10.1002/adma.200802738>.
- [190] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, *J. Mol. Catal. A Chem.* 235 (2005) 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.02.027>.
- [191] S. Gonuguntla, R. Kamesh, U. Pal, D. Chatterjee, Dye sensitization of TiO₂ relevant to photocatalytic hydrogen generation: Current research trends and prospects, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 57 (2023) 100621. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2023.100621>.
- [192] M. Dukić, D. Sredojević, M. Férová, V. Slovak, D. Lončarević, J. Dostanić, H. Šalipur, V. Lazić, J.M. Nedeljković, Interfacial charge transfer complexes between ZnO and benzene derivatives: Characterization and photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 62 (2024) 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.075>.
- [193] D.Y.C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, X. Wang, X. Fu, Hydrogen production over titania-based photocatalysts, *ChemSusChem* 3 (2010) 681–694. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000014>.

- [194] D. V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807–2824. <https://doi.org/10.1002/adma.200502696>.
- [195] D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming, Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts, *Chem. Mater.* 18 (2006) 547–553. <https://doi.org/10.1021/cm0519075>.
- [196] Y.L. Pang, S. Lim, H.C. Ong, W.T. Chong, A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 481 (2014) 127–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.007>.
- [197] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications, *Catal. Today* 225 (2014) 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>.
- [198] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [199] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307–1311. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H).
- [200] A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, Synthesis of nanotube from a layered H₂Ti₄O₉·H₂O in a hydrothermal treatment using various titania sources, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239–4245. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000033405.73881.7c>.
- [201] A. Elsanousi, E.M. Elssfah, J. Zhang, J. Lin, H.S. Song, C. Tang, Hydrothermal treatment duration effect on the transformation of titanate nanotubes into nanoribbons, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14353–14357. <https://doi.org/10.1021/jp074566m>.
- [202] M.T.A. Aydın, H.L. Hoşgün, Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium-doped titanium dioxide nanotubes, *J. Aust. Ceram. Soc.* 56 (2020) 645–651. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00382-y>.
- [203] Z.Y. Yuan, B.L. Su, Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.030>.
- [204] A.G. Dosado, W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, G.I.N. Waterhouse, Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol-water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors, *J. Catal.* 330 (2015) 238–254. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.014>.
- [205] W.T. Chen, A.G. Dosado, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, G.I.N. Waterhouse, Highly reactive anatase nanorod photocatalysts synthesized by calcination of hydrogen titanate nanotubes: Effect of calcination conditions on photocatalytic performance for aqueous dye degradation and H₂ production in alcohol-water mixtures, *Appl. Catal. A Gen.* 565 (2018) 98–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.004>.
- [206] V. Idakiev, Z.Y. Yuan, T. Tabakova, B.L. Su, Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 281 (2005) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.021>.
- [207] L.T. Mancic, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, O.B. Milosevic, F. Rizzo, Precursor particle size as the key parameter for isothermal tuning of morphology from nanofibers to nanotubes in the Na₂-xHxTinO_{2n+1} system through hydrothermal alkali treatment of rutile mineral sand, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2152–2158. <https://doi.org/10.1021/cg800759n>.
- [208] M. Ge, J. Cai, J. Iocozzia, C. Cao, J. Huang, X. Zhang, J. Shen, S. Wang, S. Zhang, K.Q. Zhang, Y. Lai, Z. Lin, A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 8418–8449. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.052>.
- [209] H. Šalipur, D. Lončarević, J. Dostanić, B. Likozar, A. Prašnikar, D. Manojlović, Nickel-loaded nitrogen-doped titanate nanostructured catalysts for solar-light driven hydrogen evolution and environmental remediation, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 12937–12952. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.054>

- [210] K. Kiatkittipong, S. Assabumrungrat, A comparative study of sodium/hydrogen titanate nanotubes/nanoribbons on destruction of recalcitrant compounds and sedimentation, *J. Clean. Prod.* 148 (2017) 905–914. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.043>.
- [211] W. Lamai, A. Bunphung, I. Junumpun, A. Wongkaew, Synthesis and characterization of Ni@Pt core-shell catalyst over TiO₂ support prepared by incipient wetness impregnation and electroless deposition, *Mater. Today Proc.* 17 (2019) 1396–1402. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.160>.
- [212] A. Esrafil, M. Salimi, A. jonidi jafari, H. Reza Sobhi, M. Gholami, R. Rezaei Kalantary, Pt-based TiO₂ photocatalytic systems: A systematic review, *J. Mol. Liq.* 352 (2022) 118685. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118685>.
- [213] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.045>.
- [214] W.T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol-water mixtures, *J. Catal.* 326 (2015) 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.008>.
- [215] N. Denisov, J.E. Yoo, P. Schmuki, Effect of different hole scavengers on the photoelectrochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution performance of pristine and Pt-decorated TiO₂ nanotubes, *Electrochim. Acta* 319 (2019) 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.173>.
- [216] M.Á. López Zavala, S.A. Lozano Morales, M. Ávila-Santos, Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature, *Heliyon* 3 (2017) e00456. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00456>.
- [217] R. Guinebretière, Kinematic and Geometric Theories of X-ray Diffraction. In: *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (2007) 3-38, Wiley-ISTE, Newport Beach, USA.
- [218] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [219] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 1, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [220] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Introduction. In: *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications* (2014) 1-24, Academic press Elsevier Ltd, Oxford. <https://doi.org/10.1016/c2010-0-66232-8>.
- [221] P. Kubelka, F. Munk, An article on optics of paint layers, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593–601.
- [222] N.J. Elton, A. Legrix, Wavelength dependence of Kubelka-Munk scattering spectra for studies of TiO₂ microstructure and aggregation in paints, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 555–566. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9567-x>.
- [223] J.E. Benson, M. Boudart, Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas, *J. Catal.* 4 (1965) 704–710. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90271-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90271-X).
- [224] F.G. Kitson, B. S. Larsen, C.N. McEwen, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry A Practical Guide*, u *The Fundamentals of GC/MS* 3-23. Academic Press, California, USA 1995. <https://doi.org/10.1016/b978-0-7506-1713-0.50025-1>.
- [225] C.C. Tsai, H. Teng, Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4352–4358. <https://doi.org/10.1021/cm049643u>.
- [226] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Nanotubes of lepidocrocite titanates, *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 577–582. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.069>.
- [227] D.S. Seo, J.K. Lee, H. Kim, Preparation of nanotube-shaped TiO₂ powder, *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 428–432. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01196-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01196-4).

- [228] L.Q. Weng, S.H. Song, S. Hodgson, A. Baker, J. Yu, Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1405–1409. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.058>.
- [229] W. Wang, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Q. Wang, E.C. Dickey, A study on the growth and structure of titania nanotubes, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 417–422. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.0048>.
- [230] C. Yan, K. Chen, C. Lai, S. Lai, Q. Chang, Y. Peng, Photocatalytic degradation of Rhodamine B by microwave-assisted hydrothermal synthesized N-doped titanate nanotubes, *JES* 26 (2014) 1505–1512. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.017>.
- [231] International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Powder Diffraction File (1990) Swarthmore, USA.
- [232] A. Sandoval, C. Hernández-Ventura, T.E. Klimova, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis, *Fuel* 198 (2017) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.007>.
- [233] H. Wang, L. Wu, A. Jia, X. Li, Z. Shi, M. Duan, Y. Wang, Ni nanoparticles encapsulated in the channel of titanate nanotubes: Efficient noble-metal-free catalysts for selective hydrogen generation from hydrous hydrazine, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 637–646. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.126>.
- [234] R. an Doong, C.Y. Liao, Enhanced photocatalytic activity of Cu-deposited N-TiO₂/titanate nanotubes under UV and visible light irradiations, *Sep. Purif. Technol.* 179 (2017) 403–411. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.028>.
- [235] C. Lee, C. Wang, M. Lyu, L. Juang, S. Liu, S. Hung, Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 562–569. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.008>.
- [236] C.A. Rodríguez-Proenza, J.P. Palomares-Báez, M.A. Chávez-Rojo, A.F. García-Ruiz, C.L. Azanza-Ricardo, A. Santoveña-Urbe, G. Luna-Bárceñas, J.L. Rodríguez-López, R. Esparza, Atomic surface segregation and structural characterization of PdPt bimetallic nanoparticles, *Materials* 11 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma11101882>.
- [237] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [238] T. Runčevski, C.M. Brown, The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary, *Cryst. Growth Des.* 21 (2021) 4821–4822. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854>.
- [239] W.P. Davey, Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals, *Phys. Rev.* 25 (1925) 753–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>.
- [240] N. Lakshmanareddy, V. Navakoteswara Rao, K.K. Cheralathan, E.P. Subramaniam, M.V. Shankar, Pt/TiO₂ nanotube photocatalyst – Effect of synthesis methods on valence state of Pt and its influence on hydrogen production and dye degradation, *J. Colloid Interface Sci.* 538 (2019) 83–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.077>.
- [241] J.Y. Tang, C.C. Er, X.Y. Kong, B.J. Ng, Y.H. Chew, L.L. Tan, A.R. Mohamed, S.P. Chai, Two-dimensional interface engineering of g-C₃N₄/g-C₃N₄ nanohybrid: Synergy between isotype and p-n heterojunctions for highly efficient photocatalytic CO₂ reduction, *Chem. Eng. J.* 466 (2023) 143287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143287>.
- [242] M.A. Mohamed, M.F. M. Zain, L. Jeffery Minggu, M.B. Kassim, J. Jaafar, N.A. Saidina Amin, Y.H. Ng, Revealing the role of kapok fibre as bio-template for In-situ construction of C-doped g-C₃N₄@C, N co-doped TiO₂ core-shell heterojunction photocatalyst and its photocatalytic hydrogen production performance, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 205–220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.080>.
- [243] A. V. Zhurenok, D.B. Vasilchenko, E.A. Kozlova, Comprehensive Review on g-C₃N₄-Based Photocatalysts for the Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 346. <https://doi.org/10.3390/ijms24010346>.
- [244] D. Vasilchenko, A. Zhurenok, A. Saraev, E. Gerasimov, S. Cherepanova, L. Kovtunova, S. Tkachev, E. Kozlova, Platinum deposition onto g-C₃N₄ with using of labile nitratocomplex for

- generation of the highly active hydrogen evolution photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 11326–11340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.253>.
- [245] J.T. Miller, M. Schreier, A.J. Kropf, J.R. Regalbuto, A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica: 2. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size, *J. Catal.* 225 (2004) 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.007>.
- [246] C. Lin, J. Chao, C. Liu, J. Chang, F. Wang, Effect of Calcination Temperature on the Structure of a Pt/TiO₂ (B) Nanofiber and Its Photocatalytic Activity in Generating H₂, *Langmuir* 24 (2008) 9907–9915. <https://doi.org/10.1021/la800572g>.
- [247] F. Sallem, R. Chassagnon, A. Megriche, M. El Maaoui, N. Millot, Effect of mechanical stirring and temperature on dynamic hydrothermal synthesis of titanate nanotubes, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 785–796. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.172>.
- [248] A. Turki, H. Kochkar, C. Guillard, G. Berhault, A. Ghorbel, Effect of Na content and thermal treatment of titanate nanotubes on the photocatalytic degradation of formic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.020>.
- [249] H. Šalipur, D. Manojlović, K. Milošević, M. Fronczak, A.G. Silva, D. Lončarević, J. Dostanić, Unraveling the solar and visible light-induced deactivation mechanism of Pt-decorated carbon/TiO₂ nanocomposite in photocatalytic hydrogen production, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 112862. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112862>.
- [250] C.C. Hu, T.C. Hsu, S.Y. Lu, Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.120>.
- [251] J.S. Souza, K. Krambrock, M.V.B. Pinheiro, R.A. Ando, S. Guha, W.A. Alves, Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 394 (2014) 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.06.036>.
- [252] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41 (1998) 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [253] E. Morgado, M.A.S. De Abreu, G.T. Moure, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, A.S. Araujo, Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂ -anatases with distinct crystal sizes, *Chem. Mater.* 19 (2007) 665–676. <https://doi.org/10.1021/cm061294b>.
- [254] M.E. Martínez-Klimov, P. Ramírez-Vidal, P. Roquero Tejada, T.E. Klimova, Synergy between sodium carbonate and sodium titanate nanotubes in the transesterification of soybean oil with methanol, *Catal. Today* 353 (2019) 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.027>.
- [255] M.E. Martínez-Klimov, P. Hernández-Hipólito, M. Martínez-García, T.E. Klimova, Pd catalysts supported on hydrogen titanate nanotubes for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions, *Catal. Today* 305 (2018) 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.015>.
- [256] Y. Ge, J. Wu, H. Li, K. Zhang, X. Li, Synthesis of titanate nanotubes under hydrothermal conditions and their acid stability, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 8748–8759. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11651>.
- [257] J. Dostanić, D. Lončarević, V.B. Pavlović, J. Papan, J.M. Nedeljković, Efficient photocatalytic hydrogen production over titanate/titania nanostructures modified with nickel, *Ceram. Int.* 45 (2019) 19447–19455. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.200>.
- [258] M. Nasir, S. Bagwasi, Y. Jiao, F. Chen, B. Tian, J. Zhang, Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 388–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.095>.
- [259] P. Bhojane, L. Sinha, U.K. Goutam, P.M. Shirage, A 3D mesoporous flowers of nickel carbonate hydroxide hydrate for high-performance electrochemical energy storage application, *Electrochim. Acta* 296 (2019) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.025>.
- [260] D. Qin, D. Xie, H. Zheng, Z. Li, J. Tang, Z. Wei, In-Situ FTIR Study of CO₂ Adsorption and Methanation Mechanism Over Bimetallic Catalyst at Low Temperature, *Catal. Letters* 151 (2021) 2894–2905. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03539-2>.

- [261] H. Du, C.T. Williams, A.D. Ebner, J.A. Ritter, In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO₂ in K-promoted HTlc, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3519–3526. <https://doi.org/10.1021/cm100703e>.
- [262] J.R.S. Brownson, M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Andersen, FTIR spectroscopy of alcohol and formate interactions with mesoporous TiO₂ surfaces, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12494–12499. <https://doi.org/10.1021/jp0614547>.
- [263] J. Araña, A.P. Alonso, J.M.D. Rodríguez, G. Colón, J.A. Navío, J.P. Peña, FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.027>.
- [264] W.J. Ong, L.L. Tan, S.P. Chai, S.T. Yong, Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 1249–1257. <https://doi.org/10.1039/c4dt02940b>.
- [265] S. Vignesh, S. Chandrasekaran, M. Srinivasan, R. Anbarasan, R. Perumalsamy, E. Arumugam, M. Shkir, H. Algarni, S. AlFaify, TiO₂-CeO₂/g-C₃N₄ S-scheme heterostructure composite for enhanced photo-degradation and hydrogen evolution performance with combined experimental and DFT study, *Chemosphere* 288 (2022) 132611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132611>.
- [266] W. Liu, S. Chang, D. Liu, F. Wen, Three-dimensional ordered macroporous materials with g-C₃N₄ and TiO₂ as pore walls for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 609 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125681>.
- [267] S.Z. Zhao, R. Lu, Y. Yang, Y. Lu, R.D. Rodriguez, J.J. Chen, Direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction porous nanotubes: An ingenious synthesis strategy to enhance photocatalytic activity, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109366. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109366>.
- [268] Y.K. Kim, B.D. Kay, J.M. White, Z. Dohnálek, Inductive Effect of Alkyl Chains on Alcohol Dehydration at Bridge-bonded Oxygen Vacancies of TiO₂(110). *Catal Lett* 119 (2007) 1–4. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9199-1>
- [269] M. Bowker, R.W. Petts, K.C. Waugh, Temperature-programmed desorption studies of alcohol decomposition on ZnO: 1-propanol, 1-butanol and 2-butanol, *J. Catal.* 99 (1986) 53–61. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90197-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90197-1).
- [270] S.L. Kollmannsberger, C.A. Walenta, C. Courtois, M. Tschurl, U. Heiz, Thermal Control of Selectivity in Photocatalytic, Water-Free Alcohol Photoreforming, *ACS Catal.* 8 (2018) 11076–11084. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03479>.
- [271] H. Bahruji, M. Bowker, C. Brookes, P.R. Davies, I. Wawata, The adsorption and reaction of alcohols on TiO₂ and Pd/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 454 (2013) 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.005>.
- [272] A.W. Grant, J.H. Larsen, C.A. Perez, S. Lehto, M. Schmal, C.T. Campbell, Methanol decomposition on Pt/ZnO(0001)-Zn model catalysts, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9273–9279. <https://doi.org/10.1021/jp0118928>.
- [273] P.A. Redhead, Thermal Desorption of Gases, *Vacuum* 12 (1962) 203–211. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(62\)90978-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8)
- [274] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3479–3483. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>.
- [275] V. Jovic, Z. H. N. Al-Azri, W.T. Chen, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, Photocatalytic H₂ Production from Ethanol – Water Mixtures Over Pt/TiO₂ and Au/TiO₂ Photocatalysts: A Comparative Study, *Top. Catal.* 56 (2013) 1139–1151. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0080-8>.
- [276] A. Gallo, T. Montini, M. Marelli, A. Minguzzi, V. Gombac, R. Psaro, P. Fornasiero, V. Dal Santo, H₂ Production by Renewables Photoreforming on Pt–Au/TiO₂ Catalysts Activated by Reduction, *ChemSusChem* 5 (2012) 1800–1811. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200085>.
- [277] L.K. Preethi, R.P. Antony, T. Mathews, S.C.J. Loo, L.H. Wong, S. Dash, A.K. Tyagi, Nitrogen doped anatase-rutile heterostructured nanotubes for enhanced photocatalytic hydrogen

production: Promising structure for sustainable fuel production, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 5865–5877. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.125>.

[278] M. Qamar, C.R. Yoon, H.J. Oh, N.H. Lee, K. Park, D.H. Kim, K.S. Lee, W.J. Lee, S.J. Kim, Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide, *Catal. Today* 131 (2008) 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.015>.

[279] M. Zou, L. Feng, A.S. Ganeshraja, F. Xiong, M. Yang, Defect induced nickel, nitrogen-codoped mesoporous TiO₂ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity, *Solid State Sci.* 60 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.07.007>.

[280] M. Bowker, Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis, *Green Chem.* 13 (2011) 2235–2246. <https://doi.org/10.1039/c1gc00022e>.

[281] S. Peng, X. Zeng, Y. Li, Titanate nanotube modified with different nickel precursors for enhanced Eosin Y-sensitized photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 6038–6049. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.055>.

[282] G.M. Haselmann, D. Eder, Early-Stage Deactivation of Platinum-Loaded TiO₂ Using in Situ Photodeposition during Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Catal.* 7 (2017) 4668–4675. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00845>.

[283] M. Kong, Y. Li, X. Chen, T. Tian, P. Fang, F. Zheng, X. Zhao, Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 16414–16417. <https://doi.org/10.1021/ja207826q>.

[284] H. Feng, Z. Xu, L. Ren, C. Liu, J. Zhuang, Z. Hu, X. Xu, J. Chen, J. Wang, W. Hao, Y. Du, S.X. Dou, Activating Titania for Efficient Electrocatalysis by Vacancy Engineering, *ACS Catal.* 8 (2018) 4288–4293. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00719>.

[285] Y. Liu, Q. Zhu, X. Li, G. Zhang, Y. Liu, S. Tang, E. Sharman, J. Jiang, Y. Luo, Combining High Photocatalytic Activity and Stability via Subsurface Defects in TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 17221–17227. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04037>.

[286] Y.C. Zhang, N. Afzal, L. Pan, X. Zhang, J.J. Zou, Structure-Activity Relationship of Defective Metal-Based Photocatalysts for Water Splitting: Experimental and Theoretical Perspectives, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1900053. <https://doi.org/10.1002/advs.201900053>.

[287] J. Li, D. Cheng, Z. Chen, L. Yang, L. Zheng, Z. Wei, T. Ma, J. Zhang, Y. Luo, Oxygen vacancy/Ti³⁺ engineered TiO₂ nanotube arrays prepared by in-situ exfoliation with H₂ bubbles: A visible-light-driven self-supporting photocatalyst for detoxification of chlorophenicol, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106670. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106670>.

[288] M.I. Maldonado, A. López-Martín, G. Colón, J. Peral, J.I. Martínez-Costa, S. Malato, Solar pilot plant scale hydrogen generation by irradiation of Cu/TiO₂ composites in presence of sacrificial electron donors, *Appl. Catal. B Environ.* 229 (2018) 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.005>.

[289] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Theory of carbon doping of titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6656–6665. <https://doi.org/10.1021/cm051921h>.

[290] C.A. Walenta, S.L. Kollmannsberger, C. Courtois, R.N. Pereira, M. Stutzmann, U. Heiz, Why co-catalyst-loaded rutile facilitates photocatalytic hydrogen evolution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 1491–1496. <https://doi.org/10.1039/c8cp05513k>.

[291] M.A. Henderson, S. Otero-Tapia, M.E. Castro, The chemistry of methanol on the TiO₂ (110) surface: the influence of vacancies and coadsorbed species, *Faraday Discuss.* 114 (1999) 313–329. <https://doi.org/10.1039/A902070E>

[292] R.T. Zehr, M.A. Henderson, Surface Science Acetaldehyde photochemistry on TiO₂ (110), *Surf. Sci.* 602 (2008) 2238–2249. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.04.045>.

Biografija

Hristina Šalipur je rođena 20.02.1992. godine u Prijepolju. Osnovnu školu i prirodno-matematički smer Prijepoljske gimnazije je završila u Prijepolju.

Osnovne akademske studije na studijskom programu „Hemičar“ na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2011/2012. godine, a diplomirala 2015. godine sa prosečnom ocenom 8,61. Završni rad na temu „Izolovanje etarskog ulja različitim metodama iz biljke Anđelika (lat. Angelica Archangelica) i komparativna analiza pomoću gasne hromatografije“ odbranila je pri Katedri za organsku hemiju sa ocenom 10 čime je stekla zvanje Diplomirani hemičar.

Master akademske studije upisala je školske 2015/2016. godine, a diplomirala je 2016. godine sa prosečnom ocenom 9,75. Master rad na temu „Izolovanje i određivanje strukture flavonoidnih jedinjenja iz blitve (Beta vulgaris cicla)“ odbranila je pri Katedri za organsku hemiju sa ocenom 10, čime je stekla zvanje Master hemičar.

Doktorske akademske studije na studijskom programu „Hemija“ pri Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2019/2020. godine. Od 2019. godine Hristina Šalipur je zaposlena na Univerzitetu u Beogradu - Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo (IHTM).

U zvanje istraživač saradnik izabrana je 18. aprila 2022. godine. U okviru naučno-istraživačkog rada Hristina Šalipur se bavi sintezom i modifikacijom dopiranih titanatnih nanokatalizatora, koji su efikasni u fotokonverziji vode i organske biomase u vodonik putem fotokatalitičkog razlaganja vode. Trenutno se bavi ispitivanjem reakcionih mehanizama fotokatalitičkog razlaganja vode, dinamikom transporta nosilaca nalektrisanja na međupovršini poluprovodnik/ko-katalizator, razvoj metodologije za ekološki prihvatljivog procesa konverzije solarne energije u gorivo, skladištenje energije i prečišćavanje vode.

Tokom 2019. godine učestvovala je na projektu III45001- „Nanostrukturirani funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima“, finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Obavila je istraživačku praksu u trajanju od mesec dana tokom jula 2022. godine, na Hemijskom institutu u Ljubljani, Slovenija u okviru bilateralnog projekta „Dodavanje vrednosti proizvodnji biodizela – intenzivirana konverzija glicerola i u vodonik i bioaditiva sa dodatnom vrednošću“. Takođe je obavila istraživačku praksu u trajanju od tri mesca od septembra do decembra 2023. godine u Centru za hemiju, Fakultet za hemiju i farmaciju, Ludvig Maksimilijan Univerzitet LMU, Minhen, Nemačka.

Trenutno je učesnik projekta PRIZMA broj 5354 pod nazivom „Multifunkcionalni neorgansko-organski hibridi koji apsorbuju vidljivu svetlost za efikasnu proizvodnju vodonika i dezinfekciju“ – HYDIS. Takođe je učesnik bilateralnog projekta između Srbije i Slovenije pod nazivom „Dizajniranje strukture energetskog procepa u razvoju heterostrukturalnih poluprovodnika radi povećanja fotokatalitičke aktivnosti. Teorijska i eksperimentalna studija“, [Ugovor br. 337-00-110/2023-05/05].

Iz dosadašnjeg rada Hristine Šalipur, proistekla su četiri rada objavljena u međunarodnim časopisima sa SCI liste, kao i 11 saopštenja sa međunarodnih i nacionalnih konferencija.

Prilog 1

Spisak slika

Slika 1. Solarni spektar zračenja (a) zračenje van atmosfere, (b) zračenje na granici atmosfere, (c) direktno zračenje na Zemlji.

Slika 2. Henri Kevendiš pronalazač vodonika i Antoan koji je dao naziv vodoniku.

Slika 3. Tehnologije proizvodnje vodonika.

Slika 4. Fotokataliza tokom (a) endergoničke, nespontane reakcije i (b) egzergoničke, spontane reakcije.

Slika 5. Vremenski intervali na kojim se odvijaju različiti procesi fotokatalitičke reakcije.

Slika 6. Energetski dijagram razlaganja vode.

Slika 7. Energetske zone provodnika, poluprovodnika i izolatora.

Slika 8. Poravnanje Fermijevog nivoa i formiranje Šotkijeve barijere između: (a) n-tipa poluprovodnika i ko-katalizatora (metal), (b) p-tipa poluprovodnika i ko-katalizatora (metal) Energetski dijagram pre kontakta (levo) i uspostavljena ravnoteža posle kontakta (desno).

Slika 9. Energije energetskog procepa i potencijali CB i VB poluprovodnika u odnosu na redoks potencijale razlaganja vode predstavljenje u odnosu na skale potencijala u vakuumu i SHE. Položaj ivica CB i VB prikazan je u kontaktu sa vodenim rastvorom elektrolita pri pH vrednosti 0. Plavom bojom su obeleženi katalizatori pogodni za razlaganje vode (i za oksidaciju i za redukciju), zelenom bojom za redukciju vode, crvenom bojom za oksidaciju vode.

Slika 10. Kristalne sturkutre TiO_2 - anatasa, rutil, brukit.

Slika 11. Šematski prikaz TiO_6 oktaedra.

Slika 12. Šematska struktura trititanata (gore levo), heksatitanata (gore desno) i nonatitanata (dole). Zeleno obojeni oktaedri predstavljaju povezane oktaedre koje daju red titanata.

Slika 13. Šematski prikaz kondenzacije vodoničnog trititanata u vodonični heksatitanat putem topotaktičke dehidratacione reakcije.

Slika 14. Vulkanski dijagram aktivnosti različitih metala kao ko-katalizatora u reakciji proizvodnje vodonika izveden iz eksperimentalne gustine struje i jačine veze metal-vodonik izračunate pomoću DFT proračuna.

Slika 15. Kuplovanje poluprovodnika A i poluprovodnika B u heterospoj tip I, II i III.

Slika 16. Fotografija komercijalnog Berghof reaktora: 1) reakcioni sud sa teflonskim umetkom i glavom reaktora opremljenom mešalicom, manometrom i sistemima doziranja reaktanata i uzorkovanja, 2) nosač reaktorske posude sa grejnom oblogom, 3) kontroler brzine mešanja, 4) kontroler temperature.

Slika 17. Šema sinteze nikel-titanatnih nanokatalizatora, nikel-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom, i platina-titanatnih nanokatalizatora dopiranih azotom.

Slika 18. Šema sinteze Pt-C/TiO₂ kompozitnog nanokatalizatora.

Slika 19. Raspodela energetskog zračenja Hg lampe snage 100 W (model L7825-30).

Slika 20. Fotografija fotokatalitičkog reaktora 1) black box – crna kutija u kojoj se izvode fotokatalitički eksperimenti, 2) fotokatalitički reaktor, 3) Hg lampa koja simulira sunčevu svetlost (UV/VIS zračenje), 4) suspenzija vodenog rastvora katalizatora i odgovarajućih alkohola, 5) filter UV zračenja, 6) magnetna mešalica, 7) smeša gasova sakupljena iz reakcionog reaktora, 8) gasni hromatograf, 9) boca sa nosećim gasom Ar, 10) merač protoka nosećeg gasa, 11) termostatsko cirkularno kupatilo, 12) uređaj za paljenje lampe.

Slika 21. Difraktogrami nikel-titanatnih katalizatora dopiranih azotom (a) sa različitim sadržajem natrijuma (L, M, H), (b) redukovanih na različitim temperaturama, (c) izloženih atomsferskim uslovima pre reakcije, i nakon reakcije, (d) prekursora i platina-titanatnih katalizatora dopiranih azotom (e) platina-titanatnih kompozitnih katalizatora dopiranih ugljenikom, katalizatora koji je prethodno bio deaktiviran pod simuliranom solarnom svetlošću (označen kao SLD katalizator) i katalizatora koji je prethodno bio deaktiviran pod vidljivom svetlošću (označen kao VLD katalizator).

Slika 22. SEM mikrografija sa uvećanjem od 100 k: (a) 2%Ni,N-TNT-400-L, (b) 2%Ni,N-TNT-500-M, (c) 5%Ni,N-TNT-500-M, (d) 2%Ni-TNT-500-H; (e) Pt,N-TNT-500 sa uvećanjem od 20 k (f) Pt,N-TNT-500 sa uvećanjem od 100 k.

Slika 23. EDAX mapiranje nanovlakanste strukture i pirinčano-zrnaste strukture.

Slika 24. SEM mikrografija sa uvećanjem od 100 k (a) Pt–C–TiO₂, (b) SLD i (c) VLD katalizatora.

Slika 25. EDAX mapiranje elemenata Ti, C, O, Pt uzorka Pt–C/TiO₂.

Slika 26. (a) Mikroskopija tamnog polja (b) Mikroskopija svetlog polja Pt–C/TiO₂ katalizatora; Mikroskopija tamnog polja (c) SLD katalizatora (d) VLD katalizatora; (e) nanočestice Pt (111) na TiO₂ anatas (101) kristalnoj ravni; (f) nanočestice Pt (220) na TiO₂.

Slika 27. (a) adsorpciono-desorpcione izoterme azota (b) BJH raspodela pora prekursora i katalizatora.

Slika 28. DRIFTS spektri 2%Ni,N-TNT-500-L: (a) svežeg katalizatora pre reakcije (i), katalizatora nakon reakcije pri zračenju sa UV filterom (ii), katalizatora nakon reakcije pri UV/VIS zračenju (iii), (b) svežeg katalizatora (iv) i delimično oksidovanog katalizatora (v).

Slika 29. DRIFTS spektri g-C₃N₄, g-C₃N₄/TiO₂ i Pt–C/TiO₂ katalizatora.

Slika 30. Mot-Šotki dijagrami za N-TNT i 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatore.

Slika 31. Normalizovani spektri difuzne refleksione spektroskopije (Kubelka–Munk funkcija) H-TNT-400 i N-TNT-400 katalizatora.

Slika 32. TPR profili 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora: (a) svežeg i nakon fotokatalitičke reakcije pri UV/VIS zračenju, (b) svežeg i nakon fotokatalitičke reakcije izvedene pri UV/VIS zračenju korišćenjem UV filtera, (c) delimično oksidovanog i nakon fotokatalitičke reakcije pri UV/VIS zračenju; TPR uslovi: 5 % H₂ u H₂/Ar smeši; protok 20 cm³/min; brzina zagrevanja 10 °C/min.

Slika 33. (a) C 1s XPS spektri (b) Ti 2p XPS spektri g-C₃N₄/TiO₂ i g-C₃N₄/TiO₂-500 katalizatora (c) N 1s XPS spektri g-C₃N₄/TiO₂ katalizatora.

Slika 34. (a) Ti 2p, (b) C 1s, (c) O 1s, i (d) Pt 4f XPS spektri Pt–C/TiO₂, SLD i VLD katalizatore. SLD se odnosi na Pt–C/TiO₂ katalizator nakon ozračivanja simuliranom solarnom svetlošću, dok se VLD odnosi na Pt–C/TiO₂ katalizator nakon ozračivanja vidljivom svetlošću.

Slika 35. Temperaturno-desorpcioni profili (a) metanola, (b) etanola, (c) 1-propanola, (d) 2-propanola na N-TNT-500 katalizatoru.

Slika 36. Temperaturno-desorpcioni profili (a) 1-butanola, (b) 2-butanola, (c) terc-butanola na N-TNT-500 katalizatoru.

Slika 37. Uticaj dopiranja niklom i sadržaja natrijuma na brzinu proizvodnje vodonika korišćenjem titanatnih katalizatora.

Slika 38. Uticaj različitog sadržaja Ni na brzinu proizvodnje vodonika korišćenjem Ni,N-TNT-500 katalizatora.

Slika 39. Uticaj temperature redukcije na brzinu proizvodnje vodonika korišćenjem Ni,N-TNT katalizatora.

Slika 40. Test dugog trajanja i test cikliranja evaluirani pod UV/VIS zračenjem koristeći svež katalizator, katalizator korišćen u testu dugog trajanja i delimično oksidovani 2%Ni,N-TNT-500-L katalizator.

Slika 41. Fotokatalitička proizvodnja vodonika korišćenjem 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora, evaluirana pri UV/VIS zračenju i pri zračenju sa korišćenjem filtera UV zračenja.

Slika 42. Kumulativna proizvodnja vodonika 2%Ni,N-TNT-500-L katalizatora pri UV/VIS zračenju i pri zračenju sa korišćenjem filtera UV zračenja.

Slika 43. Pojednostavljeni mehanizmi proizvodnje vodonika sa eksperimentalno određenim energetske potencijalima N-TNT i Ni,N-TNT katalizatora.

Slika 44. Brzine proizvodnje vodonika ozračivanjem simuliranom solarnom (zatvoreni simboli) i vidljivom (otvoreni simboli) svetlošću: A) sa svežim katalizatorima i svežim rastvorima; B) sa deaktiviranim katalizatorom koristeći sveže rastvore, (I) – deaktivacija pod vidljivim ozračivanjem, (II) – deaktivacija pod simuliranim solarnim ozračivanjem; C) sa svežim katalizatorom koristeći deaktivirane rastvore. SLD katalizator se odnosi na katalizator deaktiviran pod simuliranim solarnim ozračivanjem, VLD katalizator se odnosi na katalizator deaktiviran ozračivanjem

vidljivom svetlošću, SLDS se odnosi na rastvor deaktiviran tokom katalitičkog testa pri simuliranom solarnom ozračivanjem, dok se VLDS odnosi na rastvor deaktiviran tokom katalitičkog testa ozračivanjem vidljivom svetlošću; D) oznake krive fotokatalitičke proizvodnje vodonika tokom početnih testova i ispitivanja deaktivacije.

Slika 45. Mehanizam prenosa nosilaca naelektrisanja, i reakcije proizvodnje H₂ ozračivanjem A – simuliranom solarnom i B – vidljivom svetlošću Pt–C/TiO₂ katalizatora.

Slika 46. Efekat dužine ugljovodoničnog lanca alkohola na brzinu proizvodnje H₂ korišćenjem Pt,N-TNT-500 katalizatora.

Slika 47. Efekat strukturnih izomera butanola na brzinu proizvodnje H₂ korišćenjem Pt,N-TNT-500 katalizatora.

Slika 48. Uticaj alkohola na brzinu proizvodnje H₂ korišćenjem Pt,N-TNT-300 katalizatora.

Slika 49. Šema katalitičkog ciklusa koji se sastoji od elementarnih koraka, jedan od njih je i fotokatalitička reakcija u prisustvu alkohola.

Spisak tabela

Tabela 1. Karakteristike vodonika i drugih konvencionalnih goriva

Tabela 2. Standardni redoks potencijali različitih oksigenata i promena standardne Gibsove slobodne energije fotokatalitičkih transformacija

Tabela 3. Korišćeni alkoholi kao žrtveni agensi tokom fotokatalitičke reakcije

Tabela 4. Veličina kristalita sintetisanih katalizatora

Tabela 5. Rezultati CO PA analize

Tabela 6. Rezultati EDAX mapiranja elementa niki-titanatnih i platina-titanatnih katalizatora izražena u masenim procentima

Tabela 7. Teksturalna svojstva sintetisanih katalizatora

Tabela 8. Relativni sadržaj veze ugljenika, azota i kiseonika, kao i oksidaciono stanje titanijuma i platine određene prema površini pikova dekonvolucijom XPS spektara sledećih katalizatora: g-C₃N₄/TiO₂, g-C₃N₄/TiO₂-500, Pt–C/TiO₂, SLD i VLD.

Tabela 9. Hemijski sastav g-C₃N₄/TiO₂, g-C₃N₄/TiO₂-500, Pt–C/TiO₂, SLD i VLD katalizatora određen XPS analizom (svi podaci izraženi u at. %)

Tabela 10. TPD analiza dekompozicije alkohola na N-TNT-500 katalizatoru, sa karakterističnim m/z vrednostima

Tabela 11. Energija desorpcije proizvoda razlaganja alkohola (aldehida/ketona i alkena) proračunatim prema Redhedovoj (engl. *Redhead*) analizi

Tabela 12. Maksimalne brzine proizvodnje vodonika

Tabela 13. GC analiza deaktiviranih rastvora ozračivanjem simuliranom solarnom i vidljivom svetlošću (SLDS i VLDS) SLDS: Deaktivirani rastvor ozračivanjem simuliranom solarnom svetlošću, VLDS: Deaktivirani rastvor ozračivanjem vidljivom svetlošću

Tabela 14. Ispitivanje uticaja alkohola na fotokatalitičku proizvodnju vodonika korišćenjem Pt,N-TNT-500 i Pt,N-TNT-300 katalizatora.

Prilog 2.
Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Hristina Šalipur
Broj indeksa: dh11/2019

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

„Dobijanje vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode korišćenjem dopiranih titanatnih nanokatalizatora”

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 3.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Hristina Šalipur

Broj indeksa: dh11/2019

Studijski program: Hemija

Naslov rada: „Dobijanje vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode korišćenjem dopiranih titanatnih nanokatalizatora”

Mentori: prof. dr Dragan Manojlović, redovni profesor i dr Davor Lončarević, naučni savetnik

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 4.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: „ Dobijanje vodonika fotokatalitičkim razlaganjem vode korišćenjem dopiranih titanatnih nanokatalizatora “ koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora

U Beogradu, _____

- 1. Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
- 2. Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
- 4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
- 5. Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.