

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

UNIVERZITET U BEOGRADU

35/294
(Broj zahteva)
04.11.2013.
(datum)

VEĆE NAUČNIH OBLASTI TEHNIČKIH NAUKA
(naziv veća naučne oblasti kome se zahtev upućuje)

Beograd, Studentski trg br. 1

ZAHTEV

za davanje saglasnosti na referat o urađenoj doktorskoj disertaciji

Molimo da, shodno članu 46. st. 5. Statuta Univerziteta u Beogradu ("Glasnik Univerziteta" broj 131/06), date saglasnost na referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata

VELJKA (Radovan) ĐOKIĆA

(ime, ime jednog od roditelja i prezime)

KANDIDAT: **VELJKO (Radovan) ĐOKIĆ**, dipl. inž., prijavio je doktorsku disertaciju pod nazivom:
(ime, ime jednog od roditelja i prezime)

„Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida”

Iz naučne oblasti: **HEMIJA I HEMIJSKA TEHNOLOGIJA**

Univerzitet je dana **01.10.2010. godine**, svojim aktom **broj 11/612-3681-4/10**, dao saglasnost na predlog teme doktorske disertacije koja je glasila:

„Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida”

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata:

VELJKA (Radovan) ĐOKIĆA, dipl. inž.,

(ime, ime jednog od roditelja i prezime)

obrazovana je na sednici održanoj **27.06.2013.** odlukom Fakulteta pod br. **35/205**, u sastavu:

Ime i prezime člana komisije	Zvanje	Naučna oblast
1. Dr Đorđe Janačković	Redovni profesor	Inženjerstvo neorganskih hemijskih proizvoda
2. Dr Rada Petrović	Redovni profesor	Inženjerstvo neorganskih hemijskih proizvoda
3. Dr Dušan Mijin	Redovni profesor	Organska hemija
4. Dr Aleksandar Marinković	Docent	Organska hemija
5. Dr Miroslav Dramićanin	Naučni savetnik	Fizika materijala

Nastavno-naučno veće Fakulteta prihvatilo je izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije na sednici održanoj dana **26.09.2013. godine**.

DEKAN FAKULTETA

Prof. dr Đorđe Janačković

Prilog:

1. Doktorska disertacija
2. Izveštaj Komisije sa predlogom
3. Akt Nastavno-naučnog veća Fakulteta o usvajanju izveštaja

DIV

Na osnovu čl. 123. stav 4. Zakona o visokom obrazovanju i čl. 128. stav 3. Statuta TMF, na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta od 26.09.2013. godine, doneta je

O D L U K A

o prihvatanju Referata o urađenoj doktorskoj disertaciji

Prihvata se Referat Komisije u sastavu: dr Đorđe Janačković, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Rada Petrović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Dušan Mijin, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Aleksandar Marinković, docent Tehnološko-metalurškog fakulteta, dr Miroslav Dramićanin, naučni savetnik INN Vinča, o pregledu i oceni urađene doktorske disertacije pod nazivom: „**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NEDOPIRANIH I DOPIRANIH NANOSTRUKTURNIH FOTOKATALIZATORA NA BAZI TITAN(IV)-OKSIDA**“ koju je podneo **VELJKO ĐOKIĆ, dipl. inž.** i upućuje se na saglasnost Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu.

Veće naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu dalo je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije **Veljka Đokića**, dipl. inž., pod nazivom „**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA NEDOPIRANIH I DOPIRANIH NANOSTRUKTURNIH FOTOKATALIZATORA NA BAZI TITAN(IV)-OKSIDA**“ Odlukom broj: 11/612-3681-4/10 od 01.10.2010. godine.

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. G. Socol, Yu. Gnatyuk, N. Stefan, N. Smirnova, **V. Djokić**, C. Sutan, V. Malinovschi, A. Stanculescu, O. Korduban, I.N. Mihailescu, “Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄”, Thin Solid Films, 518 (2010) 4648-4653 (ISSN: 0040-6090, IF (2010) = 1,935)
2. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Miodrag Mitrić, Petar S. Uskoković, Rada D. Petrović, Velimir R. Radmilović, Djordje T. Janačković, “Preparation of TiO₂/carbon nanotubes photocatalysts: The influence of the method of oxidation of the carbon nanotubes on the photocatalytic activity of the nanocomposites”, Ceramics International, 38 (2012) 6123-6129 (ISSN: 0272-8842, IF (2012) = 1,789)
3. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Ovidiu Ersen, Petar S. Uskoković, Rada D. Petrović, Velimir R. Radmilović, Djordje T. Janačković, “The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes”, Ceramics International, prihvaćen za štampu (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.052>) (2013) (ISSN: 0272-8842, IF (2012) = 1,789)
4. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Miodrag Mitrić, Ovidiu Ersen, Rada D. Petrović, Velimir R. Radmilović, Djordje T. Janačković, “Highly active rutile TiO₂ nanocrystalline photocatalysts”, u pripremi (2013)

Odluku dostaviti: Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta, mentoru, Službi za nastavno-studentske poslove, Biblioteci i Arhivi fakulteta.

D E K A N

Prof. dr Đorđe Janačković

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 27.06.2013. godine (odluka br. 35/205 od 27.06.2013.), imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**”

Posle pregleda dostavljene disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa kandidatom, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu sledeći

**REFERAT
o urađenoj doktorskoj disertaciji**

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- 01.07.2010. – Kandidat Veljko Đokić, dipl. inž. tehnologije prijavio je temu doktorske disertacije pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**”, a Nastavno naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu usvojilo je sastav Komisije za ocenu naučne zasnovanosti predložene teme.
- 23.09.2010. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka (br. 35/295 od 23.09.2010.god.) o odobravanju predloga teme doktorske disertacija Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**”, a za mentora ove doktorske disertacije imenovan je dr Đorđe Janačković, redovni profesor TMF-a.
- 01.10.2010. – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost (Odluka br. 11/612-3681-4/10 od 01.10.2010.god.) na

predlog teme doktorske disertacije Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**”

• 27.06.2013. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka (br. 35/205) o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**”.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Hemija i Hemijska tehnologija, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

Mentor dr Đorđe Janačković, red. prof. TMF-a, je do sada iz ove oblasti publikovao 81 rad u časopisima koji su na SCI listi, rukovodio izradom 8 odbranjenih doktorskih disertacija, 5 magistarskih teza i bio član 6 komisija odbranjenih doktorskih disertacija, što govori o kompetentnosti da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Đokić Veljko je rođen 06.03.1979. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu je upisao školske 1998/99. godine. Diplomirao je na istom fakultetu na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju 2004. godine, sa prosečnom ocenom 9,03 i ocenom 10 na diplomskom radu. Dobitnik je nagrade Srpskog hemijskog društva za ukupan uspeh postignut tokom osnovnih studija.

Školske 2004/05. godine upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Hemija i hemijska tehnologija, pod mentorstvom prof. dr Đorđa Janačkovića. U okviru doktorskih studija položio je sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija, uključujući i završni ispit, sa prosečnom ocenom 10,00. Od 01.04.2008. godine do 2009. radio je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu kao istraživač pripravnik, a od 2009. godine radi na Tehnološko-metalurškom fakultetu u svojstvu istraživača saradnika.

Đokić Veljko je učestvovao ili učestvuje na istraživanjima u okviru dva domaća (evid. br. 142070 i evid. br. III 45019) i tri međunarodna naučno-istraživačka projekta (EUREKA Project E!3303; EUREKA Project E!4141 i FP7-REGPOT-2009-1, NANOTECH FTM). Do sada je objavio četiri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), tri rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), tri rada u

časopisima međunarodnog značaja (M23), devet radova saopštenih na skupu međunarodnog značaja štampanih u izvodu i dva rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampana u izvodu. U naučnom radu posebno se istakao u oblasti istraživanja vezanih za sintezu, modifikacije i karakterizaciju nedopiranih i dopiranih, kao i nanokompozitnih poluprovodničkih fotokatalizatora i njihove primene u razgradnji različitih organski i neorganskih zagađujućih jedinjenja i fotonaponskim sistemima. Učestvovao je u izradi više diplomskih radova iz oblasti neorganske hemijske tehnologije i inženjerstva materijala. Član je Srpskog hemijskog društva. Pored navedenog, radio je recenzije za vrhunske međunarodne časopise: Materials Letters, Ceramics International i za istaknuti međunarodni časopis Functional Materials Letters.

Od 2010. godine angažovan je na ispitivanjima sorpcionog kapaciteta različitih materijala i ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti primenom UV-Vis spektrofotometra SHIMADZU UV-1800. Od 2011. angažovan je i na radu na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan Mira 3 XMU (FEG-SEM) i uređaju za merenje specifične površine (B.E.T.), veličine i raspodele veličina pora (B.J.H.) različitih materijala (ASAP 2020, Micromeritics-SAD).

U okviru projekta FP7-REGPOT-2009-1, NANOTECH FTM - Reinforcing of Nanotechnology and Functional Materials Centre (Grant Agreement 245916, 2009-2012), Veljko Đokić, dipl. Inž. tehnologije je boravio u četiri navrata (januar-mart 2009., novembar. 2010., novembar. 2011 i april. 2012. god.) u nacionalnom Institutu za laser, plazmu i radijacionu fiziku (The National Institute for Laser, Plasma & Radiation Physics (INFLPR), Laser-Surface-Plasma Interactions Laboratory), Bukurešt-Rumunija, na izradi eksperimentalnog dela doktorske disertacije i obuci za rad na uređajima: za pulsnu lasersku depoziciju (pulsed laser deposition – PLD; Lambda Physics Coherent - excimer laser source, model COMpexPro 205 u kombinaciji sa reakcionom komorom za depoziciju); za MAPLE (matrix assisted pulsed laser evaporation); za infracrvenu spektroskopiju sa Furije – ovim transformacijama (FTIR) (Shimadzu 8400S povezan sa Shimadzu AIM - 8800 infrared microscope); za rendgensku difrakcionu analizu (RIGAKU ULTIMA IV XRD).

Takođe, u okviru istog projekta (FP7-REGPOT-2009-1, NANOTECH FTM), bio je u dva navrata (jun. 2012 i decembar. 2012. god.) na obuci u Institutu za fiziku i hemiju materijala u Strazburu (Institut de Physique et Chimie des Materiaux de Strasbourg – IPCMS)-FRANCUSKA, i osposobljen je za rad na uređaju za nano-litografiju elektronskim snopom (EBL) i uređaju za magnetron spaterovanje (depoziciju) tankih filmova različite strukture i sastava. Takođe je prošao kroz osnovnu obuku vezanu za rad na visokorezulucionom transmisivnom elektronskom mikroskopu (TEM-HRTEM). Prilikom poslednje posete Francuskoj (decembar 2012. godine) boravio je i u MaHyTec (spin-off company of the University of Franche-Comté, Dole-France) i Raymond Chaleat Applied Mechanics Laboratory (Laboratory of the CNRS and the University of Franche-Comté in Besançon-France) gde je prošao kroz teorijske i praktične osnove vezane za razvoj i implementiranje novih tehnologija za skladištenje vodonika i proizvodnju gotovih proizvoda (tankovi za skladištenje vodonika visokog i

niskog pritiska u kombinaciji sa gorivim ćelijama za proizvodnju električne energije, a koji se primenjuju u automobilske i drugim vrstama industrije).

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije napisana je na 168 strana, u okviru kojih se nalazi 13 poglavlja, sa ukupno 55 slika, 18 tabela i 217 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalnu proceduru, Rezultate i diskusiju, Zaključak i Literaturu. Na početku disertacije dati su izvodi na srpskom i engleskom jeziku. Po svojoj formi i sadržaju, podneti rad zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodu (poglavlje 1) su obrazloženi predmet i ciljevi istraživanja u okviru doktorske disertacije. Istaknuti su značaj i svojstva fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida, kao i ograničenja za njihovu praktičnu primenu, zbog male fotokatalitičke efikasnosti uzrokovane njihovom širokom zabranjenom zonom i velikom brzinom rekombinacije fotogenerisanih parova elektron/šupljina. Ukazano je na potrebu sinteze fotokatalizatora na bazi TiO_2 poboljšane fotokatalitičke efikasnosti i obrazložena primena različitih postupaka sinteze i modifikacije u cilju prevazilaženja navedenih ograničenja.

U Teorijskom delu disertacije (poglavlja 2 do 7) dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen kroz šest poglavlja: Struktura, osobine i primena TiO_2 ; Heterogena poluprovodnička fotokataliza; Kinetika heterogene fotokatalize; Ograničenja i modifikacija TiO_2 ; Ugljenične nanocevi i njihova primena u cilju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 ; Postupci depozicije tankih filmova TiO_2 .

U poglavlju 2 analizirana su struktura, fizičko-hemijske karakteristike i primena TiO_2 i njegovih polimorfni oblika. Treće poglavlje je posvećeno definisanju, osnovnim karakteristikama i mehanizmu heterogene poluprovodničke fotokatalize. Analizirane su osnovne karakteristike poluprovodničkih materijala, njihova energija zabranjene zone, ekscitacija i reakcije fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja. U ovom poglavlju je dat detaljni mehanizam heterogene fotokatalize na TiO_2 sa shematskim prikazom mogućih fotohemijskih i fotofizičkih procesa na površini i u zapremini ozračene čestice titan(IV)-oksida. Takođe, predstavljena su i karakteristična vremena primarnih procesa uključenih

u mehanizam heterogene fotokatalize, sa posebnim osvrtom na moguće načine povećanja efikasnosti fotokatalitičkog procesa. U četvrtom poglavlju su analizirani osnovni faktori koji utiču na kinetiku heterogene fotokatalize: koncentracija katalizatora, početna koncentracija jedinjenja, temperatura, pH vrednost, intenzitet zračenja, talasna dužina zračenja, koncentracija kiseonika, adsorpcija, veličina čestica katalizatora i prisustvo neorganskih anjona. Peto poglavlje je posvećeno prikazu ograničenja fotokatalizatora na bazi TiO_2 i mogućih načina njegove modifikacije u cilju prevazilaženja istih. Analizirani su sledeći postupci: površinska modifikacija poluprovodnika metalom; sinteza kompozitnih poluprovodničkih fotokatalizatora (na primeru CdS-TiO_2); površinska senzitivizacija poluprovodničkog fotokatalizatora (sa širokom zabranjenom zonom) preko hemisorbovanih ili fizisorbovanih boja; dopiranje TiO_2 fotokatalizatora prelaznim metalima i atomima nemetala. U ovom poglavlju je detaljno objašnjeno dopiranje TiO_2 atomima nemetala, sa posebnim osvrtom na dopiranje azotom. Analizirani su mogući načini inkorporiranja azota u strukturu titan(IV)-oksida sa shematskim prikazom modela i elektronske strukture za supstitucionalno i intersticijalno N-dopirani anatas- TiO_2 . U šestom poglavlju date su osnovne fizičko-hemijske karakteristike ugljeničnih nanocevi (CNT) i analizirana njihova primena u cilju poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 . Predstavljeno je više mehanizama koji na različite načine objašnjavaju poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti nanokompozita na bazi CNT/ TiO_2 . Postupci depozicije tankih filmova TiO_2 , sa posebnim osvrtom na princip, karakteristike i primenu pulsne laserske depozicije (PLD), prikazani su u sedmom poglavlju teorijskog dela. U ovom poglavlju je detaljno analiziran mehanizam i karakteristična vremena procesa uključenih u lasersku ablaciju. Takođe, analiziran je uticaj parametara depozicije u cilju dobijanja nedopiranih i dopiranih filmova TiO_2 optimalnih morfoloških i fotokatalitičkih karakteristika.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije obuhvata četiri poglavlja (poglavlja 8 do 11). U eksperimentalnom delu dat je opis metoda, materijala i tehnika korišćenih za dobijanje prahova, tankih filmova i nanokompozita na bazi titan(IV)-oksida.

Za karakterizaciju dobijenih fotokatalizatora na bazi TiO_2 korišćene su savremene metode: rendgenska difrakciona analiza (XRD), visokorezuluciona, konvencionalna i skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM/CTEM/STEM), skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima (HAADF-STEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM/FEG-SEM), mikroskopija atomskih sila (AFM), fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija, UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija, spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS), Boehm analiza, određivanje specifične površine (B.E.T. metodom) i parametara mezoporoznosti (B.J.H. metodom).

U cilju povećanja fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 u vidljivoj oblasti, u okviru osmog poglavlja predstavljeno je dobijanje TiO_2 filmova pulsnom laserskom depozicijom na staklenim supstratima u atmosferi kiseonika, metana, azota i mešavini kiseonika i azota.

Inkorporiranje azota u rešetku TiO_2 je uspešno ostvareno, što je i pokazano merenjem optičke apsorpcije i fotoelektronske spektroskopije X-zracima (XPS). Apsorpciona granica N-dopiranih TiO_2 filmova pokazuje crveni pomeraj do ~ 480 nm u odnosu na 360 nm u slučaju nedopiranih filmova. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 filmova ispitivana je u reakciji fotoredukcije toksičnih Cr(VI) u Cr(III) jone u vodenoj sredini uz ozračivanje vidljivom i UV svetlošću. Najveću fotokatalitičku aktivnost u prisustvu vidljive svetlosti pokazuju TiO_2 filmovi nanoseni (deponovani) u atmosferi azota, dok su u prisustvu UV svetlosti najbolji rezultati dobijeni za TiO_2 filmove deponovane u atmosferi čistog metana i kiseonika.

U cilju dobijanja visokoefikasnih fotokatalizatora u poglavlju 9 je prikazan postupak sinteze nanokompozita na bazi TiO_2 i ugljeničnih nanocevi (Carbon Nanotubes-CNT). CNT poseduju odlična mehanička, hemijska i elektronska svojstva i relativno veliku specifičnu površinu ($>150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Njih karakteriše izuzetna električna provodljivost i veliki kapacitet za skladištenje elektrona. Ugljenične nanocevi takođe omogućavaju hemijske modifikacije površine sa ciljem kontrolisanja tipa veza koje se mogu formirati sa TiO_2 , bilo da su to hemijske ili Van der Waals-ove veze.

Nanostrukturni fotokatalizatori na bazi TiO_2 /modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi dobijeni su hidrolizom $\text{Ti(iso-OC}_3\text{H}_7)_4$, čime je obezbeđeno hemijsko vezivanje anatas TiO_2 nanočestica na oksidovanim- ili amino-funkcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima (multi-wall carbon nanotubes-MWCNT). Utvrđeno je da proces funkcionalizacije MWCNT i depozicije TiO_2 utiče na fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozita. Fazni sastav, veličina kristalita i strukturna i površinska svojstva dobijenih TiO_2 /modifikovane MWCNT nanokompozita analizirani su iz XRD, FEG-SEM, TEM/HRTEM i FTIR podataka, kao i adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota. U fotokatalitičkom ispitivanju, katalizator TiO_2 /oksidovane MWCNT je pokazao najveću, a TiO_2 /amino-funkcionalizovane MWCNT nešto manju brzinu razgradnje boje, što ukazuje da je povećanje fotokatalitičke aktivnosti podržano efikasnijim elektron-transfer svojstvima kiseoničnih- od amino-funkcionalnih grupa, koje podstiču efikasan prenos naelektrisanja i razdvajanje fotogenerisanih parova elektron-šupljina.

Zatim, na osnovu rezultata fotokatalitičke aktivnosti nanokompozitnih fotokatalizatora TiO_2 /modifikovane MWCNT, u desetom poglavlju je prikazana sinteza nanokompozita primenom reaktivnijeg Ti-prekursora (TiBr_4) i ugljeničnih nanocevi oksidisanih različitim postupcima oksidacije. *In situ* hidrolizom titan(IV)-bromida došlo je do taloženja anatas- TiO_2 nanočestica na površini oksidisanih ugljeničnih nanocevi. Utvrđeno je da tip oksidativnog tretmana ugljeničnih nanocevi utiče na vrstu, količinu i raspodelu kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje imaju bitan uticaj na elektron-transfer svojstva, t.j. fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozita. Rezultati fotodegradacije boje C.I. Reactive Orange 16 u prisustvu svih sintetisanih nanokompozita pokazali su njihovu bolju fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalnim fotokatalizatorom Degussa P-25.

Najnovija istraživanja u ovoj oblasti su bazirana na inženjeringu kristalnih faceta (ravni) TiO_2 kojim se kontrolišu fizičko-hemijska svojstva i optimizuje reaktivnost i selektivnost fotokatalizatora. Shodno tome u jedanaestom poglavlju je predstavljen niskotemperaturni postupak za dobijanje visokoaktivnog nano-štapicastrutog rutil TiO_2 fotokatalizatora polazeći od perokso-titanskog kompleksa. Utvrđeno je da molarni odnos $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ kontroliše veličinu i oblik rutil TiO_2 nano-štapicastrutih kristala. Takođe, ovi nano-štapici imaju veliku tendenciju za aglomeraciju orjentaciono zavisnim povezivanjem duž $\{110\}$ faceta, povećavajući na taj način odnos oksidacionih $\{111\}$ /redukcionih $\{110\}$ površina. Kvantitativnom simulacijom faznog kontrasta visokorezulucionih slika dobijenih korišćenjem aberaciono korigovanog transmisioanog elektronskog mikroskopa utvrđeno je prisustvo deficitarnosti kiseonika (kiseonikovih vakansija) u iznosu od oko 10 at.%. Dobijeni rutil TiO_2 nanoštapici aglomerišu sa velikim odnosom $\{111\}/\{110\}$ površina i pokazuju veliku fotokatalitičku aktivnost. U Zaključku (poglavlje 12) disertacije sumirani su najznačajniji zaključci proizašli iz rada na ovoj disertaciji. U delu Literatura citirane su reference korišćene tokom izrade doktorske disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Zbog sve veće složenosti zagađujućih supstanci u otpadnim vodama, konvencionalne tehnike često nisu dovoljno efikasne za prečišćavanje i dezinfekciju zagađenih voda. Za uklanjanje zagađujućih materija iz voda koriste se razne fizičko-hemijske metode, koje su često skupe, a nisu dovoljno efikasne. Ove metode obuhvataju procese: koagulacije, precipitacije, reverzne osmoze, adsorpcije na aktivnom uglju i dr., kojima se uklanjaju zagađujuće materije, ali se ovim procesima one ne razgrađuju već koncentrišu u nekom drugom medijumu, koji zahteva naknadnu obradu, što predstavlja dodatni problem.

Istraživanja poslednjih godina su usmerena na razvijanje i implementaciju efikasnih i ekonomski isplativih alternativnih tehnologija za pripremu pijaćih i prečišćavanje otpadnih voda. Među njima su od posebnog značaja napredni oksidacioni procesi (Advanced Oxidation Processes – AOP) ili napredne tehnologije oksidacije (Advanced Oxidation Technologies – AOT), koji se baziraju na hemijskoj i fotolitičkoj katalizi. U naprednim oksidacionim procesima (AOP) se različitim kombinacijama vodonik-peroksida, ozona, UV zračenja i TiO_2 , ali takođe i kombinacijom vodonik-peroksida sa jonima gvožđa u tzv. Fenton – ovom reagensu, stvaraju visoko reaktivni hidroksilni radikali, $\bullet\text{OH}$, koji su u stanju da mineralizuju organske supstance do vode, CO_2 i mineralnih kiselina.

U poređenju sa tehnologijama koje koriste UV/O₃ i UV/H₂O₂, poluprovodnička TiO₂ fotokataliza koja ne uključuje nikakve hemikalije i koristi UV–A oblast spektra sunčevog zračenja, sve više privlači pažnju.

Titan(IV)-oksid (TiO₂) je zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti, hemijske i biološke inertnosti, otpornosti na fotoindukovanu i hemijsku koroziju, netoksičnosti i relativno niske cene, jedan od najčešće proučavanih poluprovodničkih materijala za primenu u dekontaminaciji životne sredine, samo-čišćenju, uklanjanju mirisa, sterilizaciji i obnovljivim izvorima energije. TiO₂ se najčešće javlja u tri kristalne faze: rutil, anatas i brukit. Rutil je najčešća kristalna faza TiO₂ u prirodi, dok je anatas manje termodinamički stabilna faza. Međutim, zbog široke zabranjene zone i velike brzine rekombinacije fotogenerisanih parova elektron-šupljina, uprkos brojnim istraživanjima, efikasnost fotokatalizatora je i dalje mala za potencijalnu praktičnu primenu.

Poslednjih godina istraživanja u ovoj oblasti su usmerena na povećanje efikasnosti fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida. Generalno, fotokatalitička efikasnost TiO₂ se može povećati: (1) smanjenjem energije zabranjene zone dopiranjem i/ili proširenjem apsorpcije (u vidljivu oblast) upotrebom fotosenzitizera, (2) poboljšanjem razdvajanja (smanjenjem brzine rekombinacije) fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja (elektron/šupljina) i (3) povećanjem specifične površine i kvaliteta aktivnih mesta (za adsorpciju zagađujućih supstanci koje je potrebno fotokatalitički razgraditi).

Zbog toga je u okviru ove doktorske disertacije detaljno proučeno dobijanje, karakterizacija i primena nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih katalizatora sa povećanom fotokatalitičkom efikasnošću, primenom tri gore navedena pravca (načina).

Na osnovu opsežnog pregleda literature, može se zaključiti da se istraživanja u okviru ove doktorske disertacije uklapaju u svetske trendove i ukazuju na značaj i aktuelnost proučavane problematike.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U literaturnom pregledu doktorske disertacije navedeno je 217 literaturnih navoda, od kojih najveći broj čine najnoviji radovi iz međunarodnih časopisa sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije. Navedene reference sadrže eksperimentalne rezultate istraživanja mnogih istraživača, analizu i diskusiju dobijenih rezultata i izvedene zaključke, kao i teorijske osnove primenjenih metoda ispitivanja, njihove mogućnosti i ograničenja. U okviru literaturnih navoda nalaze se i reference kandidata Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije, proistekle iz ove disertacije, koje su objavljene u vrhunskim međunarodnim časopisima i saopštene na značajnim međunarodnim konferencijama. Kandidat je proširio do sada poznata saznanja o postupcima sinteze, modifikacije i karakterizacije nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih katalizatora sa

povećanom fotokatalitičkom efikasnošću koji poseduju potencijal za primenu u dekontaminaciji životne sredine i obnovljivim izvorima energije.

Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidat priložio, kao i iz popisa literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja, kao i poznavanje aktuelnog stanja istraživanja u ovoj oblasti u svetu.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjene su savremene naučne metode za karakterizaciju sintetisanih nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih katalizatora na bazi titan(IV)-oksida i ispitivanje njihove fotokatalitičke aktivnosti. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) je korišćena za identifikaciju prisutnih kristalnih faza u sintetisanim fotokatalizatorima. Za analiziranje morfologije dobijenih nanstrukturnih fotokatalizatora korišćene su sledeće metode: visokorezuluciona, konvencionalna i skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM/CTEM/STEM), skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja dobijena neelastičnim rasipanjem elektrona pod velikim uglovima (HAADF-STEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM/FESEM) i mikroskopija atomskih sila (AFM). Elementarni sastav i elektronska struktura dopiranih katalizatora proučavana je fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima (XPS). Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je primenjena kao kvalitativna metoda kojom su na osnovu položaja apsorpcionih traka, identifikovane funkcionalne grupe sintetisanih čistih i nanokompozitnih fotokatalizatora. UV-Vis spektroskopija je korišćena u ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih katalizatora, praćenjem smanjenja apsorbanse jedinjenja koje se razgrađuje u funkciji vremena ozračivanja. Za određivanje pomeraja granice apsorpcije, tj. energije zabranjene zone sintetisanih katalizatora korišćena je UV-Vis difuziono-refleksiona spektroskopija. Atomi sastav dobijenih materijala je određen korišćenjem spektroskopije gubitka energije elektrona (EELS). Boehm analiza je primenjena za određivanje vrste i količine funkcionalnih grupa prisutnih na površini oksidovanih i amino-funkcionalizovanih višeslojnih ugljeničnih nanocevi (MWCNT) korišćenih za sintezu nanokompozitnih fotokatalizatora. Sintetisani fotokatalizatori su karakterisani i određivanjem specifične površine B.E.T. metodom i parametara mezoporoznosti (B.J.H. metodom).

3.4. Primenljivosti ostvarenih rezultata

Na osnovu objavljenih literaturnih podataka iz ove oblasti, eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata u okviru ove doktorske disertacije, ostvaren je veliki doprinos u razvoju novih nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih katalizatora poboljšane fotokatalitičke aktivnosti. Podaci dobijeni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti i postojanosti sintetisanih katalizatora važni su sa aspekta potencijalne primene dobijenih materijala u oblastima zaštite životne sredine i obnovljivih izvora energije.

Rezultati i zaključci izneti u disertaciji značajni su za dalji razvoj materijala željenog faznog sastava, strukture i fotokatalitičke aktivnosti, kao i za nove mogućnosti primene materijala u oblasti zaštite životne sredine, fotonaponskim sistemima, senzorima, sterilizaciji, samočišćenju, itd.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Veljko Đokić, dipl. ing. tehnologije je tokom izrade doktorske disertacije ispoljio izuzetnu stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenata, korišćenju različitih tehnika karakterizacije materijala i analizi rezultata. Kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalni naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U okviru ove doktorske disertacije ostvaren je značajan doprinos u razvoju novih nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih katalizatora poboljšane fotokatalitičke aktivnosti primenom metode pulsne laserske depozicije i različitih sol-gel postupaka sinteze. Najznačajniji naučni doprinosi ove disertacije su:

- dobijeni su visokoefikasni nedopirani i dopirani TiO_2 filmovi pulsnom laserskom depozicijom na staklenim supstratima u atmosferi kiseonika, metana, azota i mešavini kiseonika i azota.

- utvrđen je uticaj prirode i pritiska ambijentalnog gasa na morfološke i teksturalne karakteristike, fazni sastav, elektronsku strukturu i fotokatalitičku aktivnost tako dobijenih nedopiranih i dopiranih filmova titan(IV)-oksida.
- dobijeni su nanostrukturni fotokatalizatori na bazi TiO_2 /modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi, sol-gel postupkom, hidrolizom $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$, čime je obezbeđeno hemijsko vezivanje anatas TiO_2 nanočestica na oksidovanim- ili amino-funkcionalizovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima;
- utvrđen je uticaj oksidacije i naknadne amino-funkcionalizacije MWCNT na morfološke i teksturalne karakteristike, fazni sastav i fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora.
- dobijeni su nanokompozitni fotokatalizatori TiO_2 /oksidovane MWCNT velike fotokatalitičke aktivnosti primenom reaktivnijeg Ti-prekursora (TiBr_4) i ugljeničnih nanocevi oksidisanih različitim postupcima oksidacije;
- utvrđen je uticaj četiri različita oksidativna tretmana MWCNT na morfološke i teksturalne karakteristike, fazni sastav i fotokatalitičku aktivnost sintetisanih nanokompozitnih fotokatalizatora.
- razvijen je niskotemperaturni postupak za dobijanje visokoaktivnog nano-štapčastog rutil TiO_2 fotokatalizatora polazeći od perokso-titanskog kompleksa.
- utvrđen je uticaj molarnog odnosa $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}_2$ i vremena razgradnje perokso-titanskog kompleksa na kristalnu strukturu, veličinu kristalita i razvoj morfologije na nanometarskom nivou, kao i na fotokatalitičku aktivnost samo-organizovanih nanokristalnih agregata rutil TiO_2 .

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja u okviru ove disertacije su koncipirana nakon detaljne analize literature iz oblasti sinteze, karakterizacije i primene fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida. Uprkos mnogobrojnim istraživanjima u ovoj oblasti, efikasnost fotokatalizatora je i dalje mala za potencijalnu praktičnu primenu. Poslednjih godina istraživanja su usmerena u pravcu povećanja efikasnosti fotokatalizatora te su zbog toga glavni naučni ciljevi istraživanja u okviru ove doktorske disertacije usmereni na sintezu, karakterizaciju i primenu nedopiranih, dopiranih i nanokompozitnih katalizatora poboljšane fotokatalitičke efikasnosti.

Na osnovu definisanih ciljeva istraživanja, određena je metodologija istraživanja koja je primenjena u doktorskoj disertaciji. Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja, i rezultata istraživanja dobijenih u okviru ove disertacije, može se primetiti da su dobijeni veoma obećavajući rezultati u pogledu potencijalne praktične primenene sintetisanih fotokatalizatora u oblastima zaštite životne sredine i obnovljivih izvora energije.

4.3. Verifikacija rezultata u časopisima i saopštenjima na konferencijama

Kandidat Veljko Đokić, dipl. inž. tehnologije je svoje rezultate potvrdio objavljivanjem radova u vodećim međunarodnim i nacionalnim časopisima i saopštavanjem većeg broja radova na međunarodnim skupovima. Iz disertacije su proistekla tri rada objavljena u vrhunskom međunarodnom časopisu, a četvrti rad je u pripremi.

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

5. G. Socol, Yu. Gnatyuk, N. Stefan, N. Smirnova, **V. Djokić**, C. Sutan, V. Malinovski, A. Stanculescu, O. Korduban, I.N. Mihailescu, "Photocatalytic activity of pulsed laser deposited TiO₂ thin films in N₂, O₂ and CH₄", Thin Solid Films, 518 (2010) 4648-4653 (ISSN: 0040-6090, IF (2010) = 1,935)
6. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Miodrag Mitrić, Petar S. Uskoković, Rada D. Petrović, Velimir R. Radmilović, Djordje T. Janačković, "Preparation of TiO₂/carbon nanotubes photocatalysts: The influence of the method of oxidation of the carbon nanotubes on the photocatalytic activity of the nanocomposites", Ceramics International, 38 (2012) 6123-6129 (ISSN: 0272-8842, IF (2012) = 1,789)
7. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Ovidiu Ersen, Petar S. Uskoković, Rada D. Petrović, Velimir R. Radmilović, Djordje T. Janačković, "The dependence of the photocatalytic activity of TiO₂/carbon nanotubes nanocomposites on the modification of the carbon nanotubes", Ceramics International, prihvaćen za štampu (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.052>) (2013) (ISSN: 0272-8842, IF (2012) = 1,789)
8. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Miodrag Mitrić, Ovidiu Ersen, Rada D. Petrović, Velimir R. Radmilović, Djordje T. Janačković, "Highly active rutile TiO₂ nanocrystalline photocatalysts", u pripremi (2013)

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34):

1. G. Socol, N. Stefan, I. N. Mihailescu, **V. Djokic**, Dj. Janackovic, C. Sutan, V. Malinovski, A. Moldovan, „Effect of doping with carbon and nitrogen on photocatalytic activity of TiO₂ thin films synthesized by pulsed laser deposition”,

- International School and Conference on Photonics - PHOTONICA 09, Book of Abstracts, p.86, Belgrade, Serbia, 2009.
2. **V. Djokić**, A. D. Marinković, M. Mitrić, V. Radmilović, P. Uskoković, R. Petrović, Dj. Janačković, „Highly active rutile TiO₂ nanocrystalline photocatalysts with synergistic exposed crystal faces”, 2nd International workshop: Characterization, properties and applications of nanostructured ceramics, polymers and composites, Book of Abstracts, p.49, Belgrade, Serbia, 2011.
 3. **V. Djokić**, A. Marinković, M. Mitrić, V. Radmilović, P. Uskoković, R. Petrović, Dj. Janačković, „Preparation of TiO₂/MWCNT photocatalysts: the influence of the MWCNT oxidation method on the photocatalytic activity”, 2nd International workshop: Characterization, properties and applications of nanostructured ceramics, polymers and composites, Book of Abstracts, p.50, Belgrade, Serbia, 2011.
 4. **Veljko R. Djokić**, Aleksandar D. Marinković, Miodrag Mitrić, Igor Balać, Petar S. Uskoković, Rada D. Petrović, Djordje T. Janačković, „Preparation of TiO₂/MWCNT nanocomposite photocatalysts: the influence of the MWCNT functionalization method on the photocatalytic activity”, 7th International Conference on NANOSTRUCTURED POLYMERS AND NANOCOMPOSITES, Prague, Czech Republic, April 24 - 27, 2012.

5. ZAKLJUČAK

Kratak osvrt na disertaciju u celini

Na osnovu svega napred iznetog Komisija smatra da doktorska disertacija Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**”, predstavlja značajan i originalni naučni doprinos u oblasti Hemije i hemijske tehnologije, što je potvrđeno objavljivanjem radova u vodećim međunarodnim i nacionalnim časopisima i saopštavanjem većeg broja radova na međunarodnim skupovima.

Predlog Komisije Nastavno-naučnom veću

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati ovaj Referat i da ga zajedno sa podnetom disertacijom Veljka Đokića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „**Sinteza, karakterizacija i primena nedopiranih i dopiranih nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida**” izloži na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te da nakon završetka ove procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije.

Beograd, 11.09.2013.

Članovi komisije:

dr Đorđe Janačković, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

dr Rada Petrović, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

dr Dušan Mijin, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

dr Aleksandar Marinković, doc.
Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Miroslav Dramićanin
Naučni savetnik INN Vinča i red. prof., Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu