

Факултет ТЕХНОЛОШКО-
МЕТАЛУРШКИ

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/120

Веће научних области техничких наука

(Број захтева)

(Назив већа научне области коме се захтев
упућује)

5. 6. 2024.

(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на одлуку о прихватању теме докторске дисертације
и о одређивању ментора

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о прихватању теме докторске дисертације:

Утицај модификовања површине графитног угљеник(IV)-нитрида различитим
поступцима на стабилност хетероспоја у композитним фотокатализаторима за редукцију
шестовалентног хрома

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

Јана (Љубомир) Петровић

2. Претходно образовање (назив и седиште факултета, студијски програм):

Универзитет у Београду,

Технолошко-металуршки факултет, Мастер студије, Мастер инжењер технологије

3. Година завршетка
претходног нивоа студија: 2021.

4. Година уписа на докторске студије: 2021.

5. Назив студијског програма
докторских студија:

Хемијско инжењерство

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ :

Име и презиме ментора: **др Рада Петровић**

Звање: Редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. Albrbar A. J., Djokić V., Bjelajac A., Kovač J., Ćirković J., Mitrić M., Janačković Dj., **Petrović R.**: *Visible-light active mesoporous, nanocrystalline N,S-doped and co-doped titania photocatalysts synthesized by non-hydrolytic sol-gel route*, -Ceramics International, Vol. 42, 2016, 16718–16728. ISSN 0272-8842, IF (2016) = 2,986; <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.144>
2. Knežević N. Ž., Ilić N., Dokić V., **Petrović R.**, Janačković Dj.: *Mesoporous silica and organosilica nanomaterials as UV-blocking agents*, -ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 10, 2018, 20231-20236, ISSN 1944-8244, IF(2018) = 8,456; <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04635>
3. Bjelajac A., **Petrović R.**, Vujancević J., Veltruska K., Matolin V., Siketić Z., Provatas G., Jakšić M., Stan G., Socol G., Mihailescu I., Janačković Dj.: *Sn-doped TiO₂ nanotubular thin film for photocatalytic degradation of methyl orange dye*, -Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 147, 2020, 109609. ISSN 0022-3697, IF(2020) = 3,005. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109609>
4. Milovanović B., Marinović S., Vuković Z., Milutinović-Nikolić A., **Petrović R.**, Banković P., Mudrinić T.: *The influence of cobalt loading on electrocatalytic performance toward glucose oxidation of pillared montmorillonite-supported cobalt*, -Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 915, 2022, 116332, ISSN 1572-665, IF (2021) = 4,598. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116332>
5. Bjelajac A., **Petrović R.**, Stan G. E., Socol G., Mihailescu A., Mihailescu I. N., Veltruska K., Matolin V., Siketić Z., Provatas G., Jakšić M., Janačković Dj., *C-doped TiO₂ nanotubes with pulsed laser deposited Bi₂O₃ films for photovoltaic application*, -Ceramics International, Vol. 48, 2022, 4649–4657, ISSN 0272-8842, IF (2021) = 5,532. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.251>

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

- Прилог
1. Одлука Наставно-научног већа о прихватању теме и одређивању ментора
 2. Извештај Комисије о оцени научне заснованости теме докторске дисертације

Напомена: Факултет доставља Универзитету захтев са прилозима у електронској форми и у једном писаном примерку за архиву Универзитета

ДП

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 43. Правилника о докторским студијама ТМФ-а на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 30.5.2024. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата
за израду докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобрава израда докторске дисертације **Јане Петровић**, број индекса 4028/21, под називом: **„Утицај модификовања површине графитног угљеник(IV)-нитрида различитим поступцима на стабилност хетероспоја у композитним фотокатализаторима за редукцију шестовалентног хрома“**.

Одлуку о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације доноси Универзитет у Београду.

За ментора се одређује др Рада Петровић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

Одлуку доставити: Универзитету у Београду, кандидату, ментору, Служби за наставно студентске послове и архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидаткиње Јане Љ. Петровић, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду бр. 35/76 од 11. априла 2024. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидаткиње Јане Љ. Петровић, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације и научне заснованости теме **„Утицај модификовања површине графитног угљеник(IV)-нитрида различитим поступцима на стабилност хетероспоја у композитним фотокатализаторима за редукцију шестовалентног хрома“**.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидаткиње, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидаткињи

1.1. Биографски подаци

Јана Љ. Петровић, мастер инжењер технологије, рођена је 10. 6. 1997. године у Београду. Основну школу „Сутјеска“ завршила је у Земуну, као носилац Вукове дипломе. Природно-математички смер Девете гимназије „Михаило Петровић Алас“ завршила је 2016. године. Технолошко - металуршки факултет уписала је 2016. године, студијски програм Хемијско инжењерство - неорганска хемијска технологија, на ком је дипломирала 2020. године са просечном оценом 9,76. Завршни рад под називом „Наношење вишеслојних превлака на 3D штампаном имплантату од титана“ је одбранила са просечном оценом 10,0 под менторством проф. др Ђорђа Јанаћковића. Током основних академских студија била је добитник награде „Панта С. Тутунџић“ за постигнут успех у свакој школској години, коју додељује Технолошко - металуршки факултет.

Мастер академске студије је на истом студијском програму завршила 2021. године са просечном оценом 10,0. Мастер рад под називом „Синтеза фотокатализатора за редукцију шестовалентног хрома модификовањем титан(IV)-оксида наночестицама бакра и/или кадмијум - сулфида“ одбранила је са просечном оценом 10,0 под менторством проф. др Раде Петровић и тиме стекла звање мастер инжењер технологије – мастер хемијски инжењер. По завршетку мастер студија уписала је докторске академске студије 2021. године на смеру Хемијско инжењерство, под менторством проф. др Раде Петровић. Положила је све испите предвиђене планом и програмом, укључујући и Завршни испит, са просечном оценом 9,82.

У звање истраживач – приправник изабрана је у новембру 2021. године, а прве две године докторских студија била је стипендиста Министарства просвете, науке и технолошког развоја. Од 1. децембра 2023. године запослена је у Иновационом центру Технолошко - металуршког факултета у Београду д.о.о. У мају 2024. године је у оквиру пројекта *Twinning to excel materials engineering for medical devices – ExcellMater* провела две недеље на стручном усавршавању у Aalto University, Хелсинки, Финска.

1.2. Стечено научно истраживачко искуство

Јана Љ. Петровић, мастер инжењер технологије је школске 2021/2022. уписала докторске академске студије на Технолошко – металуршком факултету Универзитета у Београду на студијском програму Хемијско инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија и одбранила завршни испит под насловом „Фотокаталитичка редукција шестовалентног хрома“. Списак положених испита са оценама и бодовима приказан је у следећој табели:

Назив предмета	Оцена	ЕСПБ
Одабрана поглавља математичке анализе	10	5
Феномени преноса у инжењерству материјала	10	5
Хемијска кинетика	8	5
Одабрана поглавља инструменталне анализе	10	7
Теоријски основи керамике и стакла	10	5
Термодинамика чврстог стања	10	5
Физика материјала	10	4
Физика чврстог стања	10	4
Хемија чврстог стања	10	5
Нискотемпературни керамички процеси	10	5
Завршни испит	10	30
Просечна оцена	9,82	
Збир ЕСПБ	80	

Списак објављених научних радова и саопштења:

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. **Petrović J.**, Lazarević S., Barać N., Ugrinović V., Janačković Đ., Petrović R.: *Carbon quantum dots-assisted CdS/TiO₂ heterojunction for photocatalytic reduction of hexavalent chromium under visible light*, Programme and the Book of Abstracts, Conference on Electron Microscopy of Nanostructures ELMINA2022, Belgrade 2022, Serbia, p. 196. ISBN: 978-86-7025-943-0

2. **Petrović J.**, Radovanović Ž., Lazarević S., Janačković Đ., Petrović R.: *Heterojunctions based on g-C₃N₄ for the photocatalytic reduction of Cr(VI)*, Programme and the Book of Abstracts,

Twentieth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, Belgrade 2022, Serbia, p. 73. ISBN: 978-86-80321-37-0.

3. **Petrović J.**, Radovanović Ž., Lazarević S., Janačković Đ., Petrović R.: *Enhancement of g-C₃N₄ with sulfuric acid treatment for photocatalytic reduction of Cr(VI)*, Programme and the Book of Abstracts, The twenty-fourth annual conference Yucomat – Materials Research Society of Serbia, Herceg Novi 2023. Montenegro, p. 159. ISBN: 978-86-919111-8-8.

4. **Petrović J.**, Radovanović Ž., Lazarević S., Janačković Đ., Petrović R.: *Acid treated g-C₃N₄ photocatalysts for the photocatalytic reduction of Cr(VI)*, Programme and the Book of Abstracts, 15th EcerS Conference for Young Scientists in Ceramics, Novi Sad 2023, Serbia, p. 89. ISBN: 978-86-6253-174-2.

5. **Petrović J.**, Radovanović Ž., Lazarević S., Janačković Đ., Petrović R., Gasik M.: *The effect of sulfuric acid treatment on physicochemical properties of g-C₃N₄ and its efficiency for photocatalytic reduction of Cr(VI)*, Hemijska Industrija, 78(1S) (2024) p. 71. ISSN: 0367–598X.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (M63)

1. **Petrović J.**, Lazarević S., Radovanović Ž., Petrović R., *Fotokatalitička redukcija šestovalentnog hroma primenom grafitnog ugljenik(IV)-nitrida kao fotokatalizatora*, Zbornik radova 44. međunarodne konferencije „Vodovod i kanalizacija 23“, Златибор 2023, str. 176-182. ISBN:978-86-80067-59-9.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

1. **Petrović J.**, Barać N., Lazarević S., Radovanović Ž., Janačković Đ., Petrović R.: *Фотокатализатори на бази TiO₂ за редукацију Cr(VI)*, Kratki izvodi radova i knjiga radova 58. Savetovanja Srpskog hemijskog društva, Београд 2022, стр. 106. ISBN: 978-86-7132-079-5.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу увида у досадашњи научноистраживачки рад и остварене резултате током докторских студија, Комисија је утврдила да је Јана Љ. Петровић, мастер инжењер технологије, показала изузетну склоност за бављење научноистраживачким радом, што се огледа у способности да критички анализира литературу, самостално креира и реализује истраживања, дискутује резултате, презентује резултате на домаћим и међународним конференцијама и пише научне радове. У области истраживања предложене теме докторске дисертације до сада је на пет међународних конференција имала усмена саопштења која су штампана у изводу, једно саопштење са националног скупа је штампано у целини и једно у изводу. На основу наведеног, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ научног истраживања

Загађење животне средине шестовалентним хромом, Cr(VI), представља опасност за све биолошке системе због токсичности, способности да се биоаккумулира и немогућности биоразградње. Нарочито велики утицај Cr(VI) може да има на здравље људи, с обзиром да има канцерогено и мутагено дејство. Повећано присуство Cr(VI) у природним водама је увек резултат антропогених активности, односно коришћења Cr(VI) у индустријским процесима, као што су производња нерђајућег челика, формирање превлака против корозије на различитим металима, производња пигмената за текстилну и индустрију папира, штављење коже, заштита производа од дрвета итд [1-3]. Стога уклањање шестовалентног хрома из отпадних вода ових индустријских процеса представља веома значајан аспект очувања животне средине. Најчешће примењиван поступак за уклањање Cr(VI) из индустријских отпадних вода је хемијска редукција до мање токсичног Cr(III), који се затим таложи у облику Cr(OH)₃. Овај поступак се може унапредити ако се уместо хемијске примени фотокаталитичка редукција под дејством ултраљубичастог, а посебно видљивог зрачења, коришћењем одговарајућих полупроводника као фотокатализатора [4, 5].

Полупроводни материјали могу да се активирају дејством зрачења одговарајуће таласне дужине, при чему електрони прелазе у проводну зону, остављајући шупљину у валентној зони. Како би фотокаталитичка редукција Cr(VI) била што ефикаснија, а истовремено економична, фотокатализатор треба да буде активан под дејством видљивог зрачења, стабилан у киселој средини, да има што мањи степен рекомбинације фотогенерисаних електрона и шупљина, велику квантну ефикасност и велики број активних места на површини. Графитни угљеник(IV)-нитрид (g-C₃N₄) је један од полупроводничких материјала који је највише коришћен за фотокаталитичку редукцију Cr(VI) захваљујући великом потенцијалу проводне зоне, односно великом редукционом потенцијалу електрона, релативно уској забрањеној зони (~2,7 eV) [6], нетоксичности и могућности да се једноставно синтетише термичком полимеризацијом прекурсора који садрже азот попут урее, тиоурее, меламина, цијанамида или дицијанамида [7, 8]. Упркос бројним предностима, фотокаталитичка ефикасност, а тиме и практична примена g-C₃N₄ је ограничена превасходно због велике брзине рекомбинације фотогенерисаних електрона и шупљина и малог броја активних места на површини [9]. Такође, иако g-C₃N₄ може да се активира видљивим зрачењем, искоришћење соларне енергије је ипак релативно мало, јер је мали део спектра са таласним дужинама < ~ 460 nm погодан за активирање, тако да је од великог значаја проширити праг апсорпције на већи део видљивог спектра.

Бројне модификације су представљене за превазилажење наведених недостатака g-C₃N₄ и повећање ефикасности фотокаталитичке редукције Cr(VI). Допирањем јонима/атомима метала и неметала утиче се на електронску структуру g-C₃N₄ и ширину забрањене зоне. Синтезом композитних фотокатализатора образовањем хетероспоја са другим полупроводником, угљеничним материјалима или наношењем наночестица метала на површину g-C₃N₄ обезбеђује се боље раздвајање фотогенерисаних електрона и шупљина [10]. Додатно, наночестице метала показују тзв. „*localized surface plasmonic resonance (LSPR)*“ ефекат, који им омогућава да апсорбују видљиво зрачење, што обезбеђује већу активност композитног фотокатализатора под дејством видљивог зрачења. Овај ефекат је прво примећен код наночестица племенитих метала (Ag, Au, Pt), али због њихове високе

цене истраживања су проширена и утврђено је да и прелазни метали показују иста својства, а најчешће се користе бакар и гвожђе.

Одговарајући хетероспој између два различита полупроводника омогућава првенствено побољшано раздвајање фотогенерисаних електрона и шупљина, а уколико се користе полупроводници са ужом забрањеном зоном побољшава се и апсорпција видљивог зрачења. За фотокаталитичку редукцију Cr(VI) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ је углавном повезиван са полупроводницима тако да се образује хетероспој типа II, код кога је могућ прелазак фотогенерисаних електрона са полупроводника чији је проводни ниво виши (негативнији редукциони потенцијал) на полупроводник са нижим проводним нивоом. Иако се на овај начин смањује степен рекомбинације електрона и шупљина, добија се композитни фотокатализатор са мањим редукционим потенцијалом електрона у односу на $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Да би се то превазишло, развијени су хетероспојеви са посредником за пренос наелектрисања између полупроводника, тзв. z-шеме, при чему је посредник најчешће наночестица метала. Предност z-шеме у односу на хетероспој типа II је боља расподела електрона и шупљина, јер се електрони са проводног нивоа једног полупроводника преко носиоца наелектрисања рекомбинују са шупљинама са валентног нивоа другог полупроводника, при чему електрони са већим редукционим и шупљине са већим оксидационим потенцијалом остају слободни да учествују у реакцијама. Избором одговарајућег полупроводника и наночестица метала за модификовање $g\text{-C}_3\text{N}_4$ могу се добити композитни фотокатализатори стабилни у киселој средини, већег редукционог потенцијала, боље апсорпције видљивог зрачења, а тиме и веће фотокаталитичке ефикасности за редукцију Cr(VI). Међутим, да би се добили стабилни композити који ће моћи да се користе у више циклуса фотокатализе, потребно је да се оствари добар контакт између компоненти хетероспоја, што може да се постигне образовањем хемијских веза помоћу функционалних група на граници фаза [5, 11].

Различитим поступцима модификовања уводе се функционалне групе које утичу на карактеристике површине, морфологију и на електронску структуру $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [12, 13]. Групе које садрже електронегативне елементе, попут кисеоника, доприносе привлачењу електрона ка површини, што утиче повољно на раздвајање електрона и шупљина, а истовремено обезбеђују већи број активних места и бољи контакт на граници фаза два материјала [9, 13-15]. Додатно, утичу на повећање хидрофилности, а тиме и на боље дисперговање $g\text{-C}_3\text{N}_4$ у воденој средини, захваљујући чему је већа површина изложена како јонима Cr(VI) који треба да се адсорбују, тако и зрачењу које треба да активира фотокатализатор. Један од најједноставнијих начина да се модификује и функционализује површина $g\text{-C}_3\text{N}_4$ је употребом неорганских киселина, а најчешће сумпорне киселине. Концентрована сумпорна киселина је јако оксидационо средство и првенствено је коришћена за добијање нанослојева $g\text{-C}_3\text{N}_4$ поступком ексфолијације, тако да крајњи материјал поседује већу специфичну површину и више функционалних група које садрже кисеоник, пре свега карбоксилне, карбонилне и хидроксилне групе [16-18]. Међутим, до сада нису спроведена систематска испитивања утицаја концентрације сумпорне киселине на својства и ефикасност фотокаталитичке редукције Cr(VI) графитног угљеник(IV)-нитрид добијеног од урее.

Још једна од метода која је нашла примену за модификовање површине $g\text{-C}_3\text{N}_4$ је плазма поступак, где се површина узорка „бомбардује“ честицама велике енергије (електронима, јонима, слободним радикалима), што доведи до формирања нових функционалних група, ексфолијације материјала и образовања површинских дефеката [19, 20]. Утицај плазма

третмана на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ зависи од врсте плазме, услова и гаса који се користи. За повећање садржаја група које садрже кисеоник највише се користи струја ваздуха, што додатно обезбеђује и економичност овог поступка. Плазма третман може да се примени на чист $g\text{-C}_3\text{N}_4$, али се додатна ефикасност постиже када се у структуру $g\text{-C}_3\text{N}_4$ прво уведу дефекти (у виду вакансија или допанта), чиме се такође утиче и на ширину забрањене зоне и степен раздвајања електрона и шупљина. Увођењем дефеката у структуру долази до отварања прстена $g\text{-C}_3\text{N}_4$, тако да нове функционалне групе могу да се вежу на „изложеним“ крајевима [13, 20]. И у случају допирања $g\text{-C}_3\text{N}_4$ кисеоником долази до отварања прстена, тако да се лакше уводе карбоксилне, карбонилне и хидроксилне групе на отворене крајеве. Осим тога, наводи се да $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допиран кисеоником има ужу забрањену зону и порознију структуру, што може да повећа фотокаталитичку активност $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [14, 21]. До сада у литератури није испитиван утицај плазма третман на својства и фотокаталитичку ефикасност кисеоником фопираног $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Иако постоје теоријске основе које упућују на то да поступци модификовања површине утичу на образовање и стабилност композитних фотокатализатора, као и да присуство функционалних група које садрже кисеоник има битну улогу у формирању хетероспоја образовањем хемијске везе, не постоје систематска испитивања утицаја врсте и степена функционализације на образовање и стабилност композитних фотокатализатора на бази $g\text{-C}_3\text{N}_4$ за фотокаталитичку редукцију Cr(VI) .

Из тог разлога, предмет истраживања ове дисертације је испитивање утицаја модификовања површине сумпорном киселином и плазма третманом на стабилност хетероспоја $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и наночестица метала и/или другог полупроводног материјала и фотокаталитичку ефикасност добијених композитних фотокатализатора за редукцију Cr(VI) . $g\text{-C}_3\text{N}_4$, који ће бити синтетисан термичком полимеризацијом уреe, биће модификован сумпорном киселином различитих концентрација и DBD (*dielectric barrier discharge*) плазмом у струји ваздуха на атмосферском притиску, при чему ће плазмом бити третиран и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допиран различитим количинама кисеоника, коришћењем различитих количина оксалне киселине у смеси са уреом. Биће испитан утицај ових модификација на физичко-хемијска својства и фотокаталитичку ефикасност $g\text{-C}_3\text{N}_4$. У даљој фази истраживања биће депоноване наночестице бакра, односно сребра на претходно модификоване $g\text{-C}_3\text{N}_4$, различитим методама: хемијском или фоторедукцијом јона бакра, односно сребра, који су или претходно адсорбовани или су у раствору, како би се испитао утицај услова депоновања на равномерност наношења наночестица и стабилност везе. На основу карактеризације синтетисаних материјала и испитивања ефикасности фотокаталитичке редукције Cr(VI) утврдиће се улога функционалних група које садрже кисеоник на површини $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на расподелу наночестица на површини $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [22]. Додатно, биће упоређена својства добијених фотокатализатора и утврђена могућност коришћења наночестица бакра уместо наночестица племенитих метала.

За формирање хетероспојева са $g\text{-C}_3\text{N}_4$ идеално би било користити полупроводник чије су позиције валентне и проводне зоне такве да се образује хетероспој типа II, код кога је положај проводне зоне изнад проводне зоне $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а да је при томе стабилан у киселој средини и активан под дејством видљивог зрачења. Један од веома малог броја таквих полупроводника, а који се могу синтетисати на једноставан начин, као што је преципитација, је цинк-ферит (ZnFe_2O_4). Иако се у литературни могу наћи и другачији

подаци о позицији зона, у највећем броју случајева се наводи да је проводна зона ZnFe_2O_4 изнад проводне зоне $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [23-25]. Композити модификованих $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и ZnFe_2O_4 ће бити синтетисани преципитацијом у хидротермалним условима, коришћењем водених раствора соли цинка и гвожђа, уз додатак урее која се на повишеним температурама разлаже ослобађајући хидроксилне јоне. На крају, када се утврде оптимални услови модификовања $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и услови депоновања наночестица метала и ZnFe_2O_4 , биће синтетисан тројни композитни фотокатализатор у циљу образована тзв. z-шеме, тако да се на $\text{g-C}_3\text{N}_4$ прво нанесу наночестице бакра или сребра, које имају улогу посредника за пренос електрона, а након тога и ZnFe_2O_4 . Фотокаталитичка ефикасност овог тројног фотокатализатора под дејством видљивог зрачења биће упоређена са ефикасношћу одговарајућих двојних композитних фотокатализатора.

Списак литературе:

- [1] Yuan G., Li F., Li K., Liu J., Li J., Zhang S., Jia Q., Zhang H.: *Research Progress on Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Polluted Water*, - Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol 94, No 4, 2020, pp. 1142-1155.
- [2] Tumolo M., Ancona V., Paola D., Losacco D., Campanale C., Massarelli C., Uricchio V.: *Chromium Pollution in European Water; Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview*, - International Journal of Environmental Research and Public Health, Vol 17, No 15, 2020, 5438.
- [3] Sharma P., Singh S., Parakh S., Tong Y.: *Health hazards of hexavalent chromium (Cr(VI)) and its microbial reduction*, - Bioengineered, Vol 13, No 3, 2022, 4923–4938.
- [4] Zhao Z., An H., Lin J., Feng M., Murugadoss V., Ding T., Liu H., Shao Q., Mai X., Wang N., Gu H., Angaiah S., Guo Z.: *Progress on the Photocatalytic Reduction Removal of Chromium Contamination*, - The Chemical Record-A Journal of the Chemical Society of Japan, Vol 19, No 5, 2018, pp. 873-882.
- [5] Hasiija V., Raizada P., Singh P., Verma N., Khan A., Singh A., Selvasembian R., Kim S., Hussain C., Nguyen V., Le Q.: *Progress on the photocatalytic reduction of hexavalent Cr (VI) using engineered graphitic carbon nitride*, - Process Safety and Environmental Protection, Vol 152, 2021, pp. 663-678.
- [6] Pei J., Li H., Zhuang S., Zhang D., Yu D.: *Recent Advances in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods*, - Catalysts, Vol 13, No 11, 2023, 1402.
- [7] Liang J., Jing C., Wang J., Men Y.: *Photocatalytic Reduction of Cr (VI) over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Photocatalysts Synthesized by Different Precursors*, - Molecules, Vol 26, No 22, 2021, 7054.
- [8] Pourmadadi M., Rahmani E., Eshandi M., Shamsabadipour A., Ghotekar S., Rahdar A., Ferreira L.: *Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) synthesis methods, surface functionalization, and drug delivery applications: A review*, - Journal of Drug Delivery Science and Technology, Vol 79, 2023, 104001.
- [9] Nguyen T., Pham T., Nguyen-Phu H., Shin E.: *The effect of graphitic carbon nitride precursors on the photocatalytic dye degradation of water-dispersible graphitic carbon nitride photocatalysts*, - Applied Surface Science, Vol 537, 2021, 148027.

- [10] Ismael M.: *A review on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis*, - Journal of Alloys and Compounds, Vol 846, 2020, 156446.
- [11] Hasnan N., Mohamed M., Hir Z.: *Surface Physicochemistry Modification and Structural Nanoarchitectures of g-C₃N₄ for Wastewater Remediation and Solar Fuel Generation*, -Advanced Materials Technologies, Vol 7, No 5, 2022, 2100993.
- [12] Li Y., Zhang M., Zhou L., Yang S., Wu Z., Yuhua M.: *Recent Advances in Surface-Modified g-C₃N₄-Based Photocatalysts for H₂ Production and CO₂ Reduction*, - Acta Phys.-Chim.Sin, Vol 37, No 6, 2021, 2009030.
- [13] Zhang Z., Cui L., Zhang Y., Klausen L., Chen M., Sun D., Xu S., Kang S., Shi J.: *Regulation of carboxyl groups and structural defects of graphitic carbon nitride via environmental-friendly glucose oxidase ring-opening modulation*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 297, 2021, 120441.
- [14] Li J., He C., Xu N., Wu K., Huang Z., Zhao X., Nan J., Xiao X.: *Interfacial bonding of hydroxyl-modified g-C₃N₄ and Bi₂O₂CO₃ toward boosted CO₂ photoreduction: Insights into the key role of OH groups*, - Chemical Engineering Journal, Vol 452, 2023, 139191.
- [15] Gu J., Yu Y., Chen S., Shi W., Wang Y., Liao Y., Chen H., Jiang F.: *Heterojunction photocatalyst of cavity shaped Bi₂S₃/g-C₃N₄ for bisphenol a degradation: Regulation of internal electric field via assistance of interfacial functional groups*, - Chemical Engineering Journal, Vol 424, 2021, 130539.
- [16] Cheng F., Wang H., Dong X.: *The amphoteric properties of g-C₃N₄ nanosheets and fabrication of their relevant heterostructure photocatalysts by an electrostatic re-assembly route*, - Chemical Communications, Vol 51, 2015, 7176-7179.
- [17] Zhang M., Yang Y., An X., Zhao J., Bao Y., Hou L.: *Exfoliation method matters: The microstructure-dependent photoactivity of g-C₃N₄ nanosheets for water purification*, - Journal of Hazardous Materials, Vol 424, Part B, 2022, 127424.
- [18] Pawar R., Kang S., Park J., Kim J., Ahn S., Lee C.: *Room-temperature synthesis of nanoporous 1D microrods of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) with highly enhanced photocatalytic activity and stability*, - Scientific Reports, Vol 6, 2016, 31147.
- [19] Xiang Q., Li F., Zhang D., Liao Y., Zhou H.: *Plasma-based surface modification of g-C₃N₄ nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution*, - Applied Surface Science, Vol 495, 2019, 143520.
- [20] Wang D., Zhang Z., Xu S., Guo Y., Kang S., Chang X.: *H₂+CO₂ Synergistic Plasma Positioning Carboxyl Defects in g-C₃N₄ with Engineered Electronic Structure and Active Sites for Efficient Photocatalytic H₂ Evolution*, - International Journal of Molecular Sciences, Vol 23, No 13, 2022, 7381.
- [21] Xiang S., Lin Y., Chang T., Mei B., Liang Y., Wang Z., Sun W., Cai C.: *Oxygen doped graphite carbon nitride as efficient metal-free catalyst for peroxydisulfate activation: Performance, mechanism and theoretical calculation*, - Chemosphere, Vol 338, 2023, 139539.
- [22] Singh J., Overbury S., Dudney N., Li M., Veith G.: *Gold Nanoparticles Supported on Carbon Nitride: Influence of Surface Hydroxyls on Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation*, - ACS Catalysis, Vol 2, No 6, 2012, 1138–1146.

- [23] Lei D., Xue J., Peng X., Li S., Bi Q., Tang C., Zhang L.: *Oxalate enhanced synergistic removal of chromium(VI) and arsenic(III) over ZnFe₂O₄/g-C₃N₄: Z-scheme charge transfer pathway and photo-Fenton like reaction*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 282, 2021, 119578.
- [24] Yang J., Jiang P., Sun X., Tian S., Tian W., Huang H., Shi J.: *A ZnFe₂O₄/C₃N₄ composite with the assistance of multifunctional Au-nanoparticle to generate hydrogen under visible-light*, - Applied Surface Science, Vol 580, 2022, 152260.
- [25] Zhang H., Zhu C., Zhang G., Li M., Tang Q., Cao J.: *Palladium modified ZnFe₂O₄/g-C₃N₄ nanocomposite as an efficiently magnetic recycling photocatalyst*, - Journal of Solid State Chemistry, Vol 288, 2020, 121389.

3. Полазне хипотезе

На основу детаљног прегледа литературе и до сада постигнутих резултата, сигурно је да g-C₃N₄ синтетисан термичком полимеризацијом урее може да се активира дејством видљивог зрачења и да је стабилан у киселој средини, што је од значаја за економичност фотокаталитичке редукције Cr(VI). Међутим, досадашња испитивања указују на малу ефикасност, пре свега због велике брзине рекомбинације фотогенерисаних електрона и шупљина и малог броја активних места на површини. Један од начина да се смањи брзина рекомбинације је формирање композита са наночестицама метала или другог полупроводника. Истраживања предложена у оквиру ове докторске дисертације полазе од хипотезе да се применом одговарајућих поступака модификовања површине g-C₃N₄ може обезбедити формирање јачих веза између фаза у композитном фотокатализатору, односно образовање стабилних хетероспојева, а тиме и добијање ефикасних фотокатализатора који ће моћи да се користе у више циклуса фотокаталитичке редукције Cr(VI).

При томе се полази од следећих претпоставки:

- повећање садржаја функционалних група које садрже кисеоник (хидроксилне, карбоксилне и карбонилне групе) на површини g-C₃N₄ омогућава формирање јачих веза са другом компонентом у композитном фотокатализатору у односу на немодификовани g-C₃N₄
- оптимизацијом услова третмана g-C₃N₄ сумпорном киселином (варирање концентрације, додаток KMnO₄) може се повећати број кисеоничних функционалних група, а да се не промени основна структура g-C₃N₄
- третирање g-C₃N₄ DBD плазмом у струји ваздуха на атмосферском притиску омогућава формирање кисеоничних функционалних група на површини, без промене основне структуре g-C₃N₄
- допирање g-C₃N₄ кисеоником омогућава да се третманом DBD плазмом формира већи број кисеоничних функционалних група на површини у односу на плазмом третирани недопирани g-C₃N₄
- повећањем садржаја кисеоничних функционалних група повећава се адсорпциони капацитет за јоне бакра и сребра, што омогућава да се редукцијом адсорбованих јона обезбеди равномерно депоновање наночестица метала

- наночестице бакра депоноване на $g\text{-C}_3\text{N}_4$ омогућиће сличан утицај на ефикасност фотокаталитичке редукције Cr(VI) као и наночестице сребра
- термичка разградња урее ће омогућити хомогену преципитацију цинк-ферита из раствора соли цинка и гвожђа на модификованим $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и добијање стабилних, ефикасних фотокатализатора који ће моћи да се користе у више циклуса.

4. Научне методе истраживања

Реализација наведених истраживања биће започета синтезом $g\text{-C}_3\text{N}_4$ термичком кондензацијом урее, при чему ће бити испитан утицај брзине загревања на својства и ефикасност фотокаталитичке редукције Cr(VI) . Узорак који буде имао најбољу ефикасност ће бити модификован: а) сумпорном киселином различитих концентрација, уз додатак калијум-перманганата као оксидационог средства, б) DBD плазмом у струји ваздуха на атмосферском притиску, при чему ће бити третирани и узорци претходно допирани кисеоником, а који ће бити синтетисани калцинацијом смеше урее и оксалне киселине при различитим односима. Наночестице бакра, односно сребра биће депоноване на полазни и модификоване $g\text{-C}_3\text{N}_4$ хемијском или фоторедукцијом јона бакра, односно сребра, који су или претходно адсорбовани или из раствора. Утицај врсте модификације на капацитет адсорпције јона бакра и сребра биће одређен на основу адсорпционих изотерми. ZnFe_2O_4 ће бити депонован на узорке $g\text{-C}_3\text{N}_4$ преципитацијом у хидротермалним условима, коришћењем водених раствора соли цинка и гвожђа, уз додатак урее, чија термичка разградња треба да обезбеди ослобађање хидроксилних јона за хомогену преципитацију. Активност и ефикасност добијених материјала за фоторедукцију Cr(VI) биће испитана у шаржном реактору, под дејством UV и видљивог зрачења, са и без додатка лимунске киселине као хватача шупљина.

За одређивање фазног састава материјала биће коришћена рендгенска дифракциона анализа (XRD), а инфрацрвена спектроскопска анализа са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) ће бити коришћена за утврђивање површинских функционалних група, чиме ће се пратити да ли наведени третмани доводе до промене садржаја постојећих или увођења нових функционалних група. Специфична површина, порозност и расподела величина пора фотокатализатора биће одређене адсорпцијом азота на температури течног азота, применом BET једначине. Морфолошке карактеристике узорака биће одређене скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) и трансмисионом електронском микроскопијом (TEM), а хемијски састав фотокатализатора енергетском дисперзионом спектроскопијом (EDS). Овим методама ће бити анализирана величина и дисперзност депонованих честица бакра, сребра и ZnFe_2O_4 . За испитивање електронских и оптичких карактеристика узорака биће коришћена дифузионо-рефлексна спектроскопија (DRS) и фотолуминесцентна (PL) спектроскопија. Овим методама биће одређена област у којој фотокатализатори апсорбују зрачење, као и степен рекомбинације фотогенерисаних електрона и шупљина. Фотоелектронска спектроскопија х-зрака (XPS) ће бити примењена за одређивање састава површине фотокатализатора и оксидационог стања бакра и сребра у композитним узорцима, као и за одређивање позиције врха валентне зоне фотокатализатора. Тачка нултог наелектрисања фотокатализатора (pH_{PZC}) биће одређена методом уравнотежавања посебних

проба, а садржај киселих и базних површинских група методом индиректне („back“) титрације. Концентрација Cr(VI) биће одређена UV-Vis спектрофотометријом. Стабилност синтетисаних фотокатализатора биће процењена на основу фотокаталитичке ефикасности у поновљеним циклусима фотокатализе.

5. Очекивани научни допринос

Очекује се да се на основу наведених истраживања остваре следећи научни доприноси:

- Утврђивање утицаја модификовања g-C₃N₄ сумпорном киселином различитих концентрација уз додатак KMnO₄ на физичко-хемијска својства (кристалиничност, морфологију, границу апсорпције, брзину рекомбинације електрона и шупљина, тачку нултог наелектрисања, садржај површинских функционалних група и др.) и ефикасност фотокаталитичке редукције Cr(VI)
- Утврђивање утицаја допирања g-C₃N₄ кисеоником и накнадног третмана DBD плазмом на физичко-хемијска својства и ефикасност фотокаталитичке редукције Cr(VI)
- Утврђивање утицаја допирања g-C₃N₄ кисеоником и накнадног третмана DBD плазмом на адсорпциони капацитет за јоне бакра и сребра
- Утврђивање утицаја температуре хидротермалног третмана и концентрације урее на величину честица и степен агломерисаности цинк-ферита на g-C₃N₄
- Утврђивање утицаја модификовања g-C₃N₄ сумпорном киселином и DBD плазмом на стабилност хетероспоја између g-C₃N₄ и наночестица бакра/сребра и/или цинк-ферита.

6. План истраживања и структура дисертације

Истраживања у овој докторској дисертацији су планирана по следећим фазама:

- Синтеза g-C₃N₄ термичком кондензацијом урее при различитим брзинама загревања; карактеризација и испитивање ефикасности синтетисаних g-C₃N₄ за фотокаталитичку редукцију Cr(VI) под дејством UV и видљивог зрачења, са и без лимунске киселине као хватача шупљина; испитивање ефикасности при поновној употреби; избор узорка оптималних својстава за даља истраживања.
- Модификовање g-C₃N₄ сумпорном киселином различитих концентрација на константној температури, уз додатак KMnO₄; карактеризација и испитивање фотокаталитичке ефикасности; избор модификованог узорка за даља истраживања.
- Синтеза и карактеризација g-C₃N₄ допираног кисеоником употребом оксалне киселине у смеси са уреом при два масена односа; оптимизација услова третмана DBD плазмом недопираног и допираних узорака; карактеризација, фотокаталитичка редукција Cr(VI) и избор узорака за даља истраживања.

- Оптимизација поступка наношења наночестица бакра и сребра на површину изабраних узорака $g-C_3N_4$: хемијска и фоторедукција јона бакра и сребра, који су адсорбовани или из раствора; карактеризација и испитивање фотокаталитичке редукције $Cr(VI)$ у поновљеним циклусима.
- Оптимизација поступка наношења $ZnFe_2O_4$ на површину изабраних узорака $g-C_3N_4$: варирање температуре хидротермалног третмана и количине урее; карактеризација и испитивање фотокаталитичке редукције у поновљеним циклусима.
- Синтеза тројног композитног фотокатализатора депоновањем $ZnFe_2O_4$ на $g-C_3N_4$ са наночестицама метала који покаже најбоље перформансе у процесу фотокаталитичке редукције $Cr(VI)$; карактеризација и испитивање примењивости у више циклуса фотокатализе.

Предложена докторска дисертација ће бити организована по следећим поглављима: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература.*

У поглављу *Увод* биће дат кратак осврт на подручје испитивања и дефинисани предмет и главни циљеви истраживања.

У склопу *Теоријског дела* биће приказани начини превазилажења проблема који се јављају услед загађења животне средине шестовалентним хромом; основни принципи фотокаталитичке редукције $Cr(VI)$; услови које материјал треба да испуњава да би се користио као фотокатализатор за фотокаталитичку редукцију $Cr(VI)$ и материјали који су до сада коришћени; својства $g-C_3N_4$ који је предмет рада ове докторске дисертације и поступци модификовања у циљу повећање активности под дејством видљивог зрачења.

У оквиру *Експерименталног дела* биће описани поступци синтезе и модификовања $g-C_3N_4$, као и синтезе композитних фотокатализатора. Такође ће бити наведене методе и услови карактеризације припремљених фотокатализатора и услови испитивања ефикасности фотокаталитичке редукције $Cr(VI)$.

У поглављу *Резултати и дискусија* биће приказани и дискутовани резултати истраживања у циљу детаљне анализе и успостављања корелације између физичко-хемијских својстава и фотокаталитичке ефикасности синтетисаних фотокатализатора.

У поглављу *Закључак* биће сумирани сви резултати и закључци добијени на основу претходно наведених резултата, где ће бити истакнут њихов научни допринос.

У оквиру *Литературе* биће наведени сви литературни наводи који су коришћени током израде докторске дисертације, као и објављени научни радови који су проистекли из истраживања.

7. Закључак и предлог

На основу изнетих података о досадашњем раду и постигнутим резултатима, Комисија сматра да кандидаткиња Јана Љ. Петровић, мастер инжењер технологије, испуњава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације. Такође на основу изнетих података, Комисија сматра да је тема предложене докторске дисертације

Јане Љ. Петровић под насловом „Утицај модификовања површине графитног угљеник(IV)-нитрида различитим поступцима на стабилност хетероспоја у композитним фотокатализаторима за редукцију шестовалентног хрома“ научно заснована и предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да је прихвати.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. За ментора се предлаже др Рада Петровић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

Београд, 10. 05. 2024. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Др Рада Петровић, редовни професор Универзитета у Београду,
Технолошко- металуршки факултет

Др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор Универзитета у
Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Немања Бараћ, виши научни сарадник, Иновациони центар
Технолошко-металуршког факултета у Београду д.о.о.

Др Братислав Обрадовић, редовни професор Универзитета у
Београду, Физички факултет

Др Анђелика Бјелајац, научни и технолошки сарадник,
Институт за науку и технологију, Луксембург (R&T Associate,
Luxembourg Institute of Science and Technology)