

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ



Милица М. Калуђеровић

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ОЛОВО-
ДИОКСИДНИХ АНОДА ДОПОВАНИХ НАНОЧЕСТИЦАМА
РЕТКИХ ЗЕМАЉА ЗА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКУ ДЕГРАДАЦИЈУ
ПЕСТИЦИДА И ЕВОЛУЦИЈУ КИСЕОНИКА**

Докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY



Milica Kaluđerović

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF
LEAD-DIOXIDE ANODES DOPED WITH RARE-EARTH
NANOPARTICLES FOR ELECTROCHEMICAL
DEGRADATION OF PESTICIDES AND OXYGEN EVOLUTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Ментори:

1. др Далибор Станковић, ванредни професор

Универзитет у Београду - Хемијски факултет

2. др Јадранка Миликић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Чланови комисије:

1. др Горан Роглић, редовни професор

Универзитет у Београду - Хемијски факултет

2. др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор

Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

3. др Драган Манојловић, редовни професор

Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Датум одбране: __. __. 2025. године

Ова докторска дисертација урађена је на Катедри за аналитичку хемију Хемијског факултета, Универзитета у Београду под менторством др Далибора Станковића, ванредног професора Хемијског факултета, Универзитета у Београду и др Јадранке Миликић, вишег научног сарадника Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду.

Захвалница

Највећу захвалност дугујем свом ментору, Далибору Станковићу на изузетно стручном вођству, енормном залагању, корисним саветима и непроцењивој подршци током целокупног истраживања.

Посебну захвалност упућујем и својој менторки Јадранки Миликић на непосредном раду током израде ове дисертације, подршци као и на корисним смерницама које су значајно допринеле њеном квалитету.

Велику захвалност упућујем колегиници Слађани Савић Јовановић на њеној преданости, изузетној сарадњи и помоћи у току експерименталног дела истраживања.

Захваљујем се члановима комисије др Биљани Шљукић Паунковић, др Горану Роглићу и др Драгану Манојловићу на њиховим конструктивним сугестијама и коментарима, који су помогли у унапређењу и финалном обликовању овог рада.

Захвалност дугујем и колегама Даници Бајук Богдановић, Александру Јовановићу, Лазару Ракочевићу и Филипу Влаховићу на сарадњи и заједничком труду који су допринели резултатима представљеним у овом истраживању.

Захваљујем се својим колегама из Лабораторије за течну хроматографију и испитивање козметичких производа Градског завода за јавно здравље Београд на разумевању, подршци и охрабрењу које су ми пружале током израде ове докторске дисертације.

На крају, искрено се захваљујем својој породици и пријатељима на неизмерном разумевању, стрпљењу и подршци која је била темељ мог рада и истрајности.

Сажетак

Пораст производње и употребе пестицида, забележен у последњих неколико деценија, као и сагледавање последица које ове супстанце могу да имају на животну средину и живи свет у њој, доводи до све веће потребе за развојем ефикасних метода за њихово уклањање. Исто тако, развој високоефикасних електрохемијских уређаја за конверзију и складиштење енергије представља један од циљева савремених истраживања, али и изазов. У светлу тога, циљ ове докторске дисертације је био синтетисати електродне материјале, а затим испитати њихова дуална својства, то јест њихову примену у конверзији и складиштењу енергије (еволуција кисеоника у алкалној средини) као и примену у хемији животне средине (побољшана деградација пестицида). У оквиру ове докторске дисертације синтетисане су чисте олово-диоксидне (PbO_2) електроде као и PbO_2 електроде доповане наночестицама самаријума (Sm) и холмијума (Ho), а затим је извршена и њихова детаљна физичко-хемијска карактеризација. У ову сврху, коришћене су следеће технике: Рендгеноструктурна анализа (енг. X-Ray Diffraction, XRD), Раманова спектроскопија (енг. Raman spectroscopy), фотоелектронска спектроскопија X-зрака (енг. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (енг. Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM/EDS). Затим је испитан потенцијал њихове примене у процесима деградације пестицида, карбендазима и ацетамиприда процесом анодне оксидације (АО) при оптимизованим оперативним условима. Такође је испитана активност електрода у реакцијама еволуције кисеоника (OER). Резултати добијени у овом истраживању указују на значајно повишену електрокаталитичку активност допованих PbO_2 електрода током OER-а у поређењу са чистим PbO_2 електродама. Посебно побољшање у ефикасности је примећено код Ho- PbO_2 електроде чији је почетни потенцијал (E_{onset}) износио 1,61 V. Ова вредност је била значајно нижа у поређењу са чистом PbO_2 електродом ($E_{\text{onset}} = 1,83 \text{ V}$). Прегледом савремене литературе и поређењем вредности, Ho- PbO_2 је показала најнижу E_{onset} вредност, а самим тим и најбољу ефикасност за OER. Такође, Ho- PbO_2 као и Sm- PbO_2 електрода су имале значајан утицај на ефикасност процеса електрохемијске деградације ацетамиприда и карбендазима, редом наведених. Током процеса АО је уклоњено 94,2% карбендазима из воденог раствора за 60 min, док је при деградацији ацетамиприда уклоњено 96,8% анализата за 90 min при оптималним условима. Теоријски резултати добијени употребом теорије функционала густине (енг. Density functional theory, DFT) су доказали утицај Sm на повећано генерисање реактивних кисеоничних врста.

Кључне речи: анодна оксидација, реакција еволуције кисеоника, елементи ретких земаља, самаријум, холмијум, пестициди, карбендазим, ацетамиприд, PbO_2 електрода

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Аналитичка хемија

УДК број:

Abstract

The increase in the production and use of pesticides observed over the past few decades, as well as the awareness of the consequences these substances may have on the environment and living organisms, has led to an ever-growing need for the development of efficient methods for their removal. Likewise, the development of highly efficient electrochemical devices for energy conversion and storage represents both one of the main goals and a major challenge of modern research. In light of this, the aim of this doctoral dissertation was to synthesize electrode materials and then investigate their dual properties, namely their application in energy conversion and storage (oxygen evolution in an alkaline medium) as well as their application in environmental chemistry (enhanced pesticide degradation). Within this dissertation, pure lead dioxide (PbO_2) electrodes, as well as PbO_2 electrodes doped with samarium (Sm) and holmium (Ho) nanoparticles, were synthesized, followed by detailed physicochemical characterization. For this purpose, the following techniques were used: X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS). The potential of the synthesized electrodes for application in the degradation of the pesticides carbendazim and acetamiprid through the anodic oxidation (AO) process under optimized operating conditions was examined. In addition, the activity of the electrodes in oxygen evolution reactions (OER) was investigated. The results obtained in this study indicate a significantly enhanced electrocatalytic activity of the doped PbO_2 electrodes in OER compared to pure PbO_2 electrodes. A particularly notable improvement in efficiency was observed for the Ho- PbO_2 electrode, which exhibited an onset potential (E_{onset}) of 1.61 V. This value was significantly lower than that of the pure PbO_2 electrode ($E_{\text{onset}} = 1.83$ V). Based on a review of the current literature and comparison of the obtained values, the Ho- PbO_2 electrode exhibited the lowest E_{onset} value, and therefore the highest efficiency for OER. Furthermore, both the Ho- PbO_2 and Sm- PbO_2 electrodes had a significant impact on the efficiency of the electrochemical degradation of acetamiprid and carbendazim, respectively. During the AO process, 94.2% of carbendazim was removed from the aqueous solution within 60 minutes, while 96.8% of acetamiprid was degraded within 90 minutes under optimal conditions. Theoretical results obtained using density functional theory (DFT) confirmed the influence of Sm on the enhanced generation of reactive oxygen species.

Key words: anodic oxidation, oxygen evolution reaction, rare earth elements, samarium, holmium, pesticides, carbendazim, acetamiprid, PbO_2 electrode

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical chemistry

UDC number:

Списак коришћених скраћеница

СЗО - Светска здравствена организација
ДДТ - Дихлор-дифенил-трихлоретан
ДДЕ - Дихлор-дифенил-дихлоретан
АОР - Унапређени оксидациони процеси
ЕАОР - Електрохемијски унапређени оксидациони процеси
АО - Анодна оксидација
BDD - Бором допована дијамантска електрода
OER - Реакција еволуције кисеоника
REE - Елементи ретких земаља
HER - Реакција еволуције водоника
HPLC - Течна хроматографија високих перформанси
ICP-OES - Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом
SEM - Скенирајућа електронска микроскопија
EDS - Дисперзивна рендгенска спектроскопија
XRD - Рендгенска дифракција праха
RS - Раманова спектроскопија
XPS - Рендгенска фотоелектронска спектроскопија
DFT - Теорија функционала густине
SCE - Засићена каломелска електрода
RHE - Реверзибилна водонична електрода
LSV - Линеарна волтаметрија
EIS - Електрохемијска импедансна спектроскопија
CA - Хроноамперометрија
TISAB - Пуфер раствор за подешавање укупне јонске јачине
pEDA - Периодична анализа енергетске декомпозиције
NOCV - Природне орбитале за хемијску валентност
DAD - Детектором са диодним низом
ECSA - Електрохемијски активна површина
EPD - Електрофоретска депозиција
pDOS - Пројектована густина електронских стања

Садржај

1. УВОД	1
1.1 Пестициди	1
1.1.1 Класификација и примена пестицида	1
1.1.2 Позитивни аспекти употребе пестицида	2
1.1.3 Здравствене и еколошке последице изложености пестицидима.....	2
1.1.4 Регулатива пестицида.....	6
1.1.5 Карбендазим.....	6
1.1.6 Ацетамиприд.....	8
1.1.7 Пестициди и водени екосистеми.....	10
1.1.7.1 Миграција пестицида у животној средини и утицај на водене екосистеме ...	10
1.1.7.2 Извори кретања пестицида ка воденим екосистемима	11
1.2 Значај воде и последице њене контаминације	12
1.3 Методе третмана загађених вода	13
1.3.1 Напредни оксидациони процеси	15
1.3.2 Електрохемијски напредни оксидациони процеси	16
1.3.2.1 Анодна оксидација.....	16
1.3.2.1.1 Утицаји оперативних параметара на АО	20
1.3.2.1.1.1 Утицај помоћног електролита	20
1.3.2.1.1.2 Утицај густине струје.....	21
1.3.2.1.1.3 Утицај почетне концентрације загађивача.....	21
1.3.2.1.1.4 Утицај рН вредности	21
1.3.2.1.1.5 Утицај осталих параметара.....	22
1.4 Примена катализатора за реакцију еволуције кисеоника.....	22
1.5 Инструменталне методе.....	25
1.5.1 Течна хроматографија високих перформанси	25
1.5.2 Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом	26
1.6 Преглед техника карактеризације материјала	26
1.6.1 Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом	27
1.6.2 Рендгенска дифракција	28
1.6.3 Раманова спектроскопија.....	29
1.6.4 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија	30

1.6.5 Теорија функционала густине	31
1.7 Циљ рада	32
2. Експериментални део	34
2.1 Коришћене хемикалије	34
2.2 Синтеза и карактеризација електрода	34
2.3 Тест стабилности PbO_2 електрода и одређивање концентрације флуорида	36
2.4 DFT прорачуни за испитивање синтетисаних PbO_2 електрода	36
2.5 Електрохемијска испитивања активности електрода за реакцију еволуције кисеоника и деградацију пестицида процесом анодне оксидације	37
2.6 HPLC анализа	38
3. Резултати и дискусија	39
3.1 Физичко-хемијска карактеризација $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$, и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода	39
3.2. Добијени теоријски резултати за $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$, и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде	42
3.3 Испитивање активности $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ током реакције еволуције кисеоника	45
3.4 Физичко-хемијска карактеризација $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електрода	49
3.5 Испитивање активности $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ током реакције еволуције кисеоника	54
3.6 Примена $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде за уклањање карбендазима процесом анодне оксидације	57
3.6.1 Ефекат примењене струје	57
3.6.2 Ефекат почетне концентрације карбендазима	58
3.6.3 Ефекат концентрације помоћног електролита	59
3.6.4 Ефекат почетне рН вредности	59
3.6.5 Поређење са литературним подацима	60
3.7 Примена $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде за уклањање ацетамиприда процесом анодне оксидације	61
3.7.1 Ефекат примењене струје	61
3.7.2 Ефекат концентрације помоћног електролита	63
3.7.3 Ефекат почетне рН вредности	63
3.7.4 Ефекат почетне концентрације ацетамиприда	63

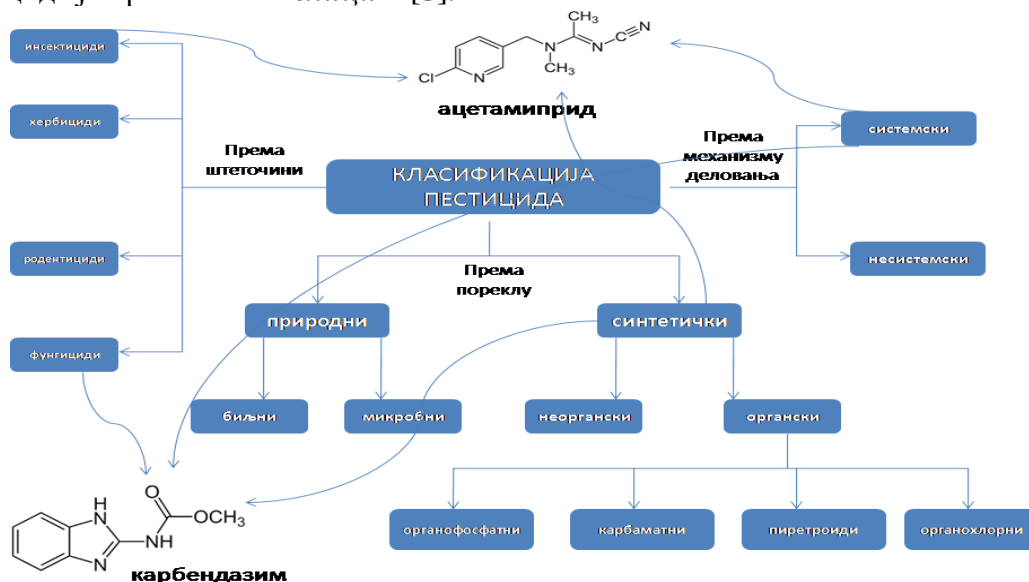
3.7.5 Поређење са литературним подацима	64
3.7.6 Поновна употреба $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$ аноде.....	65
4. Закључак	66
5. Референце	69

1. УВОД

1.1 Пестициди

1.1.1 Класификација и примена пестицида

Пестициди представљају многобројну групу хемијских супстанци чија је основна функција да контролише или уништи непожељне организме са циљем да спречи штету коју ти организми могу нанети, пре свега, у току пољопривредне производње и складиштења усева [1,2]. Пестициде је могуће класификовати према хемијској структури, циљаном организму на којем испољавају своје дејство, свом пореклу као и механизму деловања. Основна подела пестицида базирана је на типу организма на којем пестицид испољава своје дејство, а најзаступљенији међу њима су инсектициди, фунгициди, родентициди и хербициди. Хербициди са 47,5% као и инсектициди са 29,5% чине најзаступљеније категорије у укупној потрошњи [3,4]. Подела пестицида на системске и несистемске пестициде разликује их према начину апсорпције и деловања. Док се системски пестициди апсорбују и транспортују кроз биљку чинећи је токсичном за штеточину, несистемски пестициди испољавају свој токсични ефекат директним контактом са штеточином путем пенетрације кроз њен епидермални слој [5]. Према извору порекла пестициди се деле на хемијске пестициде и биопестициде. За разлику од биопестицида који делују на циљне организме и организме сродне њима, хемијски пестициди су неспецифични и имају шири спектар деловања. Мања токсичност као и лакша разградивост чине биопестициде еколошки прихватљивијом групом пестицида [6]. Хемијски пестициди се деле на четири групе према својој структури укључујући органохлорне, органофосфатне, карбаматне и пиретроиде. Биопестициди се добијају из природних материјала као што су биљке, бактерије и гљиве [2,5,7]. Класификација пестицида је приказана на *слици 1* [5].



Слика 1. Класификација пестицида

Пестициди примарно налазе своју примену у пољопривреди за заштиту усева током раста као и за заштиту хране у току складиштења. Хербициди се, поред агроекосистема, користе и у нехербицидним подручјима као што су ободни делови саобраћајница, баре и језера ради сузбијања нежељене вегетације. Фунгициди и инсектициди се користе у заштити усева од гљивичних патогена односно штетних инсеката [1].

1.1.2 Позитивни аспекти употребе пестицида

Примарна корист пестицида је заштита усева од штеточина. Поред заштите усева, пестициди приметно повећавају њихов принос. Студија из 1999. Године указала је на значајан утицај пестицида на повећање производње усева а самим тим и на смањење економских губитака. Према процени, употреба хербицида учинила је да принос хлебних зрна порасте за 10-20% [8].

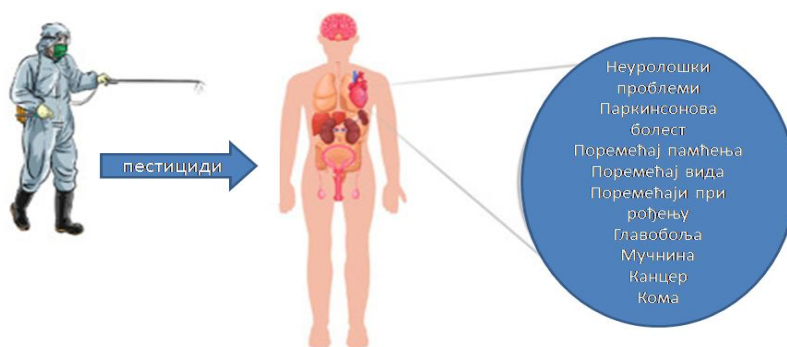
Пестициди индиректно утичу на контролу цене хране с обзиром да би смањење производње хране довело до несташнице а самим тим и до повећања цене прехранбених производа. Уништавањем инсеката који могу бити посредници у контаминацији биљака токсинима као што је афлатоксин могуће је спречити изложеност људи овом токсину. Афлатоксин може ослабити имуни систем и изазвати обољења попут рака код људи, док код деце може допринети оштећењу раста и развоја. Уништење инсеката као преносиоца болести попут маларије, од стране инсектицида допринело је спречавању великог броја смртних случајева. Уз маларију, могућност појаве многих других болести изазваних глодарима, инсектима и крпељима (тифус, енцефалитис, жутагрозница) је смањена или елиминисана употребом одговарајућих пестицида. Побољшавајући принос усева, пестициди доприносе заштити биодиверзитета чинећи да пољопривредници немају потребу за проширењем пољопривредног земљишта. Бенефити пестицида се могу пронаћи и у очувању места предвиђених за рекреацију контролишући коров и инсекте као и очувању травњака на спортским теренима. Корист пестицида огледа се и у сузбијању штеточина у електричној опреми, фрижидерима, бојама, теписима, папиру, картону и материјалима за паковање хране [8]

У 20. веку дошло је до наглог повећања производње пестицида услед интензивног демографског раста, а самим тим и повећане потребе за производњом хране. Примена пестицида директно утиче на повећање приноса код отприлике једне трећине пољопривредне производње. Уколико се пестициди не примењују, процењени губици у приносу достижу 78% код воћа, 54% код поврћа и 32% код житарица. Током друге половине прошлог века глобална производња пестицида је порасла од 0,2 милиона тона до преко 5 милиона тона на годишњем нивоу. Три милиона тона пестицида се користи широм света сваке године [9,10].

1.1.3 Здравствене и еколошке последице изложености пестицидима

Уобичајена пракса пестицида на глобалном нивоу последица је њихових бенефита, са посебним нагласком на повећању квалитета и приноса хране. Ипак, корист пестицида је у сенци њихове неконтролисане и неадекватне употребе која са собом носи негативне последице на екосистем у ком се примењују као и на екосистеме у околини [3,7]. Негативне последице употребе пестицида долазе до изражаја када ове токсичне супстанце испоље своје дејство на врсте које нису циљане. Од укупне количине употребљених пестицида, само 1% пестицида досеже и испољава своје дејство на циљане организме.

Преостала количина пестицида доспева до нециљаних врста и животне средине што за последицу има еколошко загађење а самим тим и потенцијалне негативне последице на здравље људи [9,11]. Могућност да поједини пестициди недуго након примене мигрирају и испоље своје токсично дејство даље од подручја примене услед неадекватног начина употребе, може довести до ненамерног угрожавања биодиверзитета. Чињеница да формирани метаболити након разградње пестицида испуштених у животну средину могу испољити токсичније дејство од иницијалних једињења је чињеница која додатно забрињава Светску здравствену организацију (СЗО) чија је процена да на годишњем нивоу постоје око 3 милиона тровања пестицидима, од чега се око 220 000 заврши смртним исходом [12,10]. Један од примера је органофосфатни инсектицид хлорпирифос. Његов главни метаболит, 3,5,6-трихлоро-2-пиридинол, је знатно мобилнији и токсичнији. Хлорпирифос и његови производи разградње који могу ометати рад ендокриног система код људи, често су детектовани у земљишту, седиментима и подземним водама у многим подручјима [9].



Слика 2. Утицај изложености пестицида на човека [13]¹

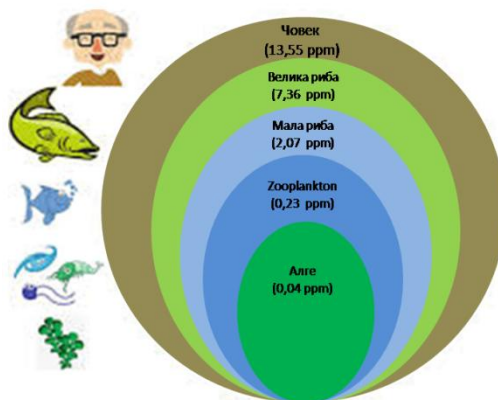
Пестициди растворни у мастима могу се апсорбовати у масна ткива животиња и на тај начин испољити свој токсични ефекат путем ланца исхране. Кроз процес биоамплификације пестициди директно утичу на предаторе и грабљивице. Пестициди могу директно или индиректно путем отицања, дренаже и испирања кроз земљиште доспети у водене екосистеме и на тај начин угрозити водени живи свет. Уништавање водених биљака које су задужене за обезбеђивање великог процента кисеоника употребом хербицида доводи до смањења популације различитих врста риба [8].

Пестициди, својим токсиколошким механизмом, могу довести до различитих акутних и хроничних здравствених стања код људи као што су канцерогенеза, неуродегенерација, кардиоваскуларни, респираторни, бубрежни, ендокрини и репродуктивни проблеми. Један од кључних механизма токсичности укључује индукцију продукције реактивних врста кисеоника, што доводи до смањења активности антиоксидативних система и повећане оксидативне штете на липидима, протеинима и нуклеинским киселинама, што резултује поремећајем ћелијске хомеостазе [7,12].

Откриће дихлор-дифенил-трихлоретана (ДДТ), првог синтетичког пестицида, које је 1939. године остварио швајцарски хемичар Пол Херман Милер, представља прекретницу у историји примене пестицида. Његова примена довела је до значајног смањења популације штеточина, што је резултирало повећањем пољопривредних приноса и смањењем инциденције болести као што су маларија и тифус. Међутим, упркос

¹ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

почетним користима, релативно брзо су идентификовани негативни еколошки и здравствени ефекти ДДТ-а. Његова биоакумулација, дуготрајна перзистентност у животној средини и токсичност по нециљане организме довели су до његове забране у великом броју земаља. Услед тога, током наредних година ДДТ је постепено замењиван другим класама пестицида, пре свега органофосфатима и карбаматима, које су сматране безбеднијим алтернативама. Ипак, и ове групе пестицида показале су значајан токсични потенцијал, посебно у контексту загађења животне средине, укључујући контаминацију водених екосистема и утицај на водене организме [3,5]. Ефекат ДДТ-а путем ланца исхране приказан је на *слици 3*.



Слика 3. Биомагнификација пестицида (ДДТ) на различитим трофичким нивоима у ланцу исхране [14]²

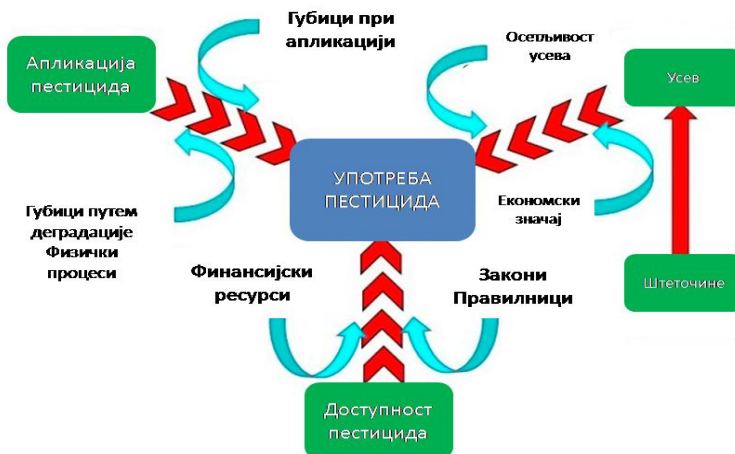
Са повећаном употребом пестицида у претходним деценијама и вероватноћа изложености њима се знатно повећала. Њихова неспецифична природа као и дугорочна употреба довела је до бројке од око 2,2 милиона људи који се налазе у повећаном ризику од излагања пестицидима [15]. Поред директне, професионалне изложености појединаца током производње и примене пестицида, значајан ризик представља и индиректна изложеност опште популације, која се одвија путем контаминираних компоненти животне средине попут воде, ваздуха, земљишта и хране. Начин уноса пестицида у организам представља кључан фактор у одређивању степена њихове токсичности. Најчешћи путеви изложености људи пестицидима укључују инхалацију, дермални унос и орални унос. Дермална апсорпција се превасходно јавља код радника који се професионално баве применом пестицида, посебно у случајевима неадекватног руковања уређајима за прскање. Орални пут се сматра најзаступљенијим механизмом интоксикације, било услед непоштовања хигијенских мера код професионалаца током и након руковања пестицидима, било путем конзумирања хране и воде контаминиране овим супстанцама од стране шире популације. Инхалациона изложеност се јавља при удисању већих количина испарљивих компоненти пестицида [10,16]. Уколико је особа изложена директно и индиректно могућа је појава акутних токсичних ефеката попут главобоље, пецкања очију и коже, иритација носа и грла, свраб коже, појава осипа, вртоглавица, бол у стомаку,

² Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

замућен вид, а врло ретко и смрт. За разлику од акутних токсичних ефеката, хронични ефекти су често смртоносни и могу се појавити и неколико година након изложености пестицидима [17]. Изложеност пестицидима током дужег временског периода може довести до слабљења имуног система, астме, алергије, тумора мозга, неуролошких проблема као што су губитак памћења и смањена моторна сигнализација, леукемије, репродуктивних проблема, оштећења јетре, плућа и бубрега. Органохлорни пестициди могу изазвати преосетљивост на светлост, звук и додир, вртоглавицу и нервозу. Изложеност органофосфатима и карбаматима омета трансдукцију нервних сигнала и може изазвати главобољу, мучнину, болове у мишићима. Отежано дисање, кома, а затим и смрт представљају тежу слику тровањем овом групом пестицида. Пиретроиди могу изазвати алергијску реакцију коже и хиперексцитацију. Паркинсонова и Алцхајмерова болест могу бити повезани са дугорочном изложеношћу пестицида [8].

Осим негативног утицаја на људе, детектовани су и значајни штетни ефекти на животињске популације, укључујући пчеле, птице, водоземце, рибе и мале сисаре, као последица ширења остатака пестицида у животној средини. Негативни ефекти пестицида на животну средину уочени су убрзо након почетка њихове примене у пољопривредној пракси. Конкретан пример представља употреба токсафена на плантажама памука у Никарагви, где је овај пестицид дугорочно остајао у земљишту и, посредством површинског отицања, доспевао у оближње водене екосистеме, доводећи до контаминације водене фауне. Слично томе, увођења ДДТ-а у агротехничку употребу узроковало је негативне еколошке ефекте. ДДТ путем миграције прелази у водене системе, где се биотрансформише у свој метаболит 1,1-дихлоро-2,2-бис-(4-хлорофенил) етилен (ДДЕ) који акумулацијом у водене ланце исхране може посредним путем да испољи токсичност и на људе. Још један значајан пример представља ендосулфан, који се метаболише бактеријском активношћу у високотоксичне деривате, дуготрајно присутне у земљишту и воденим седиментима [16].

Поред своје уобичајене употребе у пољопривредним пољима, пестициди су почели да се примењују и у домаћинствима што додатно повећава изложеност људи, а самим тим повећава и забринутост у вези са негативним последицама које ове супстанце могу изазвати [7]. Иако је неопходно темељно сагледати однос користи и потенцијалних штетних ефеката пестицида, сматра се да је њихова широка примена, неспецифичност појединих пестицида ка различитим организмима као и перзистентност у животној средини допринела да ризици у вези са њиховим деловањем превазиђу њихову корист, нарочито у контексту очувања здравља људи и екосистема [12,17]



Слика 4. Фактори који утичу на употребу пестицида [9]³

1.1.4 Регулатива пестицида

Бројни инциденти повезани са неконтролисаном употребом пестицида, заједно са резултатима истраживања о њиховој хемијској и токсиколошкој природи, допринели су бољем разумевању њихових механизма дејства и утицаја на живи свет [7,8,17]. Као одговор на потврђену токсичност, развијене су регулативе које обухватају контролу дозирања, начин и временски оквир примене пестицида, са циљем минимизовања ризика по здравље људи и екосистеме. Са аспекта контаминације хране пестицидима, правилником се прописују максимално дозвољене количине остатака средстава за заштиту биља у храни и храни за животиње узимајући у обзир студије које процењују ризике по људско здравље, карактеристике појединачних пестицида као и меру изложености људи појединим пестицидима [18].

Пестициди, услед миграције са места примене, могу контаминирати површинске и подземне воде до нивоа токсичних за живи свет. Сходно томе, правилници у вези са максимално дозвољеним концентрацијама пестицида у водама, са аспекта заштите животне средине, имају за циљ заштиту квалитета воде као и њено побољшање. Регулација пестицида у води на нивоу Европске уније регулисана је Оквирном директивом о водама која представља највиши акт усвојен 2000. године од стране Парламента и Савета Европске уније. Из стандарда квалитета животне средине проистекле су регулативе које постављају стандарде квалитета и циљеве за пестициде у површинским и подземним водама. Директива о подземним водама наводи максимално дозвољену концентрацију од $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ за све пестициде у подземним водама. Европска унија такође има за циљ да у оквиру Европског зеленог плана смањи употребу пестицида за 50% у наредних 5 година користећи механизам листе праћења како би идентификовала нове загађиваче који изазивају забринутост у површинским водама. Директива о води за пиће ограничава концентрацију појединачних пестицида на $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ док је максимално дозвољена концентрација укупних пестицида на нивоу од $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Пестициди у води за пиће са чесме најчешће се налазе у ниским концентрацијама, што представља хроничну изложеност појединца овим хемикалијама [19].

Ипак, с обзиром на то да се процењује да ће популација наставити да расте а самим тим и примена пестицида, поред регулисања њихове употребе, постоји потреба за проналаском других начина сузбијања ширења ових токсичних супстанци у екосистеме а самим тим и смањења ризика за јавно здравље [20].

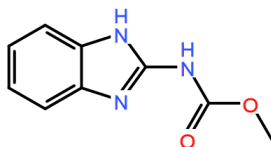
1.1.5 Карбендазим

Губици усева изазвани фитопатогеним гљивама представљају озбиљан агроекономски проблем на глобалном нивоу. Ове болести сваке године доводе до значајног смањења приноса и губитка хранљивих састојака у усевима, што има директне импликације на безбедност и одрживост производње хране. Према доступним проценама, патогене гљиве узрокују редукцију приноса пшенице за приближно 9%, док се губици приноса код кукуруза процењују на чак 30%. У настојању да се ублаже негативни ефекти

³ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

фитопатогених гљива, фунгициди се примењују у савременој пољопривредној пракси са циљем инхибиције њиховог развоја и очувања здравља биљака. Фунгициди тренутно чине око 17,5% укупне глобалне потрошње пестицида, која се процењује на приближно два милиона тона годишње [4].

Карбендазим (слика 5.) представља системски фунгицид широког спектра деловања [22,23,24].



Слика 5. Структурна формула карбендазима [21]

Карбендазим спада у групу пестицида која се најчешће детектују у воденим екосистемама, превасходно захваљујући својој хемијској стабилности и високој мобилности, али и због широке примене овог пестицида у индустрији, пољопривреди и шумарству. Ово једињење се добија као метаболит разградње друга два фунгицида тиофанат-метила и беномила. Ефикасност као и ниска цена карбендазима, чине га једним од најзаступљенијих фунгицида у пољопривредној производњи на глобалном нивоу [25]. Његова широка употреба довела је до појаве високих концентрација карбендазима у земљишту, површинским и подземним водама [22]. Примењује се на различитим културама, укључујући поврће, воће, житарице, индустријске културе као што су шећерна репа и уљана репица, као и на украсним и лековитим биљкама. Међутим, учестала и неконтролисана употреба карбендазима доводи до његовог акумулирања у животној средини, земљишту, води, ваздуху и храни што за последицу има нарушавање биолошке равнотеже екосистема. Резултати бројних истраживања указују на то да карбендазим може испољити ембриотоксичне, репродуктивне и развојне токсичне ефекте, као и да изазива хематолошке поремећаје код различитих животињских врста које се користе као експериментални модели. Изложеност људске популације карбендазиму може се остварити путем контаминирање хране, воде за пиће или дермалним контактом [24,25].

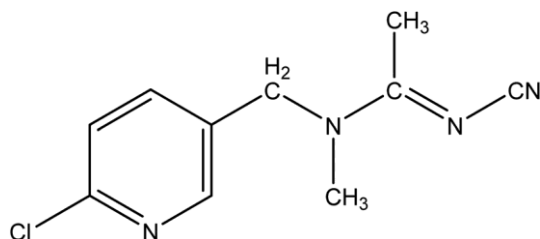
Узимајући у обзир токсиколошки профил и еколошку перзистентност карбендазима, СЗО га је класификовала као потенцијални хумани канцероген. Због тога је његова употреба у пољопривреди забрањена у бројним развијеним земљама, укључујући Аустралију, Сједињене Америчке Државе и поједине државе Европе. Европска комисија је карбендазим уврстила међу приоритетне супстанце које ометају функционисање ендокриног система. Као последица тога, Европска регулатива је додатно ограничила употребу карбендазима у воћу и поврћу смањујући максимално дозвољену концентрацију, која најчешће не прелази 1 mg kg^{-1} [18]. Ипак, упркос регулаторним ограничењима у развијеним државама, карбендазим се и даље широко примењује у земљама у развоју и неразвијеним земљама, посебно у Кини и Индији. У Индији је други најзаступљенији карбаматни пестицид са годишњом потрошњом од 1,992 тоне. Карбендазим се одликује дугим временом разградње у земљишту и, у одређеним условима, има потенцијал да се задржи у подземним водама, чиме се додатно продужава временски оквир у којем може деловати као ризик по животну средину и здравље људи. Методе санације контаминираних матрица обухватају фотодеградацију, као и хемијску и микробиолошку разградњу [25].

Поред употребе у пољопривредној производњи, карбендазим налази примену и у различитим индустријским секторима, укључујући индустрију боја, текстила, папира и коже. Овако током процеса разградње карбендазима формира се 2-амино-бензимидазол, високо токсичан метаболит који се специфично везује за микротубуле, чиме омета регулацију нуклеарне деобе. Изложеност карбендазиму може резултовати ембриотоксичношћу, апоптозом у герминативним ћелијама, тератогеним ефектом, неплодношћу и развојном токсичношћу код различитих врста сисара. Молекулски механизам деловања карбендазима усмерен је на микротубуларни цитоскелет, где ремети динамичку равнотежу α/β -тубулин хетеродимера. Ометањем процеса полимеризације и деполимеризације микротубула, карбендазим доводи до неправилне сегрегације хромозома током митозе и мејозе [24].

Људска популација може бити изложена карбендазиму директним (оралним, инхалационим или дермалним) или индиректним путем (преко контаминираних воде, хране или професионалне изложености). Концентрација карбендазима у неким воденим срединама достигла је вредности од $4,5 \text{ mg L}^{-1}$, при чему је утврђена токсичност за јаја пруског шарана (*Carassius gibelio*) већ при концентрацијама од $0,036 \text{ mg L}^{-1}$. Штетни ефекти карбендазима на биохемијске параметре, ембрионални развој и експресију гена такође су евидентирани код више организама, укључујући кишне глисте (*Eisenia fetida*), млечницу (*Chanoschanos*), афричку канцасту жабу (*Xenopus laevis*) и зебрицу (*Daniorerio*). Након примене на пољопривредним културама, шумским површинама или травнатим подручјима, карбендазим се на крају акумулира у земљишту, где може изазвати поремећаје у микробиолошкој равнотежи путем различитих биохемијских и еколошких механизма. Његов утицај на земљишну микрофлору зависи од више фактора, укључујући хемијску структуру и стабилност једињења у природи, количину и учесталост примене, биорасположивост, као и начин деловања [24]. Захваљујући својој спорој разградњи, карбендазим се одликује високим степеном перзистентности у земљишту, при чему се полувреме његове разградње процењује у распону од 3 дана до 12 месеци. Основу структуре карбендазима представља хемијски стабилан бензимидазолни прстен који доприноси израженој перзистентности овог фунгицида. Насупрот томе, у воденим срединама он показује знатно бржу дисперзију, што доводи до значајно краћег полувремена разградње, које варира од приближно 2 до 25 дана [24].

1.1.6 Ацетамиприд

Неоникотиноиди представљају системске инсектициде који су по структури слични никотину. Њихова примена је превасходно усмерена на заштиту различитих пољопривредних култура, укључујући поврће, житарице, воће, пиринач, памук и дукан. Брза комерцијална експанзија ових једињења довела је до њиховог све чешћег избора у односу на традиционалне инсектициде као што су органохлорни, карбаматни и органофосфорни. Разлози за ову замену укључују већу ефикасност, нижу токсичност за сисаре, потребу за нижим дозама, изражено системско дејство и продужени ефекат у контроли штеточина [27]. Системска природа неоникотиноида омогућава њихову транслокацију у све делове биљке након примене [28]. Неоникотиноиди представљају најраспрострањенију класу инсектицида на глобалном нивоу, са регистрованом употребом у више од 120 земаља. Ацетамиприд (*слика 6.*) припада групи неоникотиноидних инсектицида. Синтетисан је 1984. године, док је 18 година касније регистрован његов први комерцијални производ [29].



Слика 6. Структурна формула ацетамиприда [26]

Ацетамиприд се користи за сузбијање разних инсеката на лишћу, воћу, поврћу и украсним биљкама као и крпеља и гриња и утврђено је да је подједнако ефикасан у различитим фазама њиховог раста. Комерцијално се користи и у узгоју трешања, због своје велике ефикасности против ларви трешњиних мува [30]. Приликом примене ацетамиприда у циљу заштите усева, мање од 10% буде апсорбовано од стране биљке, док се остатак распрши у животној средини [27,29]. С тим у вези, њихова интензивна примена довела је до значајне контаминације пољопривредних земљишта и секундарно водених екосистема. Иако је токсичност неоникотиноида према воденим инсектима и другим зглавкарима добро документована, ниво јавне свести о њиховим потенцијалним еколошким последицама остаје релативно низак. Савремене студије мониторинга широм света указују на присуство остатака неоникотиноида у површинским водама, укључујући реке, потоке и језера, при концентрацијама које се крећу у распону од неколико $\mu\text{g L}^{-1}$ [28]. Ацетамиприд, инсектицид новије генерације, често се истиче као релативно безбеднија алтернатива услед ниже токсичности по *Apis mellifera* (медоносну пчелу). Његов механизам деловања обухвата активацију никотинских ацетилхолинских рецептора у нервном систему инсеката, што доводи до поремећаја у синаптичком преносу, неуронске хиперексцитације, парализе и смрти. Упркос томе што ацетамиприд није првенствено намењен за директну примену на земљиште, услед високе растворљивости у води ($184\text{--}590 \text{ mg L}^{-1}$ при рН 7 и 20°C), он може доспети у копнене и водене екосистеме путем кише, наводњавања или ерозије. Хемијска стабилност овог једињења доприноси његовој отпорности на хидролизу и спорој фотодеградацији у атмосферским условима. Полувреме разградње ацетамиприда у земљишту значајно варира од 23 дана у природним условима до чак 450 дана у контролисаним лабораторијским условима што повећава потенцијал за акумулацију и дуготрајни утицај на земљишну биоту [29]. На молекуларном нивоу, ацетамиприд се селективно везује за постсинаптичке никотинске ацетилхолинске рецепторе инсеката, али истраживања указују на постојање високог афинитета и према хомологим рецепторима код сисара. Одређене студије показују да ацетамиприд може инхибирати експресију информационе РНК за подтипове $\alpha 3$, $\alpha 4$ и $\alpha 7$ никотинских рецептора код сисарских врста. Ова чињеница забрињава с обзиром на његову широку употребу и могућности да доспе до нециљаних организама укључујући и сисаре [27,29].

Ослабљен имуни систем, електролитни дисбаланс као и промене у понашању представљају неке од последица изложености ацетамиприду што га убраја у еколошке токсиканте. Захваљујући високој растворљивости у води и способности брзе интеракције са живим ткивима, ацетамиприд испољава значајан токсиколошки потенцијал. Летална доза за 50% експерименталне популације (LD_{50}) процењена је на $200\text{--}220 \text{ mg kg}^{-1}$ телесне масе при оралној изложености, док је LD_{50} при експозицији путем воде за пиће приближно 1000 mg kg^{-1} код пацова [30]. Иако до сада није утврђено да ацетамиприд

пролази кроз биотрансформацију у токсичне метаболите код кичмењака, новија истраживања показују да се ова супстанца може апсорбовати трансепителним путем у цревним ћелијама, што указује на могућност њене акумулације у организму [31]. Студија је показала повезаност изложености ацетамиприду са акумулацијом њега и његових метаболита у различитим ткивима миша. Услед стварања оксидативног стреса и стварања слободних радикала, долази до оштећења липида и протеина што за последицу има хепатотоксичност, неуротоксичност, нефротоксичност, цитотоксичност као и репродуктивну токсичност [30]. Иако се ацетамиприд генерално сматра пестицидом ниског ризика за људе и друге кичмењаке када се користи у складу са важећим регулаторним смерницама, његов токсиколошки потенцијал постаје израженији у случајевима биоакумулације у природним стаништима, што представља значајан еколошки ризик, нарочито за дивље животиње [31].

1.1.7 Пестициди и водени екосистеми

1.1.7.1 Миграција пестицида у животној средини и утицај на водене екосистеме

Растворљивост пестицида може утицати на њихову судбину у природи. Они пестициди који се растварају у води имају тенденцију да нарочито у току падавина доспеју у земљиште а затим и до површинских и подземних вода. На тај начин вода постаје контаминирана пестицидима и њен квалитет је умањен. Потенцијал пестицида за површинско отицање и испирање у подземне воде условљен је климатским условима, начинима примене и управљања пестицидима, њиховим физичко-хемијским својствима, укључујући време полураспада, растворљивост и афинитет за адсорпцију на земљишне честице. Тешко разградиви пестициди са дугим периодом полураспада који су чврсто везани за честице земљишта обично се акумулирају у површинском слоју, који је подложен отицању и ерозији, што доводи до контаминације површинских вода као што су језера, потоци и реке [32]. Након примене на земљиште, пестициди пролазе кроз различите процесе. Они који се не апсорбују од стране биљака могу остати у земљишту или се разградити у друге хемијске облике. При томе, производи разградње, метаболити, трансформанти и неоргански остаци могу показивати токсичност сличну или већу од почетне активне материје. Степен мобилности пестицида одређен је њиховим адсорпционим капацитетом и растворљивошћу у води. Једињења са високом адсорпцијом ређе мигрирају кроз профил земљишта, али се лако могу транспортовати у површинске воде путем ерозивних процеса. Супротно томе, пестициди са ниским афинитетом за земљишне честице, ниском разградивошћу и већом растворљивошћу, показују висок потенцијал за вертикално испирање и улазак у подземне воде. Пестициди су најподложнији отицању у кратком периоду након њихове примене, посебно у површинском слоју земљишта на дубини од 0,25 до 0,85 cm. Осим тога, пестициди који испаре у атмосферу могу се поново вратити на тло и у водене токове путем падавина. Ипак, овај механизам има релативно мали утицај на укупну контаминацију. Најзначајнији пут уноса пестицида у хидролошки систем јесу површински губици и испирање кроз профиле земљишта [3,9].



Слика 7. Пут пестицида у животној средини [3]⁴

Подложност површинских и подземних вода контаминацијама пестицидима потиче из њиховог блиског контакта са контаминираним земљиштем. На основу Националне процене квалитета воде, пестициди се чешће налазе у површинским него у подземним водама. Распрострањеност пестицида у површинским водама је последица директне и брзе мобилизације пестицида преко копна путем површинског отицања. Подземне воде које су мање подложне контаминацији пестицидима могу се објаснити спором брзином инфилтрације воде кроз земљиште у водоносни слој. Ипак, продужено време путовања омогућава трансформацију дисерзију и сорпцију пестицида, што отежава санирање подземних вода након што су контаминирани. Присуство пестицида у воденој средини представља забринутост широм света, пре свега због њихове акумулације у воденим организмима и седменту земљишта. Пестициди путем ланца исхране могу ући у водене организме а затим и изложити пестицидима људе као конзументе укључујући и најосетљивије категорије што може резултовати различитимакутним хроничним обољењима [3].

1.1.7.2 Извори кретања пестицида ка воденим екосистемима

Пестициди долазе у водене екосистеме путем прскања, ваздушног прскања, ерозије земљишта као и несмотреног одлагања хемикалија услед процеса прања машина. Примарним извором пестицида у воденој средини сматрају се отицања са пољопривредних поља као и индустријске отпадне воде. Загађеност површинских вода потиче од индустријских, пољопривредних, рударских и градских отпадних вода, на шта је указао и извештај са краја прошлог века. Установљено је да испуштања токсичних хемикалија које се користе за третирање пољопривредних земљишта су узрок половине загађења река и потока [32].

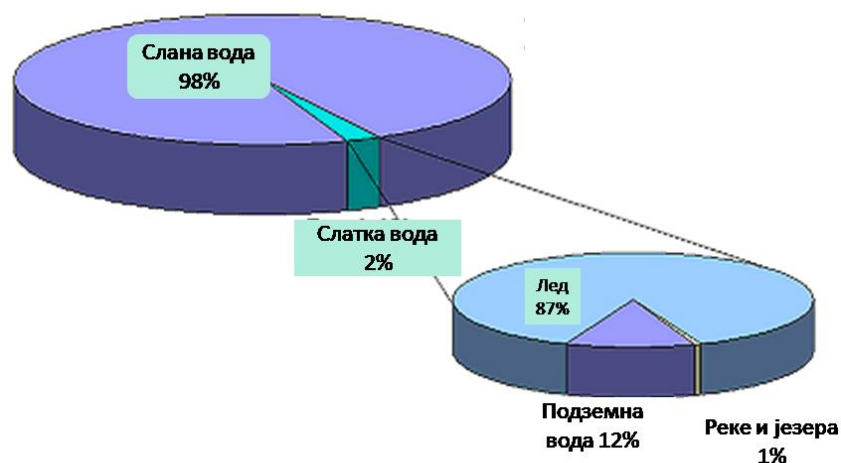
Извори којима се пестициди крећу ка воденим екосистемима могу бити тачкасти и дифузни. Као резултат изливања пестицида и неправилног одлагања, пестициди могу ући

⁴ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

у бунаре за воде директним кретањем у подземне воде што представља тачкасти извор загађења. Такође, процеси испирања током производње пестицида, као и активности на депонијама и у отпадним водама, неизбежно доводе до тачкасте контаминације пестицидима. Дифузни извор загађења потиче са великих подручја попут пољопривредних поља. У току процеса отицања, атмосферског таложења, испуштања отпадних вода и изливања, пестициди постепено доспевају до земље и површинских вода. Упркос чињеници да пољопривредни сектор представља примарни извор загађења водених екосистема, неизоставим изворима пестицида сматра се и њихова примена у кућним баштама за сузбијање нежељених организама. Додатно, употреба у индустрији прераде дрвета при третирању сировина као и примена на конзервираним материјалима представља извор загађења. Такође, кућне отпадне воде постају обogaћене пестицидима након прања контаминираног воћа и поврћа. Поред кућних отпадних вода, извор отпадних вода су и фабрике које се баве производњом хемикалија и пестицида. Отпадне воде из производње пестицида захтевају интензиван третман због присутности пестицида у високим концентрацијама [3,33]. Узимајући ове информације у обзир, потреба за развијањем нових и применом већ постојећих метода санације животне средине укључујући и водене екосистеме загађене пестицидима је све израженија [34].

1.2 Значај воде и последице њене контаминације

Вода представља један од кључних и незаменљивих природних ресурса, од суштинског значаја за одржање еколошке равнотеже и очување биодиверзитета. Вода се може пронаћи у ваздуху, мору, копну, рекама, језерима и океанима. У оквиру хидролошког циклуса, вода се налази између земље и атмосфере, а вода на копну се налази у виду подземних вода. Око три четвртине планете прекривено је водом, док слатководни ресурси чине свега око 2,5% укупне количине воде на земљиној површини. Од тога, мање од 1% слатке воде је директно доступно за људску и индустријску употребу, док се преостали део налази у облику глечера или у дубоким подземним резервоарима, што их чини недоступним за непосредну експлоатацију (*слика 8*) [35]. Велики проценат људског тела чини вода. Важност воде за човека огледа се у битној улози коју вода има у функционисању људског организма као и одржавању људских активности попут циркулације, репродукције, излучивања и исхране. Уколико концентрације супстанци природног састава водних ресурса порасте изнад задовољавајућих, та водена средина се сматра загађеном [36].



Слика 8. Дистрибуција воде у свету [37]⁵

Са становишта јавног здравља и очувања биодиверзитета узимајући у обзир значај воде за живи свет, загађена вода изазива велику забринутост на глобалном нивоу. Демографски раст, индустријализација као и климатске промене условиле су деградацију и експлоатацију водних ресурса, што за последицу има све тежи приступ води за пиће задовољавајућег квалитета. Око 10% светске популације нема приступ чистој води за пиће [38]. Чињеница да сваког дана око 800 деце умире од дијареје проузроковане несташицом и лошим квалитетом воде говори о битности очувања квалитета воде [39]. Несташица воде, такође утиче на смањење како копненог тако и воденог биодиверзитета. Загађена вода се путем хидролошког циклуса преноси на околна места на која испољава негативан ефекат укључујући и инфилтрацију загађених вода у земљиште и подземне воде, а самим тим и у биљке, воће и поврће путем наводњавања. Животиње које пију загађену воду као и одрживост прехранбених ресурса је такође негативно погођена. Загађење воде угрожава живи водени свет као и биолошку разноликост у океанима, морима, језерима и другим воденим срединама. Посебан ризик представљају испуштање опасних хемикалија из текстилне, петрохемијске, фармацеутске индустрије директно у воду, док су пестициди који се користе у пољопривреди, патогени микроби и кућни отпад још неки од начина контаминације водних ресурса, земљишта и атмосфере. Чак и ниске концентрације појединих опасних једињења могу довести до биоакумулације и хроничних токсиколошких ефеката по живи свет, као и до поремећаја еколошке равнотеже. Високе рН вредности, нарочито у отпадним водама хемијске и петрохемијске индустрије, неповољно утичу на физиолошке процесе морских организама. Индустријске отпадне воде се сматрају једним од најзначајнијих извора загађења водених екосистема [36].

1.3 Методе третмана загађених вода

Адекватан третман загађених вода, нарочито оних индустријског порекла као и проналажење алтернатива за снабдевање воденим ресурсима се све више препознају као кључне стратегије за унапређење доступности водених ресурса. У бројним земљама у

⁵ Слика преузета са доступне интернет странице је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

развоју, мониторинг је указао на присуство критичних концентрација токсичних једињења у води за пиће, што представља озбиљну претњу по јавно здравље. Ремедијација загађених вода, односно процеси пречишћавања са циљем уклањања или неутралисања загађујућих материја, представљају кључни елемент одрживог управљања воденим ресурсима. Физичке, хемијске и биолошке методе третмана представљају основне стратегије у борби против загађења воде [35]. Сектор третмана отпадних вода налази се у фази трансформације, услед увођења строжијих регулаторних стандарда и појаве нових загађивача, као што су фармацеутски производи, средства за личну хигијену и синтетичке боје [40]. Пречишћавање ових вода је, стога, неопходно како би се омогућила рециклажа и поновна употреба воде ради ублажавања несташнице, те осигурала усклађеност са еколошким прописима, уз минимизацију утицаја на подземне воде и земљиште [41]. Међу главним категоријама нових загађивача налазе се производи разградње сурфактанта, пластификатори, фармацеутски и козметички производи, поларни пестициди, растварачи и други индустријски адитиви који се одликују великом структурном разноврсношћу и високим степеном отпорности на разградњу. Стога, за њихово уклањање потребна је примена напредних технологија у комбинацији са конвенционалним методама. Повећани нивои биохемијске и хемијске потрошње кисеоника указују на висок степен органског загађења, што доводи до смањења концентрације раствореног кисеоника у води и последичне хипоксије код водених организама. Низак ниво раствореног кисеоника директно доводи до угинућа организама, док адекватан третман отпадних вода омогућава прихватљив ниво концентрације кисеоника као и смањење концентрације присутних растворених чврстих материја често токсичног карактера. Естетски и санитарни квалитет воде нарушен је присуством непријатних мириса и тамне боје, који се ефикасно могу третирати адсорпцијом, на пример помоћу активног угља. Висока мутноћа, изазвана присуством органских и неорганских суспендованих материја, представља значајан индикатор загађења. Пречишћавањем се мутноћа доводи у оквире дозвољених граница [41].

Пољопривредна производња, као један од стубова светске економије, све више зависи од интензивне примене пестицида, што доводи до потенцијалне контаминације извора пијаће воде. Сходно томе, значајно су усмерени истраживачки напори ка развоју иновативних и ефикасних технологија за третман отпадних вода, у циљу ефикасног уклањања ових органских загађивача. До данас је развијен широк спектар метода у оквиру постројења за пречишћавање отпадних вода који обухватају различите физичко-хемијске и биолошке поступке. Најчешће примењиване технологије укључују фотокатализу, физичку адсорпцију, мембранску филтрацију, коагулацију, флокулацију, оксидационе процесе као и различите облике биолошког третмана попут биолошке разградње. Циљ јесте минимизација негативног утицаја загађивача на животну средину, као и обезбеђивање одрживог управљања воденим ресурсима [3]. Ефикасност сваке од ових метода зависи од различитих параметара, као што су концентрација специфичних загађивача (нпр. боја), хемијски састав отпадне воде, економски фактори и присуство додатних нечистоћа [34].

Један од кључних изазова у третману пестицида из водених система представља сложеност састава улазне воде, као и варијабилност физичко-хемијских особина самих пестицида, укључујући њихову молекулску структуру и рН вредност воде контаминираним овим једињењима, која може да варира у широком распону од веома киселе до веома алкалне средине. Концентрације пестицида у различитим изворима воде крећу се у

интервалу од 0,1 до 107 mg L⁻¹ [34]. Већина хербицида и осталих пестицида одликује се високим хемијском и фотохемијском стабилношћу у условима умерене температуре, неутралног рН и ограничене изложености светлосном зрачењу. Управо због ове стабилности, њихова разградња у постројењима за пречишћавање отпадних вода је отежана, посебно када се примењују конвенционални физичко-хемијски и биолошки третмани [42].

Међутим, упркос технолошком напретку, третман отпадних вода и даље представља значајан економски изазов. Високи оперативни и капитални трошкови неопходни за достизање стандарда квалитета воде погодне за поновну употребу ограничавају широку примену многих савремених технологија. Дизајн система за пречишћавање најчешће се базира на карактеристикама конкретног ефлуента, али се притом недовољно анализирају кумулативни еколошки ефекти третмана, као и интегрална ефикасност читавог система. Ово указује на потребу за холистичким приступом у развоју технологија за управљање отпадним водама, који би објединио технолошку ефикасност, економску одрживост и еколошку оправданост. Поред тога, традиционалне методе третмана често не обезбеђују потпуну елиминацију загађивача. Уместо тога, може доћи до њихове концентрације или до делимичне трансформације. Ови недостаци указују на ограничења постојећих технологија и потребу за развојем напреднијих, интегрисаних приступа који ће омогућити ефективније и безбедније управљање воденим ресурсима. [34].

Свакој техници пречишћавања могу се приписати предности, али и ограничења, не само у контексту капиталних и оперативних трошкова, већ и у погледу ефикасности уклањања загађивача, технолошке применљивости, поузданости процеса, утицаја на животну средину, потребе за претходним третманом, као и потенцијалне продукције муља и токсичних нуспроизвода. Методе које захтевају велике трошкове инсталације и одржавања, дужи временски период обраде, нижу ефикасност, као и они који производе токсичне нуспроизводе, мање су погодни за примену у индустријском контексту. С тим у вези, неопходно је развијати алтернативне системе за пречишћавање који омогућавају потпуну деградацију или уклањање загађивача, при чему би се истовремено обезбедила одрживост и смањено негативан утицај на животну средину [34,43].

Велики број токсичних органских једињења који доспевају у животну средину и загађују је, показују отпорност на разградњу конвенционалним биолошким методама третмана. У том контексту, напредни оксидациони процеси (eng. Advanced Oxidation Processes, AOP), као што су Фентонов процес, озонација, фотокаталитичка оксидација, оксидација влажним ваздухом и електрохемијска оксидација, интензивно се истражују и препоручују као ефикасне алтернативе за уклањање ових загађивача [44]. Међу наведеним AOP техникама, електрохемијска оксидација се издваја захваљујући својој оперативној једноставности, високој ефикасности у третману отпадних вода и еколошкој компатибилности [44-49].

1.3.1 Напредни оксидациони процеси

AOP представљају групу хемијских метода које се примењују у циљу разградње органских загађивача у води и отпадним водама. Основни механизам деловања ових процеса заснива се на генерисању високо реактивних хидроксилних радикала ($\bullet\text{OH}$), који поседују изузетно снажан оксидациони потенцијал. Ови радикали омогућавају оксидацију и разлагање различитих органских једињења на мање токсичне или потпуно безопасне

супстанце. У контексту уклањања пестицида из водених средина, АОР представљају веома перспективне методе, будући да ефикасно разграђују остатке пестицида и велики број других хемијски стабилних и тешко разградивих органских загађивача. Примена ових метода подразумева употребу различитих технолошких приступа за генерисање •ОН, који својом високом реактивношћу омогућавају напад на хемијске везе унутар молекула органских једињења [38,50,51,].

Интензивна посвећеност истраживању АОР метода у последње три деценије оправдана је недовољном ефикасношћу конвенционалних физичко-хемијских и биолошких третмана као и све строжијих ограничења које постављају прописи о заштити животне средине. Стога, њихова употреба је широко примењивана последњих неколико деценија [50,51]. Високи трошкови као и оперативни проблеми, поред недовољне ефикасности лимитирају употребу конвенционалних приступа, посебно при третирању водених средина загађених хемијски стабилним једињењима са сложеним структурама. На тај начин разградња може бити непотпуна. Стварање штетног отпада у току техника попут мембранских процеса се сматра додатним недостатком. Предност АОР метода огледа се у ограничениости у генерисању опасних врста у отпадним водама што доводи до усвајања модерних техника попут АОР [38,51].

Међу главним предностима АОР система издвајају се висока ефикасност уклањања загађивача, селективност према различитим органским једињењима и добра еколошка прихватљивост. Поред тога, АОР могу бити оптимизовани у складу са специфичним хемијским особинама циљаних пестицида, што омогућава прилагођену и ефикасну примену. Још једна значајна карактеристика ових процеса је њихова способност потпуне минерализације органских загађивача до угљен-диоксида и воде, чиме се минимизује или у потпуности елиминише формирање штетних нуспроизвода [52].

1.3.2 Електрохемијски напредни оксидациони процеси

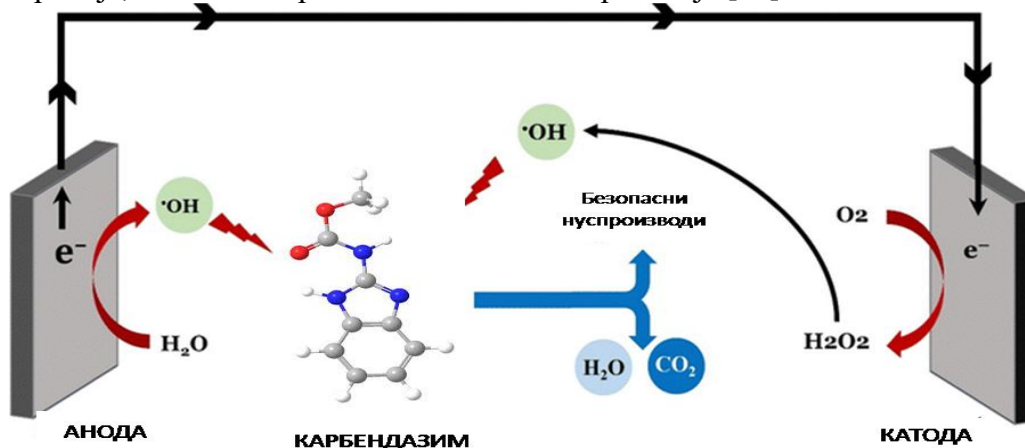
У оквиру АОР-а примењивих за уклањање пестицида, све већу пажњу добијају електрохемијски напредни оксидациони процеси (енг. Electrochemical advanced oxidation processes, EAOP) који су у последње време интензивно развијани у лабораторијским условима као потенцијално веома ефикасне методе третмана. Ови процеси супоказали значајан потенцијал у разградњи органских загађивача у отпадним водама [52-57].

Ове методе представљају технолошки напредан и еколошки прихватљив приступ у третману отпадних вода, и последњих година привлаче значајну пажњу у области заштите животне средине. Њихова примена заснива се на бројним предностима, међу којима се посебно истичу употреба електрона као ефикасних агенаса за разлагање загађивача, одсуство потребе за додавањем опасних хемијских реагенаса, ниски технолошки захтеви у погледу радних услова и релативно мала потрошња енергије [58].

1.3.2.1 Анодна оксидација

Међу различитим електрохемијским процесима, анодна оксидација (енг. Anodic oxidation, AO) је због своје једноставности и високе ефикасности најшире употребљивана метода за потребе уклањања органских загађивача из отпадних вода [58-61]. Оорганских загађивача препозната је као једна од напредних и ефикасних технологија за третман отпадних вода, способна да доведе до потпуне минерализације циљаних органских

једињења. У односу на конвенционалне методе, АО нуди низ предности, међу којима се издвајају: једноставност у раду, висока ефикасност у разградњи, ниски оперативни трошкови, одсуство стварања секундарног отпада, висок оксидациони капацитет као и релативно блажи услови реакције. У овом процесу, електрична енергија служи као главни покретач реакција, омогућавајући ефикасну разградњу загађивача чак и у условима када је отпадна вода мутна или обојена што представља ограничење за методе попут фотокатализе. Још једна предност АО система је значајно мања просторна захтевност у поређењу са биолошким методама третмана. Поред тога, АО омогућава лаку аутоматизацију процеса и не захтева додавање додатних хемикалија, као што је то случај код Фентоновог процеса. Такође, висока електропроводљивост индустријских отпадних вода, која често прелази 10 mS cm^{-1} , чини ову технологију нарочито погодном за примену у реалним условима. Уклањањем загађивача овом техником избегава се формирање секундарног отпада, као што су потрошени адсорбенти, контаминирани остаци или талози хидроксида гвожђа, који се иначе јављају у методама као што су физичка адсорпција, нанофилтрација, биолошки третмани и Фентонове реакције [60].



Слика 9. Разградња органских загађивача процесом анодне оксидације [62]⁶

Међутим, слично другим методама третмана, АО има и одређене недостатке, као што су пасивизација и поларизација електрода. Поларизација се јавља углавном услед недовољног преноса честица и акумулације гасова на површини електроде, што доводи до смањења концентрације реактивних врста у граничном слоју. Са друге стране, пасивизација је последица формирања инертних међупроизвода током реакција оксидације, који се таложу на површини електроде и смањују њену активност. Мешање раствора помоћу магнетне мешалице може решити ове сметње. Још један изазов представља корозија електрода, која настаје услед оксидације активног материјала аноде и формирања корозивних јона, попут хлорног гаса или тиосулфатних јона. У циљу превазилажења овог проблема, посебну пажњу треба посветити избору погодних материјала за електроде или развоју нових функционалних материјала који ће обезбедити дуготрајну стабилност и високу ефикасност процеса [60].

Механизам АО представља процес формирања реактивних врста. На ефикасност формирања ових реактивних интермеђијера који имају кључну улогу у оксидацији и

⁶ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

разградњи, утиче више различитих фактора који утичу на њихову природу и количину. Најзначајнији су тип органског загађивача, хемијски састав отпадних вода, тип електроде као и врста и карактеристике анодног материјала, избор електролита, рН вредност раствора и интензитет примењене електричне струје и напона. Оптимизација ових параметара је од кључног значаја за постизање максималне ефикасности у уклањању специфичних органских загађивача [60].

АО обухвата два основна начина деловања: директну и индиректну оксидацију. Директна оксидација подразумева трансфер електрона са молекула загађивача директно на аноду. С тим у вези, у последње две деценије бројне студије су указале на значајан утицај природе анодног материјала на ефикасност и селективност АО. Материјали који се користе за израду електрода имају суштински значај у процесима електрохемијске оксидације, пре свега због своје улоге у каталитичкој оксидацији молекула воде до $\bullet\text{OH}$ [63-66].

До данас је у оквиру АО у пречишћавању отпадних вода примењен широк спектар анодних материјала, који укључују племените метале као што је платина, угљеничне материјале (угљеник и графит), металне оксиде, мешовите металне оксиде, бором доповане дијамантске електроде (енг. BoronDopedDiamond, BDD), као и друге типове композитних електрода. Уочена су два фундаментално различита механизма разградње органских загађивача у зависности од употребљеног анодног материјала а то су делимична разградња органских једињења праћена формирањем стабилних интермедијера као финалних производа и висока до потпуна минерализација органских једињења, односно њихова конверзија у угљен диоксид, воду и неорганске јоне, уз минимално или никакво стварање стабилних интермедијера.

Анодне материјале је могуће поделити у две групе на основу интеракције $\bullet\text{OH}$ са површином аноде: активне аноде које се одликују ниским наднапонима за еволуцију кисеоника, при чему се $\bullet\text{OH}$ трансформише у високооксидовани облик који у комбинацији са површином аноде делује као селективни медијатор у процесу оксидације органских једињења и неактивне аноде које показују високе наднапоне за еволуцију кисеоника и код којих је $\bullet\text{OH}$ слабо адсорбован на површину аноде, што омогућава директну реакцију са органским загађивачима, доводећи до њихове ефикасне минерализације. Неке од активних анода су рутенијум-диоксид (RuO_2), иридијум-диоксид (IrO_2), платина, графит и друге sp^2 угљеничне електроде, које обично имају потенцијале еволуције кисеоника ниже од 1,8 V у односу на стандардну водоничну электроду и имају тенденцију ка делимичној минерализацији органских загађивача. Електроде на бази угљеника често нису довољно отпорне на електрохемијску деградацију, чак ни при релативно ниским струјним густинама [53,67,68].

Један од главних недостатака конвенционалних анодних материјала, као што су злато, платина и стакласти угљеник, јесте њихова ниска хетерогена реакциона кинетика у процесима електрохемијске оксидације [69]. Супротно томе, електроде од олово-диоксида (PbO_2), калај-диоксида (SnO_2) и BDD, као и субстехиометријске титанијум-диоксид електроде (TiO_2), сврставају се у категорију неактивних анода, које карактерише потенцијал еволуције кисеоника у распону од 1,7 до 2,6 V као и боља отпорност на корозију и слабија интеракција са $\bullet\text{OH}$, што их чини погоднијим за потпуну разградњу органских загађивача у третману отпадних вода [53]. Узимајући у обзир велики број објављених радова на тему АО, може се закључити да неактивне аноде као што су BDD, SnO_2 , и PbO_2 показује одличне резултате са високим степеном уклањања широког спектра

органичних загађивача. Стога, међу свим наведеним материјалима, претходно поменуте неактивне електроде су међу најчешће коришћеним електродама у АОР третманима [60,70-73]. Због изузетне хемијске стабилности, механичке чврстоће, велике површине и ниске цене, титанијум је једна од најчешће коришћених подлога за електроталожење металних оксида [68,74,75]. Улогу у заштити од корозије проналази у анодном генерисању инертног слоја TiO_2 [67]. Додатно, употреба међуслоја попут Sb-SnO_2 може смањити могућност ерозије подлоге [44].

BDD електроде се поред високе стабилности и отпорности на корозију, посебно издвајају због највишег електродног потенцијала разградње воде, што омогућава смањење нежељене еволуције кисеоника или водоника, а истовремено омогућава скоро потпуну минерализацију органичних једињења. Међутим, процес синтезе BDD електрода је технолошки захтеван и економски неповољан, што ограничава њихову широку примену у реалним условима третмана отпадних вода [60,76]. Са друге стране, електрода на бази калај-диоксида показује високу електрокаталитичку активност и економичност. Доповање ове електроде антимоном може побољшати њену каталитичку ефикасност и искоришћеност струје. Најчешће се добија методом термичког таложења, што доводи до формирања површине са микронапуклинама. Такав морфолошки профил негативно утиче на отпорност према корозији и резултује смањеним животним веком електроде [67].

За разлику од претходна два материјала, PbO_2 се сматра погоднијим анодним материјалом захваљујући својој једноставној припреми, ниској цени, доброј отпорности на корозију као и високом наднапону за реакцију еволуције кисеоника (енг. Oxygen evolution reaction, OER) односно високој способности за стварање $\bullet\text{OH}$ [54-57,69]. Као неактивна анода, PbO_2 омогућава директну оксидацију органичних загађивача на својој површини. Ипак, упркос бројним предностима електрокаталитичка ефикасност чистог PbO_2 у односу на већину органичних контаминаната је ограничена у поређењу са BDD и SnO_2 , те захтева додатна побољшања. Такође, PbO_2 филм показује крхку структуру и тенденцију љуштења са подлоге, што је последица његовог релативно високог површинског отпора, те може довести до ослобађања токсичних Pb^{2+} јона. Стога, ради смањења потрошње енергије и побољшања ефикасности у реалним применама, неопходна је даља оптимизација структурних и функционалних карактеристика ових електрода [67].

У складу са тим, у последње три деценије интензивно се ради на побољшању радног века, физичко-хемијских и електрокаталитичких својстава PbO_2 анода, нарочито применом метода електродепозиције, укључујући доповање наноматеријалима, прелазним металима и елементима ретких земаља, промену састава металних оксида, додавање органичних једињења и модификацију површинске морфологије [63-66]. Тако синтетисане доповане и композитне PbO_2 електроде показале су побољшане електрохемијске карактеристике у третману отпадних вода које садрже органске загађиваче. При припреми електрода на бази PbO_2 као активног слоја, међуслој чија је улога да повеже активни слој и подлогу је од изузетног значаја. На тај начин се спречава пасивизација подлоге, побољшава отпорност на корозију, а самим тим се и продужава век трајања електроде. Ове структурне модификације показале су високу ефикасност у разградњи различитих контаминаната, укључујући перфлуорокарбоксилне киселине, бензофенон-3 (активну компоненту крема за сунчање), триклован присутан у људском урину, као и трис (2-хлороетил) фосфат [60,67,68,69].

Унапређење особина PbO_2 електрода могуће је кроз доповање елементима ретких земаља (енг. Rare earth elements, REE). Објашњење произилази из специфичне електронске

конфигурације, делимично попуњених 4f орбитала ових елемената [77-79]. Ове орбитале имају нижу енергију од 5s и 5p орбитала које стварају врсту штита у сложенијој структури чинећи 4f орбитале хемијски инертним. Ипак, због могућности делокализације 4f електрона и њихове хибридизације са валентном зоном, долази до промене електронске структуре електроде као последице стварања ковалентних веза са интермедијерима који су адсорбовани на аноди, а самим тим и њиховог дужег задржавања на површини што повећава вероватноћу њихове реакције са загађивачима. На тај начин побољшава се ефикасност разградње, смањује енергетска потрошња и повећава број активних места за оксидацију захваљујући олакшаном преносу електрона и стабилизацији површинских врста [77,80-82].

Холмијум (Ho) је један од представнике ове групе елемената који је дао изузетан допринос у области електрокатализе. Његов оксид као и његова улога као допанта у другим материјалима утицали су на електрокаталитичке и фотокаталитичке капацитете новоформираних наноматеријала за употребу у електрохемијским (био)сензорима и у фотоелектрокаталитичком третману загађивача у води и животној средини [77,83-89].

Још један од представника је самаријум (Sm), REE са променљивом валентношћу и карактеристичном 4f електронском структуром што га чини погодним за побољшање каталитичке активности и стабилности катализатора. Елемент Sm је обилан у Земљиној кори и један је од највреднијих REE за примену и развој [90]. Његова примена је у прошлости постигла задовољавајуће резултате у побољшању перформанси електрода што је учинило материјале доповане овим елементом широко примењивим у литијум јонским батеријама, соларним ћелијама и OER процесима. [91-96].

1.3.2.1.1 Утицаји оперативних параметара на АО

1.3.2.1.1.1 Утицај помоћног електролита

На ефикасност АО значајно утичу врста помоћног електролита који се примењује, као и почетна концентрација истог. Врста помоћног електролита контролише проводљивост раствора и побољшава пренос електрона. Штавише, присуство електролита доводи до стварања јаких оксиданата који могу или побољшати или смањити ефикасност система у зависности од природе помоћног електролита и његове концентрације [97]. У пракси се у АО третманима најчешће користе електролити као што су натријум-хлорид (NaCl), натријум-сулфат (Na_2SO_4) и натријум-нитрат (NaNO_3). С обзиром на то да отпадне воде у природним условима углавном карактерише ниска електропроводљивост, примена помоћних електролита постаје од суштинског значаја за повећање укупне проводљивости система. Из тог разлога, избор и примена адекватног електролита представљају важан аспект у оптимизацији АО процеса. Додавање електролита може довести до побољшања ефикасности АО, као и повећања електропроводљивости раствора отпадних вода. Увођењем специфичних помоћних електролита у раствор могу се генерисати снажни оксидациони медијатори који омогућавају индиректну оксидацију загађивача. Разлике у понашању различитих електролита у оквиру АО процеса могу се објаснити њиховим различитим интеракцијама са насталим оксидационим врстама, што је последица варијација у њиховој оксидационој снази. Повећањем концентрације електролита у раствору долази до раста електричне струје у ћелији, јер се повећава електропроводљивост и смањује унутрашњи отпор система [97,98].

1.3.2.1.1.2 Утицај густине струје

Примењена густина струје представља један од кључних оперативних параметара који значајно утичу на ток и ефикасност АО, будући да има суштинску улогу у регулацији брзине формирања оксидационих врста. Густина струје дефинише се као векторска величина која представља количину електричне струје која пролази кроз јединицу попречног пресека електроде. Уопштено, повећање примењене густине струје доводи до побољшања ефикасности разградње органских и неорганских загађивача у оквиру АО процеса. Међутим, важно је истаћи да повећана густина струје истовремено доводи до већих енергетских захтева, чиме се директно утиче на економичност процеса. Стога, идентификација оптималне густине струје представља важан корак у развоју стратегија за уштеду енергије и унапређење енергетске ефикасности система. Повећање густине струје не резултира увек пропорционалним порастом брзине оксидације и ефикасности уклањања загађивача. То је, између осталог, последица појаве нежељених реакција, попут OER-а, као и ограничења у транспорту честица унутар електрохемијског система [42,53,98]

1.3.2.1.1.3 Утицај почетне концентрације загађивача

За све ЕАОР, очекује се да раствори са већом почетном концентрацијом органских загађивача захтевају дужи временски период третмана како би се постигао жељени степен деградације. Ова појава се често описује као постизање нижег процента уклањања или смањене ефикасности при већим иницијалним концентрацијама органских супстанци. Већи почетни садржај загађивача може резултирати повећаном количином уклоњених загађивача по јединици времена, односно већом брзином њихове разградње. Овај ефекат се може приписати убрзаној реакцији $\bullet\text{OH}$ са органским једињењима, при чему се истовремено инхибирају конкурентне реакције које смањују ефикасност процеса. Супротно претходном објашњењу, могућа је појава уклањања мање количине контаминента при већој почетној концентрацији загађивача. Да би се објаснио овај феномен, потребно је узети у обзир контролу дифузије. Реакција разградње се одвија на површини електроде посредством $\bullet\text{OH}$, што значи да при нижим концентрацијама анализата може доћи до веће брзине уклањања, с обзиром на то да је деградација бржа од дифузије загађивача и њихових интермедијера. При вишим концентрацијама загађивача долази до акумулације и самог загађивача и интермедијера који се не могу уклонити, и тиме спречавају контакт анализата са активном површином електроде [53].

1.3.2.1.1.4 Утицај pH вредности

Кисела средина се може сматрати најповољнијом за разградњу органских загађивача што је најчешће резултат инхибиције конкурентске реакције издвајања кисеоника. На тај начин долази до стварања $\bullet\text{OH}$, а самим тим и веће ефикасности при разградњи загађивача [99-103]. Ипак, преглед доступне литературе о утицају pH вредности на процесе АО указује на постојање различитих и понекад контрадикторних резултата. Одређене студије наводе да промена pH у опсегу од 2,0 до 6,0, односно од 4,0 до 10,0, не утиче значајно на брзину минерализације. Ова разлика се обично објашњава конкуренцијом у електрогенерацији мање реактивних оксидационих врста, попут супероксидног анјон радикала ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Поред тога, у присуству хлоридних јона, при

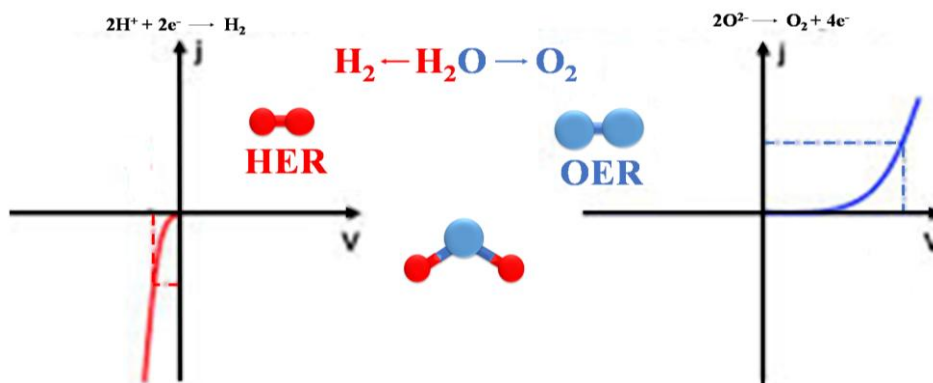
киселом рН могу се формирати активне хлорне врсте, које поседују већу оксидациону способност. С друге стране, неки аутори, попут Хамзе и сарадника, забележили су нешто већу брзину минерализације при неутралној рН вредности (7,4) у односу на киселу рН вредност (3,0) [104]. С обзиром да постоје приметне варијације у ефикасности АО при широком опсегу рН вредности, постоји могућност да поред значајних утицаја наведених параметара, и различите структуре широког спектра једињења који се деградирају могу имати утицај на добијене резултате [53].

1.3.2.1.1.5 Утицај осталих параметара

Иако су оперативни параметри као што су температура реакционог система и међусобна удаљеност између електрода у мањој мери истражени у контексту АО, постоје индикације да и они могу значајно утицати на укупну ефикасност процеса уклањања загађивача. Температура, као термодинамички фактор, може имати одређени утицај на ефикасност АО третмана, иако се наводи да директни оксидациони механизми у мањој мери зависе од температуре реакционог медијума. Уопштено посматрано, повишење температуре доводи до побољшања ефикасности уклањања загађивача, што је првенствено последица интензивирања транспорта масе ка анодној површини, услед смањења вискозитета раствора. Брзина мешања раствора у реакторима са резервоарима, као и брзина протока течности у проточним ћелијама, морају бити адекватно контролисане како би се обезбедила брза и ефективна хомогенизација третираних раствора. Ово је неопходно ради спречавања таложења чврстих честица и омогућавања оптималног преноса загађивача ка електродама [53,98].

1.4 Примена катализатора за реакцију еволуције кисеоника

Све већа глобална потражња за енергијом, заједно са утицајима климатских промена и ограниченошћу фосилних горива, намеће потребу за проналажењем обновљивих и одрживих извора енергије. Ипак, интермитентна и дистрибуирана природа ових извора представља значајан изазов у погледу њихове ефикасне конверзије и складиштења. Развој високо ефикасних уређаја за конверзију и складиштење енергије као што су електролизери малих молекула попут воде, пуњиве метал-ваздушне батерије и регенеративне горивне ћелије, који омогућавају претварање енергије у хемијски облик и њено накнадно коришћење, представља кључни циљ савремених истраживања, али и значајан научни изазов. Електрохемијско разлагање воде се издваја као једна од најперспективнијих метода за производњу водоника као зеленог горива због своје једноставности и низа предности као што су одсуство емисије штетних гасова, висока енергетска густина и значајна ефикасност у конверзији енергије. У том контексту, OER представља један од кључних корака у производњи енергије из зелених извора [105-108]. OER представља реакцију која је једна од суштинских реакција у оквиру процеса попут електролизе воде за производњу водоника и кисеоника, али и реакција која ограничава укупну брзину процеса. Њена сложеност и захтеви за високим наднапоном у односу на реакцију еволуције водоника (енг. Hydrogen evolution reaction, HER) захтевају развој електрокатализатора [109].



Слика 10. Поларизационе криве за реакцију еволуције водника (лево) и кисеоника (десно) [105]

Идеалан електрокатализатор мора да обезбеди ефикасан пренос наелектрисања, поседује стабилну структуру у реакционим условима и повећа укупну енергетску ефикасност процеса омогућавајући смањење енергетских баријера и наднапона током реакције. Напредак у развоју катализатора са побољшаним својствима за OER представља један од кључних предуслова за унапређење савремених технологија обновљивих извора енергије, укључујући производњу горивне ћелије и метал-ваздушне батерије [109].

Кључни концепти у истраживањима ове врсте укључују доповање, процес увођења малих количина страних елемената у материјал ради модификације његових својстава као и синергистичке ефекте, који се односе на појачано дејство у случајевима када је комбиновани ефекат више елемената већи од збирног ефекта сваког појединачно [108]. Најефикаснији OER катализатори данас базирани су на племенитим металима попут иридијума и рутенијума. Ипак, због високих трошкова и ограничених ресурса, њихова индустријска примена је лимитирана [105,110-113]. У последње време, интензивно се испитују различите класе материјала, оксиди, сулфиди, фосфиди, нитриди, легуре, халкогениди због њихове изражене каталитичке активности и природне доступности. Оксиди прелазних метала као што су перовскити, спинели, рутил и структуре типа камене соли, привукли су значајну пажњу као алтернативни материјали за OER, због своје ниске цене и добре отпорности на оксидацију у алкалним електролитима, нарочито при високим потенцијалима. Међутим, ограничења у погледу електронске проводљивости и недовољан број активних каталитичких места ограничавају њихову практичну примену. У циљу превазилажења ових недостатака, развијене су различите стратегије, као што су доповање металним јонима, модификација угљеничним материјалима и интеграција квантних тачака [109]. Посебно се истичу метални оксиди доповани са REE захваљујући својој економичности и специфичној електронској структури. Њихова примена омогућава смањење наднапона, односно вишка електродног потенцијала потребног за иницирање реакције, што се постиже инжењерингом електронске и површинске молекулске структуре катализатора, чиме се директно унапређује ефикасност OER процеса [108,114].

Међу бројним каталитичким системима заснованим на REE, електрокатализатори на бази њихових оксида издвајају се због једноставности синтезе, високе структурне прилагодљивости и изузетних електрокаталитичких перформанси. Електронска структура

једињења показује велику способност преноса електрона, што доводи до смањења енергетских баријера у кључним корацима реакција које одређују брзину. Ово директно утиче на убрзање преноса електрона током електрокаталитичких процеса. Ипак, упркос овом потенцијалу, још увек недостаје систематизован преглед савремених достигнућа у електрокатализи заснованој на материјалима на бази REE оксида [77,115]. REE поседују карактеристичну 4f електронску конфигурацију, што им омогућава да испоље изузетна оптичка, електрична, магнетна и термичка својства. Са електронском структуром у којој је 4f љуска делимично попуњена, REE омогућавају ефикасан пренос електрона ка активним местима катализатора, што отвара могућности за даљу оптимизацију њихове електрокаталитичке активности. Поред тога, њихова хемијска реактивност омогућава синтезу широког спектра функционалних материјала путем комбинације са другим елементима [115].

У том смислу, бројни REE, укључујући гадолинијум, неодимијум, диспрозијум и самаријум, истраживани су као допантни агенси. Међу њима, самаријум се посебно издваја захваљујући способности да значајно побољша јонску проводљивост, пренос носилаца наелектрисања и укупне каталитичке перформансе [112].

Уобичајено, OER механизам обухвата низ од четири узастопне реакције преноса електрона и протона, које се одвијају на активним местима катализатора (*), и могу се описати следећим реакцијама:



OER представља један од главних процеса у функционисању електролизера воде, пуњивих метал-ваздушних батерија и регенеративних горивних ћелија, пошто обезбеђује потребне електроне за електрохемијске циклусе претварања електричне енергије у хемијска горива и обратно. У електролизерима који се користе за добијање хемијских горива путем електролизе воде, OER се одвија на аноди, док се у метал-ваздушним батеријама одвија на катоди, при чему директно утиче на перформансе пуњења и пражњења ових уређаја. Регенеративне горивне ћелије, које могу функционисати у режиму производње водоника (као електролизери) и производње електричне енергије (као горивне ћелије), представљају потенцијално економичан систем за дугорочно складиштење енергије, под условом да је OER довољно ефикасна [109].

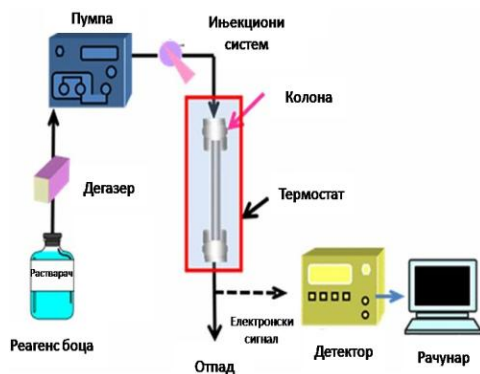
Унапређење ефикасности OER-а стога је од суштинског значаја за имплементацију интегрисаних, одрживих енергетских система заснованих на обновљивим изворима. Ипак, сам процес OER-а је електрохемијски комплексан вишестепени механизам, јер подразумева пренос четири електрона и формирање више реакционих интермеђијера што резултује спором реакционом кинетиком и термодинамички захтевним условима [109].

Оцењивање каталитичке активности OER катализатора обично се врши на основу параметара као што су наднапон, потенцијал почетка реакције, Тафелов нагиб, густине струје и електрохемијска стабилност. Ови параметри не само да омогућавају поређење ефикасности различитих катализатора, већ и пружају увид у механизам реакције, што је од значаја за даљи дизајн напредних електрокатализатора [116].

1.5 Инструменталне методе

1.5.1 Течна хроматографија високих перформанси

Течна хроматографија високих перформанси (енг. High-performance liquid chromatography, HPLC) представља савремену и широко примењивану аналитичку технику раздвајања због своје свестраности, осетљивости и прецизности. Заснива се на убризгавању мале запремине течног узорка у колону испуњену ситним честицама пречника 3–5 μm , које чине стационарну фазу. Компоненте узорка се транспортују кроз ову колону помоћу мобилне фазе, односно течности која се под високим притиском уводи у систем посредством пумпе. Раздвајање појединачних компоненти узорка настаје као последица различитих физичко-хемијских интеракција између молекула анализираних супстанци и стационарне фазе. По изласку из колоне, детекција одвојених компоненти се врши помоћу детектора, који омогућава квантификацију присутних супстанци. Хроматограм, односно излазни сигнал са детектора, представља основни резултат HPLC анализе. Мобилна фаза се налази у стакленим реагенс боцама и обично се састоји од мешавине поларних и неполарних растварача, при чему њихов тачан састав зависи од природе анализираних узорка. Врста и композиција мобилне фазе имају директан утицај на степен и ефикасност раздвајања компоненти. У сврху HPLC анализе користе се растварачи високог степена чистоће, при чему се различити типови растварача примењују у зависности од врсте хроматографије. У нормално-фазној HPLC анализи користе се неполарни растварачи, док се у обрнуто-фазној HPLC техници најчешће примењују мешавине воде и поларних органских растварача. Иако нису обавезни, дегазери (за уклањање гасова) и филтери (за уклањање честица) често се интегришу у HPLC системе ради повећања поузданости и прецизности анализе. У зависности од начина елуирања, разликују се два основна приступа: изократско елуирање, у којој се користи један растварач или мешавина растварача константног састава током целе анализе, и градијентно елуирање, где се примењују два или више растварача различите поларности, чији се састав контролисано мења током раздвајања ради постизања боље селективности и ефикасности. Контрола инструмента као и обрада података се врше помоћу софтвера на рачунарима повезаним са инструментом [117,118].



1.5.2 Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом

Оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом (енг. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) представља аналитичку технику за детекцију елемената у узорцима који се могу одредити помоћу плазме и спектрометра. Техника је комерцијално доступна од 1974. године, а захваљујући својој поузданости као и могућности детекције више елемената постала је широко применљива како у рутинским истраживањима тако и у специфичнијим анализама. Познат по ниским границама детекције, минималним хемијским интерференцијама и брзом времену анализе у поређењу са другим спектрометријским техникама, ICP-OES пружа тачне и прецизне резултате. Код ове методе анализирани узорак се уводи у извор плазме високе електронске густине и температуре (10000 K). Енергија плазме се користи како би дошло до побуђивања узорка. С обзиром да су побуђена стања нестабилна, побуђени атоми се враћају у позицију ниске енергије, спонтано се ослобађају емисиони зраци (спектрални зраци). ICP-OES метода се заснива на овако добијеном емитованом спектру. Тип елемента одређује таласна дужина линија емисионог спектра које потичу од атома и јона из узорка, док се садржај елемента одређује на основу интензитета зрака. Улога плазме је двострука. Има улогу атомизера и извор је побуђивања честица насталих атомизацијом. Једна од предности ICP-OES методе је што се због високе температуре плазме може користити за одређивање скоро свих елемената периодног система. У ICP-OES методи узорак је углавном транспортован у инструмент као течни узорак. Унутар инструмента течност је претворена у аеросол кроз процес познат као небулизација. Затим аеросол узорка долази до плазме где бива атомизован и побуђен од стране плазме. Побуђени атоми и јони емитују своје карактеристично зрачење које је прикупљено од стране уређаја који сортира зраке по таласним дужинама (спектрометра). Зрачење је детектовано и претворено у електронске сигнале који су претворени у информације о концентрацији испитиваних елемената. Аргон са веома ниским нивоом нечистоћа који потичу од кисеоника, воде и угљоводоника представља одличан избор за ICP-OES одређивања обезбеђујући тачне анализе при ниским концентрацијама. Аргон обезбеђује атомима да остану дуже у слободном стању што доводи до повећане осетљивости при одређивању. Осетљивост за већину елемената је реда $\mu\text{g ml}^{-1}$. Једна од главних предности ICP-OES методе при анализи елемената је што она омогућава одређивање готово свих елемената из периодног система. Техника обухвата широк опсег концентрација што јој дозвољава мерење елемената у траговима као и елемената високих концентрација. Још једна предност ICP-OES методе је могућност спровођења мултиелементарне анализе у временском период краћем од једног минута са малом количином раствора [120,121]

1.6 Преглед техника карактеризације материјала

Скенирајућа електронска микроскопија (енг. ScanningElectronMicroscopy, SEM) у комбинацији са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом (енг. Energy-

⁷ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

Dispersive X-Ray, EDS), као и рендгеноструктурна анализа (енг. X-ray diffraction, XRD) и Раманова спектроскопија (енг. Raman spectroscopy, RS) представљају савремене, веома осетљиве аналитичке технике за детаљну карактеризацију материјала. Техника SEM/EDS омогућава добијање слика површине узорка са високом просторном резолуцијом, као и одређивање елементарног састава површинског слоја. Са друге стране, XRD анализа пружа информације о кристалној структури, идентификацији фаза и расподели кристалних домена у материјалу. RS допуњује ове технике пружајући податке о типу хемијских веза, молекулској структури и степену кристалности испитиваног узорка. Уз комбиновање ових техника, могуће је добити свеобухватан увид у морфологију, структуру, састав и хемијску природу испитиваних материјала.

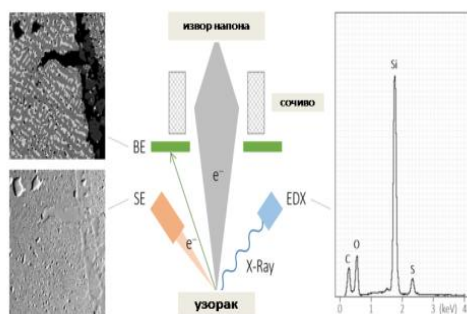
1.6.1 Скенирајућа електронска микроскопија са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом

SEM/EDS представља аналитичку технику која интегрише визуелизацију површине узорка са хемијском анализом. Ова метода омогућава добијање детаљних информација о елементарном саставу и морфолошким, односно структурним карактеристикама материјала на микроскопском и наноскопском нивоу. Комбиновањем сликовних података високе просторне резолуције (SEM) са спектроскопском анализом елемената (EDS), SEM-EDS техника се позиционира као кључни инструмент у области науке о материјалима, нанотехнологије и интердисциплинарних истраживања површинских појава [122].

SEM је електронски микроскоп који користи фокусирани сноп електрона који реагују са узорком како би произвели тополошку слику и релативни састав. Након контакта са узорком, фокусирани сноп електрона ће произвести секундарне електроне, повратно расејане електроне и карактеристично X-зрачење, које се затим детектује одговарајућим детекторима, а затим приказује на монитору. SEM се састоји из извора електрона, колоне која садржи електромагнетна сочива, детектора електрона, коморе за узорак и рачунарског дисплеја. Формирање SEM слике је у вези са детекцијом сигнала примљених из интеракција између скенираних узорка и електронских сигнала. Постоје две врсте интеракција које се могу јавити, еластичне и нееластичне интеракције. Код нееластичних интеракција, нискоенергетски секундарни електрони се емитују из узорка након што су бомбардовани електронима примарног снопа. Са друге стране, еластична интеракција је последица скретања примарног електрона при контакту са атомским језгром узорка или електронима упоредиве енергије. Пошто упадни електрони имају релативно ниску енергију, детекција се може постићи само до неколико нанометара површине узорка, што ову технику чини релативно прецизном за стварање тополошког контраста узорка, као што су текстура површине и храпавост. Само секундарни електрони који доспеју до детектора производе слику, а заклоњени ће производити тамни контраст. Поред тога, електрони ниског напона у примарном снопу производе секундарне електроне са крајње површине узорка, што омогућава прецизно приказивање детаљних топографских информација узорка [122].

EDS спектроскопија је укључена у детекцију елементарног састава супстанце помоћу скенирајућег електронског микроскопа. EDS је у стању да детектује елементе који имају атомски број већи од бора и ови елементи се могу детектовати у концентрацији од најмање 0,1%. EDS је широко признат у науци о материјалима због своје способности да анализира елементарна и хемијска својства широког спектра супстанци. Након судара са електронским снопом у типичном SEM-у, узорци интерагују са снопом и производе

карактеристичне X-зраке. Због принципа да ниједан од елемената нема исти спектар X-зрачења, они се могу разликовати и мерити по својој концентрацији у узорку. X-зрак је резултат интеракције примарног снопа електрона са језгром атома узорка. Примарни електронски снап ће побудити електрон у језгру атома, избацујући га из језгра и стварајући електронску рупу. Електрон из спољашње љуске (виша енергија) атома ће заменити недостајући избачени електрон и ослободити сувишни X-зрак. Емитовани X-зрак се састоји од континуираног рендгенског спектра (генерисаног успоравањем електрона) и карактеристичног X-зрака (генерисаног као резултат попуњавања електрона више љуске електроном електронске рупе у љусци језгра). X-континуум није најважнији за идентификацију елемената у узорку, док ће карактеристични X-зрак бити снимљен енергетски дисперзивним спектрометром. Мерењем и енергије и интензитета ових X-зрака може се одредити квалитативни и квантитативни елементарни састав узорка [122,123]



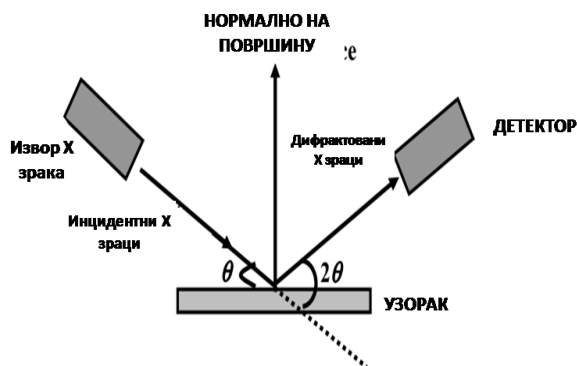
Слика 12. Принцип SEM/EDS [124]⁸

1.6.2 Рендгенска дифракција

XRD представља брзу, неструктивну и широко коришћену аналитичку технику која омогућава детаљну анализу широког спектра кристалних структура органских и неорганских материјала, укључујући флуиде, метале, минерале, полимере, катализаторе, пластику, фармацеутске производе, танкослојне премазе, керамику, соларне ћелије и полупроводнике. Основни принцип XRD технике заснива се на интеракцији монохроматског рендгенског зрачења са узорком, што доводи до појаве конструктивне интерференције и стварања карактеристичног дифракционог обрасца. Такав образац делује као „структурни отисак прста“, омогућавајући поуздану идентификацију појединачних кристалних фаза. Метода је примењива на различите типове узорака, укључујући прашкасте, чврсте и течне. Дифрактометри се састоје од три основна елемента: рендгенске цеви, држача узорка и детектора. XRD полази од генерисања X-зрака у катодној цеви и филтрације како би се произвело монохроматско зрачење. Оно се затим колимира како би се концентрисало и усмерило ка узорку, након чега следи детекција дифрактованих зрака. Основна разлика између метода дифракције праха и монокристала огледа се пре свега у конструкцији и конфигурацији инструменталне поставке, при чему угао између упадног и дифрактованог зрака представља кључни

⁸ Слика преузета са доступне интернет странице је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

параметар у оба случаја. X-зраци се генеришу у катодној цеви загревањем филамента да би се произвели електрони који се затим убрзавају ка узорку применом напона како би електрони бомбардовали узорак. Када електрони имају довољно енергије да избаце електроне из унутрашње љуске материјала, производе се карактеристични спектри. XRD се најчешће користи за идентификацију непознатих кристалних материјала попут минерала. Одређивање непознатих чврстих материја је кључно за студије у геологији, науци о животној средини, науци о материјалима, инжењерству и биологији. Друге примене укључују карактеризацију кристалних материјала, идентификацију финозрних минерала као што су глине које је тешко одредити оптички, одређивање димензија јединичних ћелија и мерење чистоће узорка. Неке од предности ове технике су брзина анализе која најчешће траје мање од 20 min. Омогућава недвосмислено одређивање минерала у већини случајева. Захтева минималну припрему узорка. Једна од предности је и релативно једноставна интерпретација података. Анализом добијених дифракционих података могуће је одредити бројна структурна својства материјала, као што су фазни састав, кристалографска структура, степен кристалности, текстура, величина кристалита као и практично било коју другу променљиву која се односи на основну структуру узорка. XRD анализа може лако открити постојање дефеката у одређеном кристалу. Идентификација фаза се врши путем поређења дифракционог обрасца добијеног од испитиваног узорка са стандардним обрасцима из референтних база података [125,126].



Слика 13. Принцип XRD технике [127]⁹

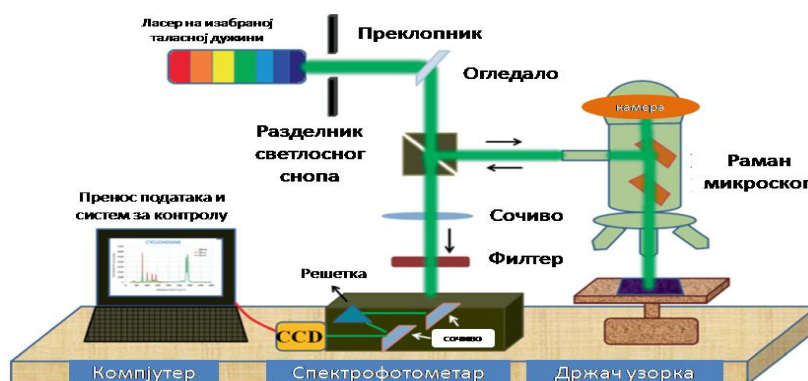
1.6.3 Раманова спектроскопија

RS техника заузима своје место међу уобичајеним техникама за карактеризацију материјала и индустријску примену. Заснива се на расипању светлости, познатом као Раманово расипање. Када монохроматски извор светлости (најчешће ласер) обасја узорак, већина фотона се распршује еластично са фреквенцијом истом као и упадно зрачење, док мањи део пролази кроз нееластично расипање различитих фреквенција - Раманово расипање. Основна идеја нееластичног расејања подразумева да интеракција фотона са молекулом може довести до анихилације то јест виртуелне апсорпције почетног фотона и истовременог стварања новог фотона праћеног преласком молекула на коме се дешава

⁹ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

ресејање, у стање више енергије, обично побуђено вибрационо стање. Када је молекул у почетку у побуђеном вибрационом стању, долази до ресејања које доводи до аниhilације почетног фотона и стварања новог фотона праћеног преласком молекула, на коме се дешава ресејање, у стање ниже енергије [128,129]

Молекуларна енергија је квантирана, губици енергије фотона су такође квантирани дајући вибрациони Раманов спектар. Спектар који се добија представља "отисак прста" молекулске структуре, јер свака хемијска веза има карактеристичну Раманову активност. Предност ове технике је ниска осетљивост на воду, минимална припрема узорка и може се користити за *in situ* и неинвазивна испитивања, укључујући микроскопске и површинске анализе. Као резултат тога, RS служи као битна компонента у карактеризацији чврстих материјала где се структурне разлике морају идентификовати са великом прецизношћу [128,129]



Слика 14. Принцип RS технике [130]¹⁰

1.6.4 Рендгенска фотоелектронска спектроскопија

Рендгенска фотоелектронска спектроскопија (енг. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) једна је од најшире коришћених и најпожељнијих техника за карактеризацију површина и квантитативну анализу хемијског састава на дубини од приближно 10 нанометара. XPS као високо површински осетљива техника, нуди елементарну осетљивост у опсегу од 0,1–1 at % за све елементе осим водоника и хелијума, што је чини веома ефикасном методом за анализу површина, посебно у процени процеса корозије. Ова техника је веома примењена у широком спектру дисциплина, укључујући науку о корозији, катализу, електронику, нанотехнологију, биомедицину, прераду минерала и аутомобилску и ваздухопловну индустрију. У контексту наноматеријала дефинисаних као материјали са најмање једном димензијом у опсегу од приближно 1–100 nm, XPS служи као битна метода карактеризације. Често се користи за одређивање хемијског састава површине, функционалних група, адсорбата, дебљине слоја и, у одређеним случајевима, чак и величине честица. Такве могућности чине XPS неопходним за свеобухватну карактеризацију нано материјала [131, 132].

Када се материјал озрачи високоенергетским X-зрацима, фотоелектрони се емитују из атомских орбитала или електронских трака. Ови фотоелектрони поседују

¹⁰ Слика преузета из рада је накнадно модификована како би била прилагођена стилу писања докторске дисертације

карактеристичне кинетичке енергије које се одређују помоћу концентричног хемисферичног анализатора, што резултује спектром састављеним од дискретних фотоелектронских врхова. Сваки врх одговара специфичној енергији везивања која је карактеристична за одређени елемент, чиме се омогућава идентификација елемената. Интензитет, или површина, ових врхова може се квантитативно анализирати како би се одредио елементарни састав површине. Штавише, мале промене у енергији везивања и облицима пикова могу открити информације о хемијском стању и окружењу везивања атома који емитују. Сходно томе, XPS не само да пружа податке о саставу већ и увид у хемијско везивање на површини. XPS је инхерентно ограничен у детекцији водоника и хелијума, јер ови елементи не производе детектабилне фотоелектронске сигнале. Међутим, може анализирати све остале елементе са високом осетљивошћу. Техника захтева услове ултрависоког вакуума како би се спречило расејање фотоелектрона и осигурала тачна мерења. Процес фотоемисије у XPS-у је регулисан интеракцијом упадних фотона са материјом, при чему енергија фотона мора да премаши излазни рад материјала да би се омогућила емисија електрона. Овај механизам се конвенционално описује моделом у три корака: (1) оптичко побуђивање електрона, (2) транспорт побуђеног електрона на површину и (3) прелаз електрона у вакуум. За разлику од сложенијих процеса, XPS ради на релативно једноставном принципу процеса уласка једног фотона и изласка електрона, што га чини фундаменталном и приступачном техником за површинску и хемијску анализу. Због релативно ниске кинетичке енергије емитованих фотоелектрона, само они генерисани унутар приближно 20–50 Å (2–5 nm) од површине могу да побегну без значајног губитка енергије услед нееластичних судара [131,132].

1.6.5 Теорија функционала густине

Теорија функционала густине (енг. Density functional theory, DFT) је abinitio поуздана, приступачна и релативно ефикасна рачунарска метода заснована на квантној механици која је постала незаобилазан део истраживања електронских и атомских својстава у теоријским и примењеним наукама о материјалима. DFT се заснива на идеји да су сва својства система одређена његовом електронском густином, а не многочестичном таласном функцијом [133].

Теоријска основа DFT-а лежи у Хоенберг-Коновим теоремама које утврђују да:

- (а) постоји једнозначна кореспонденција између густине електрона у основном стању и спољашњег потенцијала (а самим тим и укупне енергије система), и
- (б) енергија основног стања система са више електрона представља минимум универзалног функционала енергије који зависи од густине електрона.

Из наведених теорема произилази закључак да је електронска густина довољна за потпуно одређивање свих особина електронског система у основном стању и да се енергија тог стања може добити минимизацијом функционала енергије по густини. Иако теоријски оквир DFT-а има добро утемељење, функционал енергије размене и корелације, који објашњава интеракције више тела међу електронима, није познат у затвореној форми. Сходно томе, развијено је неколико апроксимација за процену овог функционала са различитим степеном тачности и рачунским захтевима. Две широко коришћене групе функционала укључују апроксимацију локалне густине и генерализовану градијентну апроксимацију. Ови функционали се разликују по начину на који укључују локалне или полулокалне информације о густини електрона и њеним градијентима. Апроксимација локалне густине даје добре резултате за системе са слабо променљивом густином, као што

су метали, док генерализована градијентна апроксимација боље описује хемијске системе где се густина електрона брже мења, као што су молекули и сложени материјали [134]. У области трибологије, DFT игра важну улогу у разјашњавању структуре на атомском нивоу и везивања на међуповршинским површинама, што је често кључно за разумевање трења, адхезије и понашања хабања у премазима и материјалима за подмазивање. На пример, DFT може пружити увид у то како специфични атомски распореди утичу на међуповршинске енергије или формирање трибофилмова у условима клизања. DFT проналази своју примену у предвиђању структуре и стабилности молекула и материјала, рачунању енергије везивања, анализи електронских, оптичких и магнетних својстава као и у дизајну нових материјала, катализатора и наноструктура. DFT је посебно ефикасан у предвиђању широког спектра статичких својстава материјала, као што су равнотежне кристалне структуре, енергије формирања, еластичне константе, расподела густине електрона и кохезивне енергије. Као такав, веома је битан за проучавање основних својстава материјала на електронском нивоу [135,136].

Међутим, упркос својим предностима, DFT има одређена ограничења у контексту триболошких симулација. Приметно је да је рачунарски интензиван и стога ограничен на релативно мале величине система, обично реда величине неколико нанометара што га чини непрактичним за моделирање великих или веома сложених структура. Поред тога, DFT је инхерентно временски независан, што га чини непогодним за директно снимање динамичких или временски променљивих феномена као што су дифузија, процеси хабања или прелази вођени температуром. Ипак, DFT остаје основна метода у моделирању материјала, нудећи високу тачност у предвиђању својстава основног стања и служећи као основа за приступе вишеразмерном моделовању када се комбинује са другим методама као што су молекуларна динамика или механика континуума [134,137].

1.7 Циљ рада

Основни циљ ове докторске дисертације је испитивање могућности примене олово-диоксидних електрода на бази REE као електрокатализатора у процесу OER-а као и у деградацији пестицида употребом АО. Такође, фокус истраживања усмерен је и на детаљну физичко-хемијску карактеризацију синтетисаних електрода. Употреба неколико техника укључујући XDR, RS и XPS, је искоришћена за потврду структура припремљених електрода док је SEM/EDS била употребљена за испитивање морфологије површина материјала.

Иницијална фаза ове студије представљала је синтеза електроде из раствора у који су додате растворне соли самаријума и холмијума како би се побољшале карактеристике синтетисане PbO₂ електроде. За наношење активног слоја коришћена је метода електродепозиције. Затим, идеја докторске дисертације била је усмерена ка оптимизацији услова анодне оксидације попут pH вредности воденог раствора, примењене струје, концентрације електролита и почетне концентрације анализата с обзиром да набројани оперативни параметри могу имати значајан утицај на степен ефикасности деградације. Водени раствори пестицида карбендазима и ацетамиприда су припремљени у циљу испитивања ефикасности деградације

Такође, циљ је био да резултати добијени у оквиру ове дисертације прикажу задовољавајућу активност синтетисаних електрода при реакцијама издвајања кисеоника што представља значајну основу за примену поменутих електрода код деградација пестицида при оптимизованим условима анодне оксидације. У оквиру резултата циљ је

био и приказати поређење rezultata добијених у оквиру ове докторске дисертације са резултатима других студија у којима су испитиване сличне или исте електроде и аналити под сличним или истим условима деградације. Додатно, са становишта каталитичке активности електрода при реакцијама еволуције кисеоника циљ овог истраживања је био упоредити кинетичке параметре добијене испитивањем каталитичких активности електрода синтетисаних у овом раду са литературним подацима.

2. Експериментални део

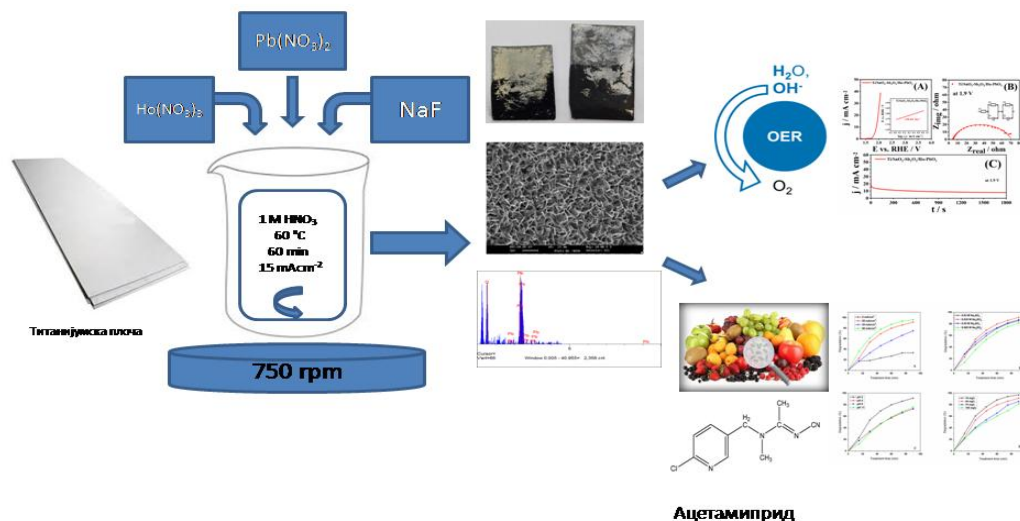
2.1 Коришћене хемикалије

Стандарди карбендазима и ацетамиприда коришћени у експерименту били су аналитичке чистоће (р.а.) и набављени су у чврстом облику од компаније Sigma-Aldrich (PESTANAL, аналитички стандарди; Saint Louis, MO, САД), док је безводни натријум сулфат набављен од компаније Lach:ner (Neratovice, Чешка Република). Натријум хидроксид и сумпорна киселина, који су коришћени за подешавање рН вредности анализираних раствора, такође су обезбеђени од произвођача Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, САД). Сви реагенси су били аналитичког квалитета. Раствори су припремљени са дејонизованом водом. Такође, калијум хидроксид ($\geq 85\%$) од компаније Sigma Aldrich је коришћен за ОЕР испитивања. Олово (II) нитрат, антимон (III) хлорид, калај (IV) оксид, самаријум (III) нитрат, холмијум (III) нитрат, натријум флуорид, оксална киселина и изопропил алкохол који су коришћени за припрему електрода су наручени од компаније Sigma Aldrich (PESTANAL, аналитички стандарди; Saint Louis, MO, САД) као и метанол и ацетонрил (HPLC квалитета) који су коришћени као органска мобилна фаза при HPLC анализи раствора.

2.2 Синтеза и карактеризација електрода

Почетна фаза истраживања је обухватила синтезу електроде на бази Sm-PbO₂ за разградњу карбендазима као и синтезу електроде на бази Ho-PbO₂ за разградњу ацетамиприда. Ове електроде су се састојале од титанијумске плоче димензија 20 mm × 40 mm × 1 mm као подлоге са међуслојем и PbO₂ као активним слојем. Ради побољшања карактеристика, електроде су синтетисане из раствора у које су додате растворне соли самаријума и холмијума. За припрему ових електрода коришћен је поједностављени поступак анодизације. За припрему титанијумских плоча коришћен је измењени поступак који су детаљно описали Дуан и колеге [138]. Плоче су пажљиво третиране ултразвуком на собној температури, коришћењем ацетона и дејонизоване воде по 10 min. Након процеса сушења, плоче су у току 2 сата третиране у кључалом воденом раствору у 15% оксалној киселини, а затим су темељно испране дејонизованом водом. Током кључања, плоче су постављене вертикално између две чаше са раствором оксалне киселине. Како би се обезбедила стабилност електроде било је потребно припремити међуслој. Са тим циљем, припремљена је суспензија за нагризање од 1 g антимон (III) хлорида и 4,3 g калај (IV) оксида у смеси изопропанола (25 mL) и концентроване хлороводоничне киселине (25 mL). Титанијумске плоче су затим уроњене у претходно направљену суспензију за нагризање на температури од 120°C у трајању од 10 min. Након почетне фазе сушења, уследила је фаза жарења на 500 °C током 10 min. Ова фаза је поновљена још два пута. У току последњег понављања овог поступка, фаза печења је уместо 10 min, трајала 60 min. Активни слој је добијен методом електродепозиције. Коришћен је раствор који је садржао 165,6 g L⁻¹ Pb(NO₃)₂, 33,6 g L⁻¹ Sm(NO₃)₃ и 63 g L⁻¹ HNO₃ (65%) за припрему Sm-PbO₂ електроде, то јест 165,6 g L⁻¹ Pb(NO₃)₂, 33,6 g L⁻¹ Ho(NO₃)₃ и 63 g L⁻¹ HNO₃ (65%) и 1 g L⁻¹ NaF за припрему електроде на бази Ho-PbO₂. У раствор је додат NaF како би убрзао формирање PbO₂ слоја и побољшао морфологију и карактеристике електроде. Процес који је трајао 60 min, је обухватио урањање плоча са међуслојем при густини струје од 15 mA

cm⁻², на 60 °C и са магнетном мешалицом подешеном на 750 rpm. Овако синтетисане електроде су коришћене у процесу оптимизације деградације карбендазима и ацетамиприда респективно као и електрокатализатори за OER (слика 1.). Исти поступак је коришћен за припрему електрода без самаријума и холмијума коришћењем раствора који нису садржали њихове соли. Као катада, коришћена је чиста титанијумска електрода.



Слика 15. Приказ процедуре синтезе Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроде и њена примена

DXR Raman микроскоп (Thermo Scientific, Waltham, MA, САД) је коришћен како би се добили Раман спектри синтетисаних електрода. Коришћен је ласер таласне дужине од 532 nm и снаге од 10 mW који је фокусиран кроз Olympus микроскоп (Токуо, Јапан). Мерења за све узорке су вршена под истим условима. Експозиција је трајала 10 секунди са по 10 експозиција по спектру, решетком од 900 линија/mm и отвором спектрографа пречника 50 μ m. Спектри су дати као средње вредности добијене из више мерења. У првом случају средња вредност је израчуната из 25 мерења са једне површине електроде (100 μ m $\times$ 100 μ m), а у другом као просечна вредност 10 мерења узимајући у обзир различите тачке на узорку.

За испитивање састава електрода Ti/Sb-SnO₂/PbO₂, Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ и Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ и њихових структура коришћена је XRD техника помоћу прах дифрактометра Rigaku Optima IV (Rigaku, Јапан) у опсегу 2 θ угла од 5° до 70°. Брзина скенирања је била 2° по минути а коришћено је зрачење из бакарне CuK α цеви (λ = 1,541 Å) при убрзавајућем напону од 40 kV. Скенирајући електронски микроскоп TM ProX Desktop SEM (ThermoFisher ScientificTM, Waltham, MA, САД) опремљен интегрисаним детектором са енергетски дисперзивном рендгенском спектроскопијом је коришћен за потребе анализе површинске морфологије као и масеног и атомског садржаја претходно припремљених узорака. 2

За детаљну анализу хемијских стања површинских структура синтетисаних електрода коришћена је XPS техника која је спроведена коришћењем SPECS система са XP50M рендгенским извором за Focus 500 монохроматор и RHOIBOS 100/150 анализатором, уз AlK α анодну цев (1486,74 eV). Напон је био 12,5 kV док је струја подешена на 16 mA. Снимање спектра у опсегу од 1000 до 0 eV везивне енергије извршено

је при фиксној пролазној енергији од 40 eV, са кораком од 0,5 eV и временом задржавања од 0,2 s у режиму Fixed Analyzer Transmission (FAT).

Детаљни спектри карактеристичних врхова Pb 4f, Ti 2p, Sn 3d, O 1s, Ho 4d и Sm 3d снимани су при пролазној енергији од 20 eV, кораку од 0,1 eV и времену задржавања од 2 s, у FAT режиму. Током мерења, притисак у анализаторској комори износио је 9×10^{-9} mbar. Сви спектри су референцирани на C 1s врх при 248,8 eV.

2.3 Тест стабилности PbO₂ електрода и одређивање концентрације флуорида

Након теста стабилности електроде, добијен је раствор у коме је одређивана концентрација олова. За одређивање концентрације олова у тест раствору коришћена је инструментална техника ICP-OES на Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP инструменту (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Велика Британија). Три сертифицирана стандарда су коришћена као калибрациони раствори. Квантитативна анализа је урађена у три пробе на емисионим линијама са минималном спектралном интерференцијом. Релативна стандардна девијација била је < 3%, док је коефицијент корелације калибрационе криве био > 0,99.

За одређивање концентрације флуорида коришћена је јон-селективна електрода (WTW™ Combined Fluoride Selective Electrode, Fischer Scientific, Bruxelles, Белгија) у пуфер раствору за подешавање укупне јонске јачине (енг. Total Ionic Strength Adjustment Buffer, TISAB) (у односу 1/1 са узорком). Раствори анализата, то јест површински слојеви електрода добијени електродепозицијом на титанијумској плочи пресвученој слојем SnO₂-Sb₂O₃ разорени у смеси HNO₃/H₂O₂ у односу 7:3, припремљени су у микроталасној пећници (ETHOS-MILESTONE, Sorisole (BG), Италија).

2.4 DFT прорачуни за испитивање синтетисаних PbO₂ електрода

Ab initio прорачуни који су овде представљени, изведени су у оквиру DFT методе [139,140]. Сва битна својства материјала у чврстом стању коришћених у оквиру докторске дисертације израчуната су коришћењем периодичног DFT програма (Amsterdam Density Functional (ADF), BAND, Version 2024.1) [141-143]. Рачунарске анализе свих испитиваних булк материјала извршене су коришћењем апроксимације функционала густине (PBE sol) у комбинацији са основним скупом, polarized triple- ζ (TZP) са замрзнутим језгром и добрим нумеричким квалитетом [144-146]. Сви остали прорачуни су спроведени коришћењем функционала са корекцијом дисперзије (PBE-D) [147]. Током свих спроведених прорачуна, релативистички ефекти су укључени и за језгро и за валентне електроне кроз спин-орбитални формализам [148]. Сви прорачуни периодичне анализе енергетске декомпозиције (енг. periodic energy decomposition analysis, pEDA) у комбинацији са природним орбиталама за хемијску валентност (енг. natural orbitals for chemical valency, NOCV) су извршени са узорковањем k-простора ограниченим на Γ тачку [141,149-151]. Током моделовања процеса адсорпције, површина материјала и молекули воде су разматрани и моделовани као интерактивни фрагменти.

2.5 Електрохемијска испитивања активности електрода за реакцију еволуције кисеоника и деградацију пестицида процесом анодне оксидације

Ivium V01107 потенциостат/галваностат (Eindhoven, Немачка), је коришћен за електрохемијска испитивања активности електрода за реакцију еволуције кисеоника (OER). Коришћена је стаклена електрохемијска ћелија запремине 40 cm³. Као референтна електрода коришћена је засићена каломелска електрода (енг. saturated calomel electrode, SCE), док је графитни штапић служио као контра електрода. Сви потенцијали приказани су у односу на реверзибилну водоничну электроду (енг. *Reversible hydrogen electrode*, RHE), према једначини: $E_{RHE} = E_{SCE} + 0,242 \text{ V} + 0,059 \times \text{pH}$. Мерења линеарном волтаметријом (енг. Linear Sweep Voltametry LSV) изведена су у 1 М КОН раствору при опсегу потенцијала од 1,2 до 2,05 V, брзини снимања од 20 mV s⁻¹ (у случају Ti/Sb-SnO₂/PbO₂, Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ и 5 mV s⁻¹ у случају Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂). Електрохемијска импедансна спектроскопија (енг. Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) спроведена је при различитим потенцијалима у опсегу фреквенција од 100 kHz до 0,1 kHz, уз амплитуду од 5 mV. Стабилност електрода испитана је хроноамперометријом (енг. Chronoamperometry, CA) где су мерења спроведена при потенцијалу од 1,87 V током 5 сати (за Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂), као и при 1,97 V током 24 сата (за Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂) помоћу ARBIN инструмента.

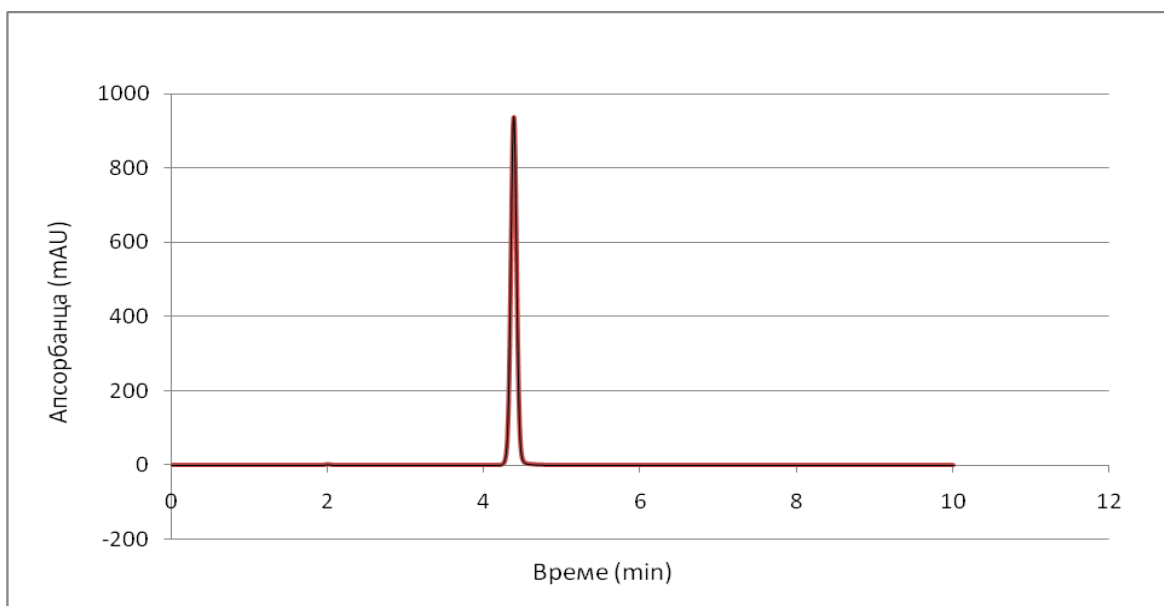
За потребе оптимизације оперативних параметара АО, направљени су раствори карбендазима и ацетамиприда у води. При прављењу раствора, растворљивост је поспешена коришћењем ултразвучног купатила и концентроване сумпорне киселине. Како би се испитао утицај pH вредности раствора, примењене струје, почетне концентрације електролита и почетне концентрације анализата на ефикасност деградације, припремљени су раствори различитих pH вредности, концентрација анализата и електролита при различитим густинама струје. Један од корака овог дела експеримента подразумевао је подешавање pH вредности припремљених раствора на 2, 4, 6 и 8 при деградацији карбендазима, односно 2, 5, 8 и 11 при деградацији ацетамиприда. Такође, испитан је утицај струје од 10, 20 и 40 mA cm⁻² као и 5, 20, 35 и 50 mA cm⁻² за карбендазим и ацетамиприд редом. Затим, припремљени су раствори са различитим концентрацијама помоћног електролита (0,01, 0,05 и 0,1 M Na₂SO₄ у случају карбендазима и 0,02, 0,035, 0,05 и 0,065 M Na₂SO₄ у случају ацетамиприда).

У последњој фази овог експеримента, разматране су различите почетне количине карбендазима (25, 50, 100 и 190 mg L⁻¹) и ацетамиприда (25, 50, 100 и 190 mg L⁻¹). Титанијум је коришћен као контраелектрода, док је радна електрода била Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ односно Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂. Електроде су држане на константној удаљености (2 cm) помоћу држача. Као извор напајања коришћен је дигитални лабораторијски извор напајања PeakTech P6070 (PeakTech, Немачка). За мешање припремљеног раствора коришћена је магнетна мешалица. Сваки раствор карбендазима је подвргнут процесу електролизе у трајању од 60 min, док је електролиза раствора ацетамиприда трајала 90 min. За потребе праћења концентрације карбендазима и ацетамиприда, на сваких десет и петнаест минута респективно је узоркован 1 mL раствора.

2.6 HPLC анализа

Како би се урадила квантитативна анализа карбендазима и ацетамиприда у воденим растворима током процеса разградње, развијене су методе коришћењем HPLC технике (DionexUltiMate 3000 HPLC, Thermo Fisher Scientific, САД) са детектором са диодним низом (енг. diode-array detector, DAD). Пре HPLC анализе, узорци су филтрирани кроз шприц филтер (PTFE) од 0,45 μm . Хроматографско раздвајање је извршено на C-18 аналитичкој колони (Hypersil Gold aQ, 4,6 $\times$ 150 mm, 3 μm ; Thermo Fisher Scientific, САД) као стационарној фази.

При анализи карбендазима оптимизована је метода са брзином протока од 0,4 mL min⁻¹, док је запремина ињектовања била 5 μL . Мобилна фаза А се састојала од метанола, док је вода коришћена као мобилна фаза Б, са односом 45:55 (v/v). Температура колоне је била 25 °C, док је таласна дужина детекције била 280 nm. Време задржавања анализираног анализата на колони је било приближно 5,4 min. У методи за одређивање ацетамиприда, мобилна фаза се састојала од смеше ацетонитрила и воде (60:40) при брзини протока од 0,8 mL min⁻¹. Ињекциона запремина је била 10 μL , а време једне анализе 15 min. UV детекција је подешена на 254 nm, док је температура колоне подешена на 25 °C. Време задржавања ацетамиприда је било 4,4 min (Слика 16).



Слика 16. HPLC хроматограм ацетамиприда

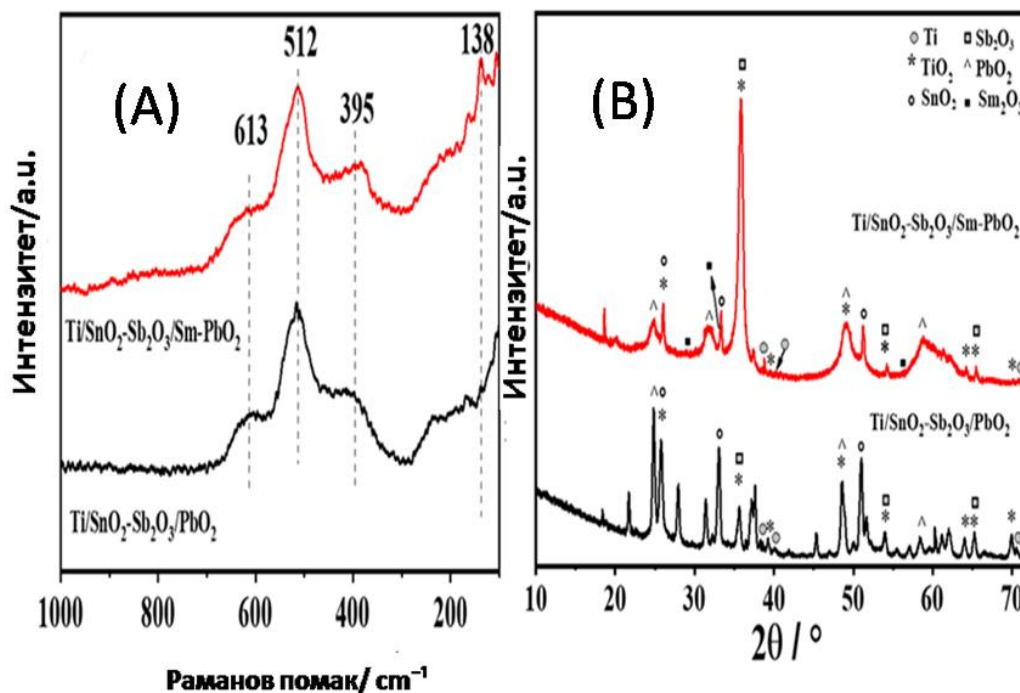
Хроматографска анализа оба анализата је спроведена у изократском режиму. Да би се одредила концентрација карбендазима и ацетамиприда у узорцима, припремљени су калибрациони раствори различитих концентрација и конструисана је линеарна крива са коефицијентом корелације >0,999. Chromeleon Chromatography Data System је софтвер коришћен за контролу инструмента, као и за прикупљање и обраду података.

3. Резултати и дискусија

3.1 Физичко-хемијска карактеризација $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$, и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода

Раман спектри $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$, и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ (Слика 17А) електрода указују на присуство $\beta\text{-PbO}_2$ фазе приказом трака на 613 , 512 и 395 cm^{-1} [152]. Додатна трака на 138 cm^{-1} код $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде је у вези са анатаз фазом TiO_2 [72].

Слика 17В представља резултате XRD анализа за узорке $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$. У случају обе електроде, присуство титанијума (Ti) као и анатаз фазе TiO_2 је доказано. Дифракциони пикови на $38,77^\circ$, $40,19^\circ$ и $70,60^\circ$ одговарају рефлексима са (002), (101) и (103) равни кристалне структуре Ti [153], док пикови на $26,00^\circ$, $38,86^\circ$, $48,99^\circ$, $54,31^\circ$, $64,14^\circ$ и $69,99^\circ$ који су карактеристични за анатаз фазу TiO_2 одговарају рефлексима са (101), (004), (200), (105), (118) и (116) равни (JCPDS 84-1286) [154]. Пикови на $24,86^\circ$, $31,79^\circ$, $49,08^\circ$ и $58,77^\circ$, који потичу од рефлексима са (110), (101), (211) и (310) кристалних равни утврђују присуство $\beta\text{-PbO}_2$ [69,99,155-160], док пикови на $26,01^\circ$, $33,32^\circ$ и $51,24^\circ$ упућују на присуство SnO_2 путем рефлексима са (110), (101) и (211) кристалних равни [161,162]. Рефлексије које потврђују присуство Sb_2O_3 јављају се на 35° , 85° и $54,23^\circ$ и одговарају (331) и (622) равнима према ASTM стандарду D2350-90 [163]. Код узорка $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ могу се уочити дифракциони пикови на $28,87^\circ$, $33,09^\circ$ и $56,27^\circ$. Ови додатни пикови су ниског интензитета и потичу од рефлексима са (222), (400) и (622) равни Sm_2O_3 [160,164,165] што указује на малу количину Sm_2O_3 у испитиваном узорку.

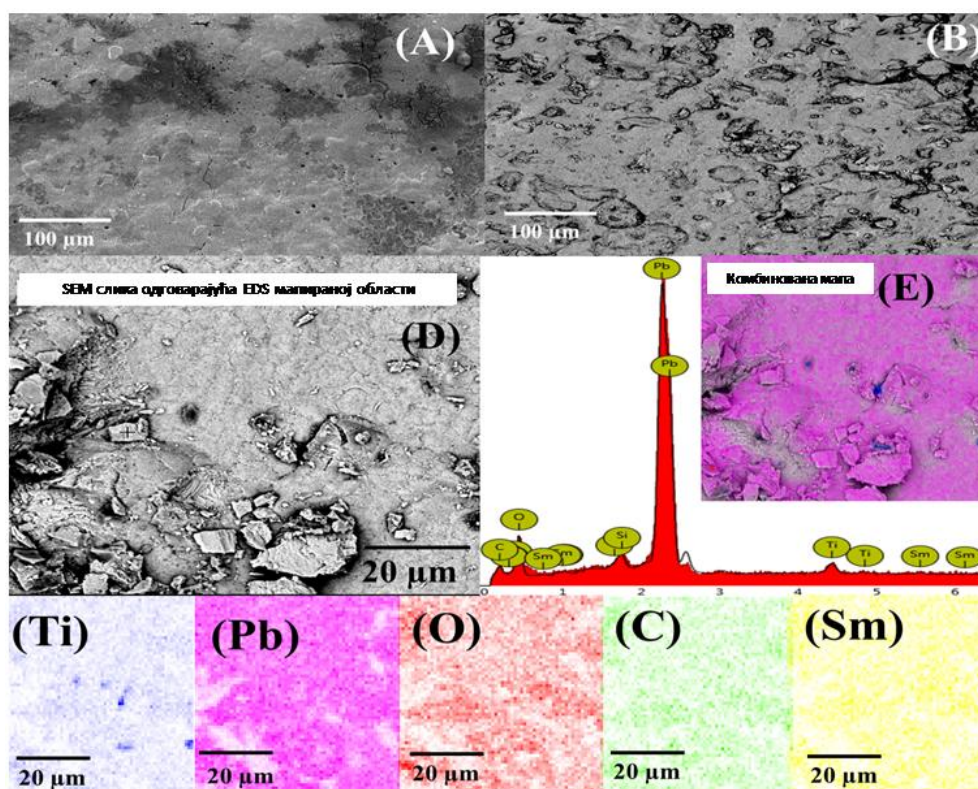


Слика 17. Раманови спектри (А) и дифрактограм узорака $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ (В).

Морфологије површина узорака електрода $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ се разликују. Морфологија површине $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ електроде је скоро уједначена. Код

оба узорка примећене су пукотине у виду тамних линија. Присутност тамних линија је већа код $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ што може бити последица формирања агломерата различитих величина (Слика 18).

У табели 1 приказана је EDS анализа узорка $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$. На основу ове анализе потврђено је присуство елемената Pb, O, C, Sm, Ti и Si, а у табели су истакнуте и информације о атомским и масеним концентрацијама као и о одговарајућим стандардним девијацијама. Атомске и масене концентрације добијене за Pb и O су највеће, а затим следе, опадајућим редоследом C, Ti, Sm и Si. Мапе расподеле Pb, O, C и Ti (Слика 18) откривају уједначену дистрибуцију по површини узорка. Мала количина Sm у узорку потврђена је његовим slabим сигналом који је на нивоу блиском позадинском шуму. Резултати добијени SEM-EDS анализом оба узорка, $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$, у складу су са претходно добијеним резултатима RS и XRD анализа.

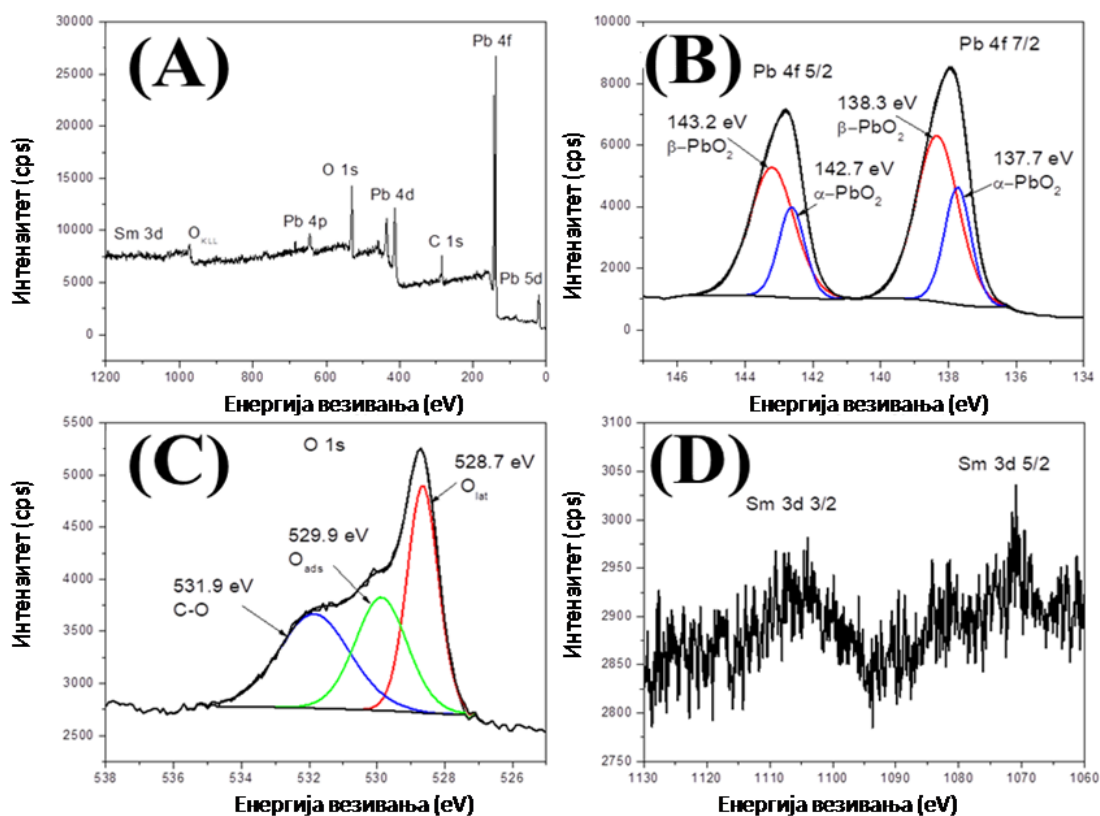


Слика 18. SEM слике $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ (A) и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ (B), слика (D) одговара EDS спектру $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ са комбинованом мапираном сликом у уметку (E) и мапом расподеле Ti, Pb, O, C и Sm примећеном на узорку $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$.

Табела 1. Атомски и масени састав Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ електроде, добијен EDS анализом

Елемент	Атомска концентрација (%)	Масена концентрација (wt %)
Pb	37,96 ± 2,99	87,88 ± 3,33
O	40,98 ± 3,52	7,33 ± 1,06
C	17,75 ± 2,01	2,38 ± 0,24
Sm	0,68 ± 0,31	1,14 ± 0,51
Ti	2,03 ± 1,23	1,08 ± 0,66
Si	0,60 ± 0,18	0,19 ± 0,05

На **слици 19** приказани су резултати добијени XPS анализом површине узорка Sm-PbO₂. **Слика 19А** приказује спектар овог узорка на коме се виде изражени пикови који припадају Pb, O и C. У опсегу приказаног општег спектра нису примећени пикови који указују на присуство Sn као ни Sm. Главни пик за антимоно (Sb 3d) није могуће јасно раздвојити услед преклапања са пиком кисеоника O 1s. Мале разлике су примећене између спектра површине Sm-PbO₂ и спектра чистог PbO₂. Такође, примећене су мале количине угљеника које највероватније потичу од контаминације из ваздуха. С обзиром на готово идентичне прегледне спектре PbO₂ узорка са и без Sm, приказан је само спектар узорка Sm-PbO₂.



Слика 19. XPS спектри за Sm-PbO₂ прегледни спектар (A), за Pb 4f (B), O 1s (C) и Sm 3d (D).

Слика 19B приказује XPS спектар за Pb у области 4f, са карактеристичним двоструким пиком (doublet) Pb 4f 7/2 и Pb 4f 5/2. Пикови чине 70,1% укупног интензитета сигнала за Pb и одговарају α -PbO₂ фази. Ови пикови се јављају на 138,3 eV и 143,2 eV. Преосталих 29,9% емисије чини други скуп пикова који се јавља на 137,7 eV и 142,7. Ови пикови одговарају β -PbO₂ фази [166]. За α -PbO₂ разлика између пикова у пару износи 4,9 eV, док је та разлика код β -PbO₂ фазе 5,0 eV. Овај резултат је у складу са претходним литературним подацима.

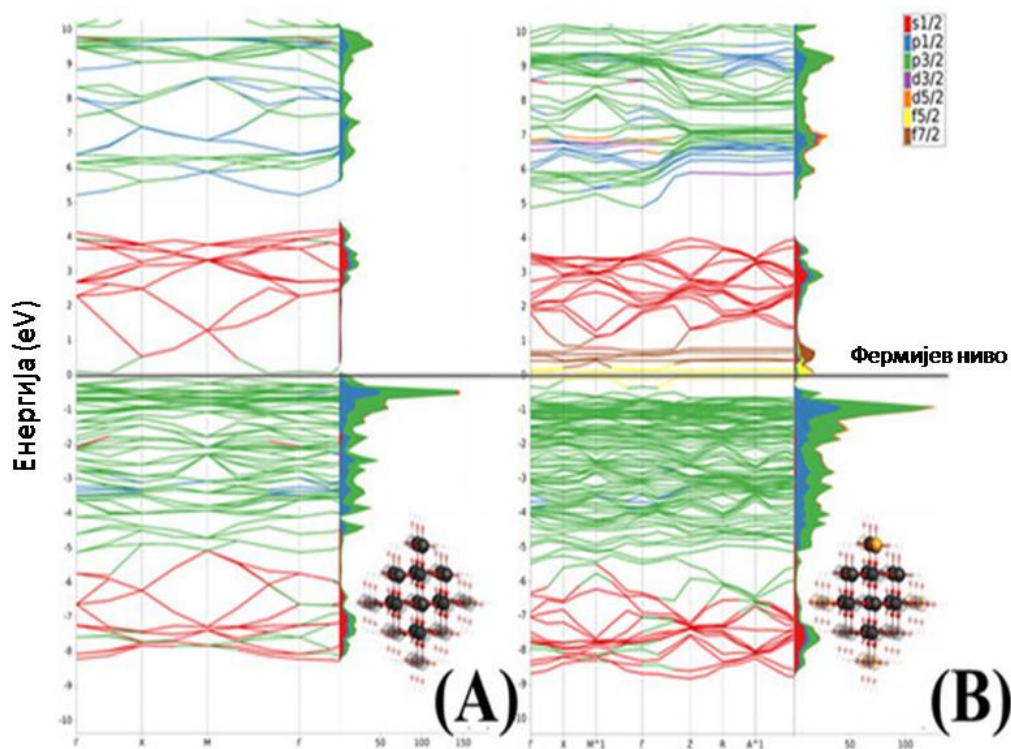
На **слици 19C** приказан је спектар кисеоника (O 1s) високе резолуције који је деконволуисан на три компоненте. Кисеонику у кристалној решетки PbO₂ (lattice oxygen) који чини 36,1 % укупног сигнала, одговара први пик који се налази на 528,7 eV. Затим, 29,8% укупног сигнала чини други пик на 529,9 eV и он се приписује адсорбованом кисеонику (O₂, OH⁻ или молекули воде) присутном на површини. Трећи пик на 531,9 eV са уделом од 34,1% припада кисеонику који учествује у формирању хемијске везе са органским нечистоћама на бази угљеника који највероватније потиче из околине [167].

Кисеоничне вакансе присутне у структури PbO₂ имају способност да привлаче и стабилизују кисеоничне врсте, што за последицу има бољу проводљивост и олакшан пренос наелектрисања. На постојање ваканси указује присутност адсорбованог кисеоника (O_{ads}). Сходно томе, кисеоничне вакансе повећавају електрохемијски активну површину електроде (енг. electrochemical surface area, ECSA) и на тај начин доприносе њеној активности током OER-а [167,168].

Како би се потврдило присуство Sm, део XPS спектра у коме се очекује да се налази његов сигнал је снимљен у високој резолуцији, при чему су извршена три узастопна скенирања (**Слика 19D**). У спектру је могуће уочити два пика који одговарају Sm 3d 3/2 и Sm 3d 5/2 [168]. Међутим, ова два пика нису значајно израженија у односу на шум позадине што потврђује присуство Sm са веома ниском атомском концентрацијом (~0,1At%) блиској граници детекције XPS методе. Из тог разлога није могуће извршити тачну деконволуцију и одредити хемијско стање Sm у узорку.

3.2. Добијени теоријски резултати за Ti/Sb-SnO₂/PbO₂, и Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ електроде

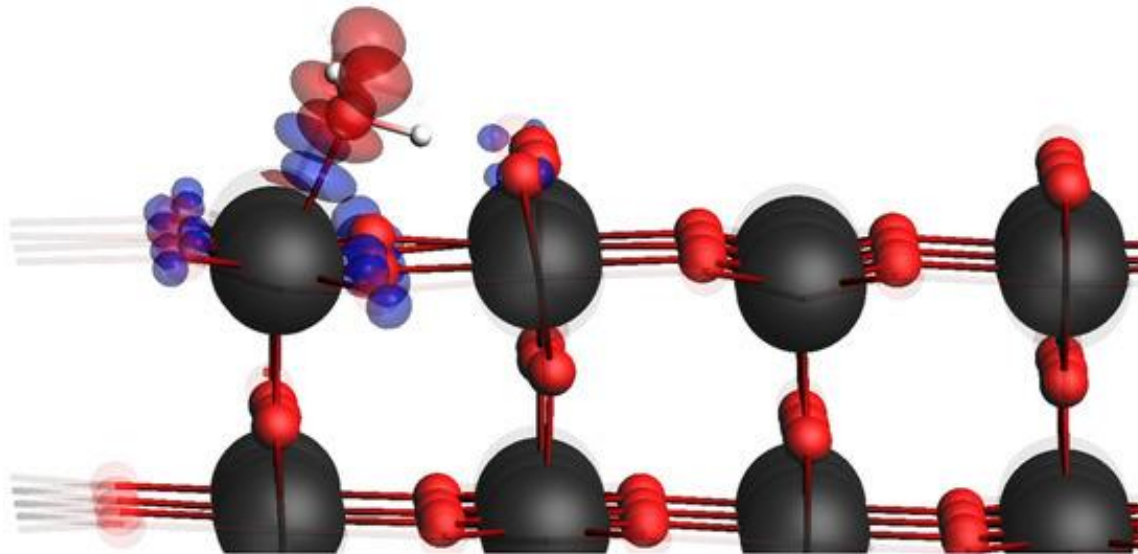
Експериментално добијена хексагонална PbO₂ јединична ћелија (просторна група P4/nmm) је коришћена за прорачун основних својстава булк материјала. Ова јединична ћелија садржи 16 атома олова (Pb) и 32 атома кисеоника (O). Израчунати енергетски процеп је 0,31 eV, што одговара природи полупроводника n-типа као што је PbO₂ [169]. На **слици 20A** приказана је пројектована густина електронских стања (енг. Projected density of states, pDOS) булк материјала PbO₂ која открива да је валентна зона углавном састављена од O 2p стања, док је проводна зона претежно састављена од Pb 6s стања. Минимум проводне зоне је позициониран у тачки Г. Сви резултати су у сагласности са претходним експерименталним и теоријским резултатима [169,170].



Слика 20. Израчуната pDOS за чисти PbO_2 у конфигурацији ћелије $\text{Pb}_{16}\text{O}_{32}$ (A) и његов Sm-доповани аналог у облику $\text{Pb}_{16-1}\text{O}_{32}\text{Sm}_1$ (B). Фермијев ниво (E_f), представљен црном светлећом линијом, подешен је на 0 eV.

У циљу симулације ефекта доповања, измењена је кристална структура PbO_2 путем доповања са Sm што је подразумевало замену једног атома Pb у кристалној решетки једним атомом Sm. На овај начин је добијена суперћелија која садржи 1 атом Sm, 15 атома Pb и 32 атома O. Доповање самаријумом доводи до уочљивих промена у електронској структури, при чему структура зона постаје гушћа и сложенија (**Слика 20B**). Најзначајнија карактеристика је појава два нова пика, који потичу од 4f електронских стања Sm. Ови пикови се јављају унутар почетне области енергетског процепа, односно један у њеном централном делу, а други у близини доње ивице проводне зоне. Фермијев ниво се помера ка минимуму проводне зоне, ефективно сужавајући ширину енергетског процепа. Ова измена омогућава електронима из валентне зоне да апсорбују фотоне и најпре пређу у слободна 4f стања Sm, која се налазе унутар енергетског процепа, пре него што буду побуђени у проводну зону. Такав процес смањује енергију неопходну за електронске прелазе из валентне у проводну зону, чиме се повећава учесталост и брзина тих прелаза. Електронски дефицит карактеристичан за 4f орбитале делује као електронска замка која олакшава фотоиндуковану миграцију e^-/h^+ парова. Након што електронска замка зароби електрон, рекомбинација са шупљином постаје отежана, што продужава животни век наелектрисаних носилаца. Ово резултује ефикаснијим преносом електрона ка реактантима и, последично, повећава каталитичку активност уз убрзано формирање реактивних кисеоничних врста као што су $\text{OH}^\bullet$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$.

У сврху испитивања адсорпције молекула воде на површини PbO_2 , конструисана је периодична $2 \times 3 \times 1$ суперћелија PbO_2 (110) дебљине од четири слоја (у $\text{Pb}_{96}\text{O}_{96}$ конфигурацији). У току оптимизације два доња слоја су остала фиксирана на својој позицији у кристалној решетки док су горња два слоја са адсорбованим молекулима воде била ослобођена за прилагођавање. Слој вакуума је подешен на 40 Å у систему плоче како би се избегла интеракција између слојева. Оптимизована структура молекула воде адсорбоване на површини PbO_2 показује да, након почетне интеракције између атома О молекула воде и атома метала на површини, долази до значајног издужења О-Н везе (*Слика 21*). Ово издужење је узроковано интеракцијом између атома Н молекула воде и атома О на површини, што слаби везу и олакшава дисоцијацију.



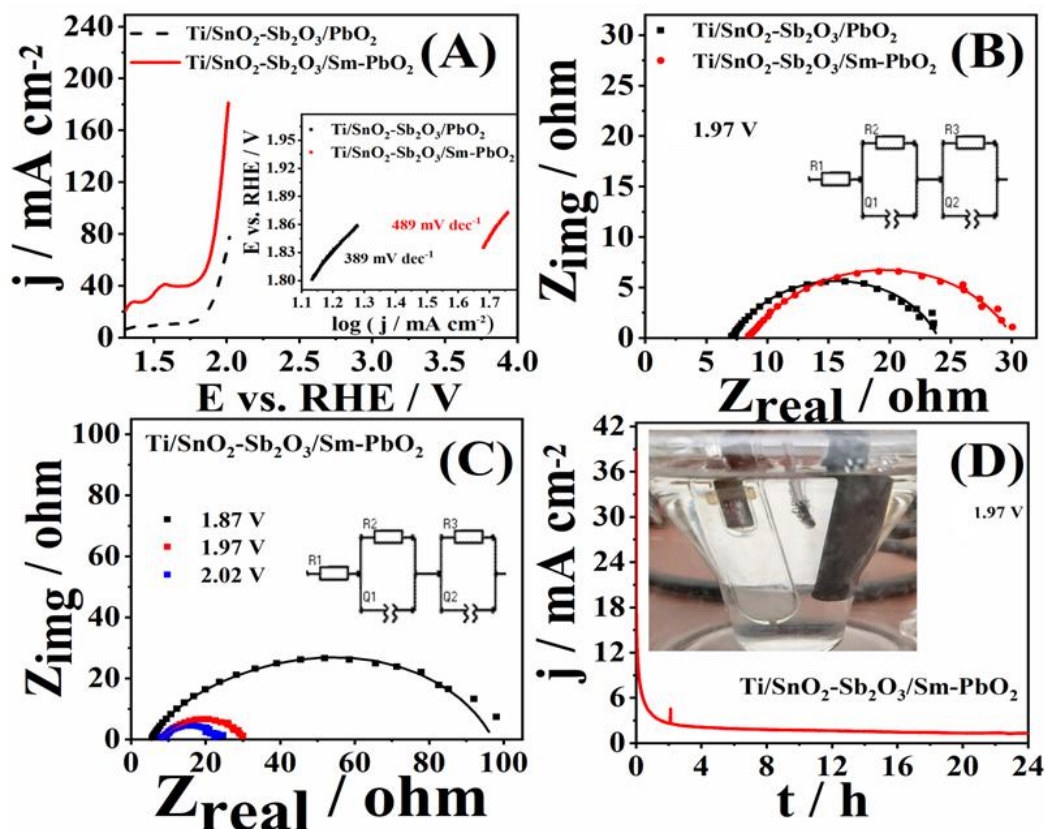
Слика 21. Молекул воде адсорбован на површини PbO_2 , заједно са одговарајућим графиком NOCV пара, са највећим доприносом густини деформације.

Како би се пружио дубљи увид у интеракције везивања између површине и адсорбованих молекула воде употребљена је rEDA-NOCV метода. На *слици 21* приказан је најзначајнији NOCV пар, са највећим доприносом у промени густине. Овај пар представља прераспodelу густине електрона између молекула воде и површине материјала након формирања везе. Црвени режњеви означавају регионе са електронским дефицитом услед интеракција фрагмената, док плави режњеви одговарају областима повећане густине електрона. Резултати указују на то да се густина електрона преноси са атома О воде (означеног црвеним режњевима) на атом Pb на површини материјала у процесу донирања електрона. Густина се акумулира формирајући хемијску везу (представљену плавим режњевима). Ово затим олакшава повратну донацију електрона од атома Pb атомима О из околине. Додатно, повећана густина електрона се примећује у површинским атомима О који интерагују са атомима Н из молекула воде, што указује на формирање слабе водоничне везе.

3.3 Испитивање активности $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ током реакције еволуције кисеоника

На *слици 22A* приказани су резултати електрокаталитичке активности електрода $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ током OER-а. Два оксидациона пика, на 1,36 V и 1,56 V која одговарају оксидацији олова из Pb(II) у Pb(IV) су уочена код обе електроде [99,100]. За Sm-PbO_2 электроду почетни потенцијал (E_{onset}) износио је 1,80 V, док је за электроду без Sm E_{onset} износио 1,83 V. Овај податак потврђује бољу каталитичку активност Sm-PbO_2 електроде услед покретања реакције при nižем потенцијалу на овој електроди. Из разлике између E_{onset} и стандардног потенцијала за OER (1,2 V) добијене су вредности за наднапон (η_{onset}). Ове вредности су износиле 600 mV за Sm-PbO_2 и 630 mV за PbO_2 . Из овога се може закључити да додатак Sm доприноси побољшању перформанси електроде. Електроде у којима је као међуслој коришћен MXene, материјал високе проводљивости ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) нанет електрофоретском депозицијом (енг. Electrophoretic deposition, EPD) је такође испитиван. Израђене су три електроде: EPD-1.0/ PbO_2 , EPD-2.0/ PbO_2 и EPD-5.0/ PbO_2 [101]. E_{onset} за прве две електроде су износили 2,25 V, док је за электроду EPD-5.0/ PbO_2 E_{onset} износио 2,38 V. Упоређивањем вредности за E_{onset} , закључено је да је OER активност ове три електроде лошија у поређењу са Sm-PbO_2 . Електроде са MXene међуслојем: EPD-1.0/ PbO_2 и EPD-2.0/ PbO_2 имале су η_{onset} од 1050 mV, док је електрода EPD-5.0/ PbO_2 имала η_{onset} од 1180 mV. Поређење вредности за E_{onset} и η_{onset} приказаних у *табели 2* са повишеним вредностима добијеним за MXene електроде, указује на лошију OER активност MXene електрода. Сличности у понашању током OER-а показале су и три Ti-PbO_2 електроде: Ti-PbO_2 -reference, Ti-PbO_2 -2 и Ti-PbO_2 -4 које су се разликовале по микро/наноструктури и хидрофобности површине [102]. Уочене су веома високе вредности за потенцијале и наднапоне. Вредности E_{onset} за наведене електроде су се кретале од 2,44 до 3,12 V, а η_{onset} од 1240 до 1920 mV (*Табела 2*)

За разлику од ових електрода, електроде $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ и чисти PbO_2 [99] су имале E_{onset} вредности од 1,83 V и 1,93 V и η_{onset} вредности од 630 mV и 730 mV што указује на боље перформансе. Једна од електрода испитиваних у оквиру докторске дисертације, $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$, имала је вредности за E_{onset} и η_{onset} као и $\text{PbO}_2\text{-MnO}_2$ електрода, док је електрода допована самаријумом ($\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$) имала нешто ниже вредности, што индикује бољу каталитичку ефикасност у поређењу са другим електродама. С друге стране, E_{onset} вредности, у распону од 1,31 до 1,65 V за електрокатализаторе на бази церијума (*Табела 2*) указују на то да су ове електроде захтевале мање енергије за покретање OER у поређењу са свим претходно поменутих електродама. Још један показатељ боље OER активности $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде у односу на $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ электроду су добијене вредности за густину струје при потенцијалу од 2 V, које су износиле 168,4 mA cm^{-2} за электроду доповану самаријумом и 67,1 mA cm^{-2} за недоповану электроду (*Табела 2*). $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода је остварила чак 2,5 пута веће струје у поређењу са основном PbO_2 електродом. У *табели 2* су приказане највеће густине OER струје које су постигнуте за синтетисане електроде као и поређење са другим релевантним вредностима из литературе за овај параметар.



Слика 22. OER линеарни волтамограми (кориговани на унутрашњи отпор) $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ снимани на 20 mVs^{-1} , са одговарајућим Тафеловим нагибом на уметку (A), Никвистови дијаграми $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електрода на $1,97 \text{ V}$ (B), Никвистови дијаграми $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде на три различита потенцијала од $1,87$, $1,97$ и $2,02 \text{ V}$, са одговарајућим еквивалентним колом на уметку (C), и хроноамперометријска крива $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ на $1,97 \text{ V}$ снимана током 24 h у 1 M KOH (D).

Тафелов нагиб за $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ од 489 mV dec^{-1} у поређењу са 389 mV dec^{-1} код $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ електроде, указује на то да је брзина OER-а на електроди допованој самаријумом спорија у поређењу са основном PbO_2 електродом. Могућност формирања великог броја гасних мехурића кисеоника или других кисеоничних врста и њихово задржавање на површини електроде током реакције може допринети разликама за добијене вредности Тафеловог нагиба за две испитиване електроде. Ова појава је примећена током експеримента (видети уметнути графикон на **слици 22D**). Мехурићи се најчешће формирају на неправилним деловима површина електрода и делимично прекривају активна места. На тај начин успоравају брзину OER-а, смањујући доступну површину за одигравање реакције. Настанак ових мехурића који стварају слој на површини електроде, зависи од својстава површине електроде као и густине струје [171]. Стога се може закључити да, иако је електрода допована самаријумом ефикаснија из угла нижег почетног потенцијала и већих густина струје, блокада њене површине гасним мехурићима може ограничити њену кинетику. Ови мехури гаса могу се уклонити ротацијом као и одговарајућом конфигурацијом електроде и ћелије. Вредности за Тафелов

нагиб код обе испитиване електроде је прелазно вредност од 120 mV dec^{-1} . Овај резултат указује на чињеницу да је ограничавајући корак у OER-у процес настанка и адсорпције међупродуката OER-а [99,172] као и да формирање и везивање кисеоничних врста на површини електроде имају утицај на кинетику реакције [99,172]. Сличне вредности за Тафелов нагиб уочене су и код електрода базираних на платини (Pt) као и прелазним металима попут никла (Ni) и бакра (Cu), нанесених на графенске наноплакете (означени као sqPtM/GNPs) [173], као и код наночестица Pt и Cu депонованих на графен (PtCu/GNPs) [174]. Додатно, NiA електрокатализатор је такође показао сличне вредности Тафеловог нагиба док су NiX зеолити имали знатно веће вредности у односу на испитиване PbO₂ електроде. Ово указује на спорију кинетику OER-а код NiX зеолита [175].

Катализатори на бази гадолинијума, гвожђа и бакра (GdFe_{1-x}Cu_xO₃) калцинирани на различитим температурама (означени као GFC20600, GFC20700 и GFC20800), имали су вредности Тафеловог нагиба које су биле три пута ниже, у распону од 139 до 180 mV dec^{-1} . Ово указује на бржу кинетику реакције [176]. Други електрокатализатори на бази REE су такође показали ниже Тафелове нагибе који су се кретали у распону од 138 до 281 mV dec^{-1} , што их чини знатно повољнијим у поређењу са електрокатализаторима испитиваним у оквиру овог истраживања [102,103].

Табела 2. Кинетички параметри Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ и Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ електрокатализатора у поређењу са литературним подацима током OER-а.

<i>OER електрокатализатор</i>	<i>Електролит</i>	<i>E_{onset}/V</i>	<i>η_{onset} /mV</i>	<i>b/mV dec⁻¹</i>	<i>j (2 V)/mA cm⁻²</i>	<i>Реф.</i>
Ti/Sb-SnO ₂ /PbO ₂	1 M KOH (pH = 14)	1,83	630	389	67,1	Овај експеримент
Ti/Sb-SnO ₂ /Sm-PbO ₂	1 M KOH (pH = 14)	1,80	600	489	168,4	Овај експеримент
EPD-1.0/PbO ₂	0,25 M Na ₂ SO ₄ (pH = 6)	~2,25	1050	/	~35	[101]
EPD-2.0/PbO ₂	0,25 M Na ₂ SO ₄ (pH = 6)	~2,25	1050	/	~30	[101]
EPD-5.0/PbO ₂	0,25 M Na ₂ SO ₄ (pH = 6)	~2,38	1180	/	~45	[101]
Ti-PbO ₂ -reference	0,1 M Na ₂ SO ₄ (pH = 6,2)	~3,12	1920	/	/	[102]
Ti-PbO ₂ -2	0,1 M Na ₂ SO ₄ (pH = 6,2)	~2,44	1240	/	/	[102]
Ti-PbO ₂ -4	0,1 M Na ₂ SO ₄ (pH = 6,2)	~2,44	1240	/	/	[102]
PbO ₂ -MnO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄ (pH = 0,3)	~1,83	~630	123	/	[99]
PbO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄ (pH = 0,3)	~1,93	~730	152	/	[99]
GFC20600	1 M KOH (pH = 14)	/	/	139	/	[176]
GFC20700	1 M KOH	/	/	154	/	[176]

	(pH = 14)					
GFC20800	1 M KOH (pH = 14)	/	/	180	/	[176]
CeO ₂	0,1 M KOH (pH = 13)	1,36	110	148	/	[103]
CeO ₂ /rGO,	0,1 M KOH (pH = 13)	1,31	160	138	/	[103]
La ₂ O ₃ /rGO	0,1 M KOH (pH = 13)	/	/	210	/	[103]
Ce _{0.95} Ni _{0.05} O _{2-δ}	0,1 M KOH (pH = 13)	1,65	450	281	0,9	[177]
Ce _{0.90} Ni _{0.10} O _{2-δ}	0,1 M KOH (pH = 13)	1,58	380	232	1,8	[177]

Никвистови дијаграми (EIS графици) за електроде Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ и Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ су приказани на **слици 22B**. У уметку исте слике приказано је еквивалентно струјно коло које је коришћено како би се на основу ових дијаграма израчунали кључни електрокаталитички параметри (**Табела 3**). Отпор преноса наелектрисања (R_{ct}), параметар који показује лакоћу којом електрони прелазе са електроде на реактанте у раствору, је један од најзначајнијих параметара. Измерена вредност R_{ct} за электроду Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ је 16,5 Ω , док је за электроду Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ исти параметар износио 20,5 Ω . Разлика у овом параметру за две испитиване електроде није значајна, али она ипак указује на то да електрода са самаријумом повећава отпор преноса наелектрисања током OER-a. На **слици 22C** приказана су додатна EIS мерења која су извршена за электроду доповану самаријумом. У сврху детаљнијег испитивања утицаја различитих потенцијала на понашање електроде током OER-a, EIS мерења су извршена за три различита потенцијала: 1,87 V, 1,97 V и 2,02 V. Анализом резултата примећено је да при повећању потенцијала, вредност за R_{ct} опада. Овај тренд указује на то да се при већим потенцијалима ефикасност преноса наелектрисања побољшава, а самим тим и кинетика OER-a. Повећањем потенцијала са 1,87 на 2,02 V, дошло је до смањења R_{ct} са 70,3 Ω на само 12,2 Ω . Пад вредности R_{ct} са порастом потенцијала је очекиван и пожељан с обзиром на то да указује да електрода постаје активнија када се услови за OER приближавају оптималним.

Табела 3. Резултати EIS мерења Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ и Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ електрода, у 1 M KOH, 1,97 V током OER-a.

Електрокатализатор	R_s (Ω)	R_e (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q_e (mF)	Q_{dl} (mF)
Ti/Sb-SnO ₂ /PbO ₂	7,2	0,18	16,5	$2,4 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$
Ti/Sb-SnO ₂ /Sm-PbO ₂	8,4	1,05	20,5	$3,3 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$

R_s -отпор електролита, R_e -електронски отпор материјала, R_{ct} -отпор преноса наелектрисања, Q_e -константан фазни елемент, Q_{dl} -идеалан двослојни кондензатор.

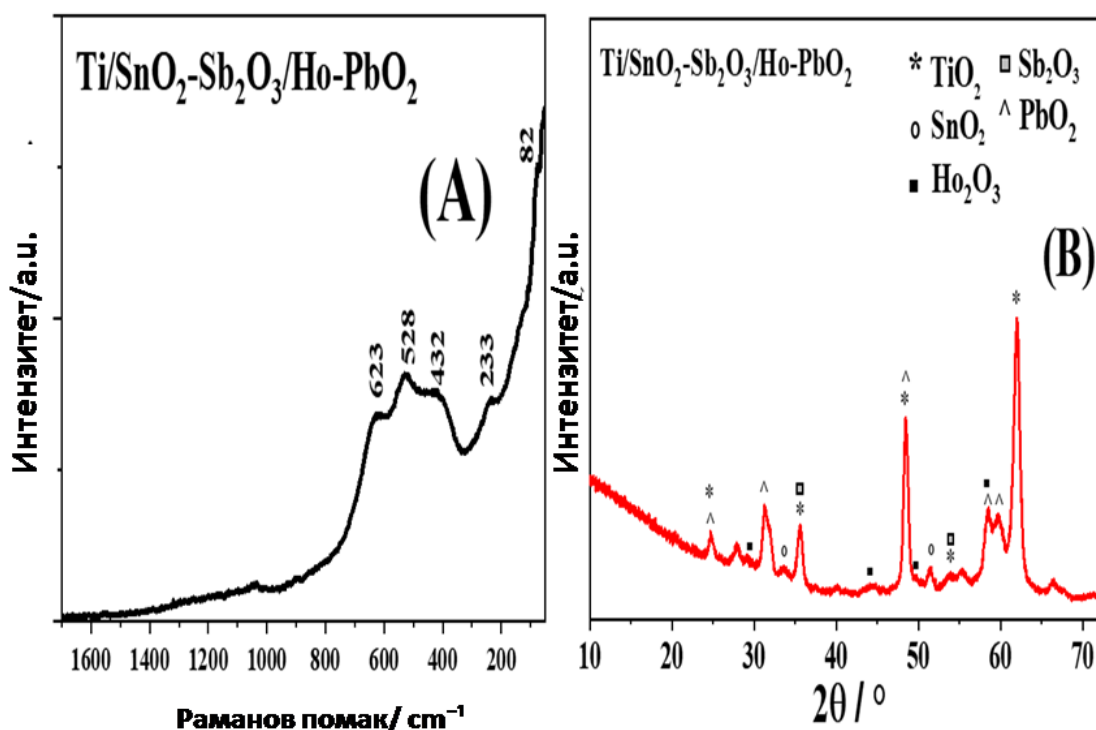
На *слици 22D* налази се приказ СА криве за електроду $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$. Снимање је вршено при константном потенцијалу од 1,97 V током 24 сата. При мерењу, забележена је густина струје од $1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ током OER-а што указује на стабилно понашање електроде током дужег временског периода. У току мерења, забележене су густине струје у 3. и 24. сату. Примећен је пад од 33,5 % што би могло бити последица присуства великог броја мехурића кисеоника задржаних на површини електроде у току OER-а (приказано у уметку на *слици 22D*). Узорак електролита је након 24 сата мерења анализиран техником ICP-OES за одређивање концентрације олова у раствору као показатеља испуштања олова из електроде у раствор. Анализом је утврђено да након 24 h рада електроде, нису регистроване мерљиве количине олова у електролиту. Резултат за олово је био испод границе детекције инструмента. Урађена је pDOS анализа. Ова анализа, примењена на синтетисаним електродама, је показала да се валентна зона састоји од O 2p електронских стања док је проводна зона формирана од Pb 6s стања код чисте PbO_2 електроде. Минимум проводне зоне, то јест, најнижи енергетски ниво проводне зоне се налази у Γ тачки Брилуенове зоне. При увођењу Sm у структуру PbO_2 , електронска структура постаје гушћа и комплекснија при чему се 4f стања Sm појављују унутар почетне забрањене зоне, тачније близу доње ивице проводне зоне. Додатно, долази до померања Фермијевог нивоа ка минимуму проводне зоне, што за последицу има затварање енергетског процепа. Наведене електронске промене као и промене у структури могу објаснити бољу каталитичку активност електроде $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ у односу на электроду без Sm попут $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ електроде.

3.4 Физичко-хемијска карактеризација $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електрода

При испитивању електроде $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ RS техником, уочен је широк и јасно дефинисан пик у спектру са врхом на 528 cm^{-1} (*Слика 23A*) [152]. Овај пик упућује на постојање PbO_2 β -форме на електроди чија је кристална структура тетрагонална [152]. Пикови који нису јасно дефинисани на 632 и 432 cm^{-1} карактеристични су за минерал платнерит који је β -форма PbO_2 , због чега овај део спектра одговара тој фази [152]. Поред наведених пикова, примећени су и пикови на 233 и 82 cm^{-1} [152]. Ови пикови се приписују α -форми PbO_2 орторомбне кристалне структуре [152]. У Рамановом спектру нису уочени пикови који указују на присуство међуслоја $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ што указује на равномерно и хомогено формиран активни слој преко међуслоја чиме није било могуће сигнализирати присуство доњег слоја. Такође, користећи RS технику је утврђено да је β -форма PbO_2 доминантнија у поређењу са α - PbO_2 која је присутна у траговима.

На *слици 23B* приказана је XRD анализа $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде. У току ове анализе уочене су бројне кристалне фазе које чине састав испитиване електроде. Карактеристични дифракциони пикови на $24,7^\circ$, $35,6^\circ$, $48,5^\circ$, $53,9^\circ$ и 62° који одговарају рефлексијама са кристалних равни (101), (004), (200), (105), (118) и (116) у складу са JCPDS картицом бр. 84-1286 потврдили су присутност анатазне форме TiO_2 [178,179]. Доминантнија β -форма PbO_2 која је позната као минерал платнерит утврђена је присуством врхова на $24,7^\circ$, $31,3^\circ$, $48,5^\circ$ и $58,6^\circ$, који потичу од рефлексија са (110), (101), (211) и (310) равни (JCPDS 75-2420) [178,153,154,180]. Додатно, на орторомбну α - PbO_2 форму упућује пик на $59,8^\circ$ преко рефлексије са (222) равни (JCPDS 75-2414) [180,181]. Осталим фазама које су присутне у малим количинама одговарају врхови слабог интензитета који су такође уочени у спектру. Пикови детектовани на $33,5^\circ$ и $51,5^\circ$

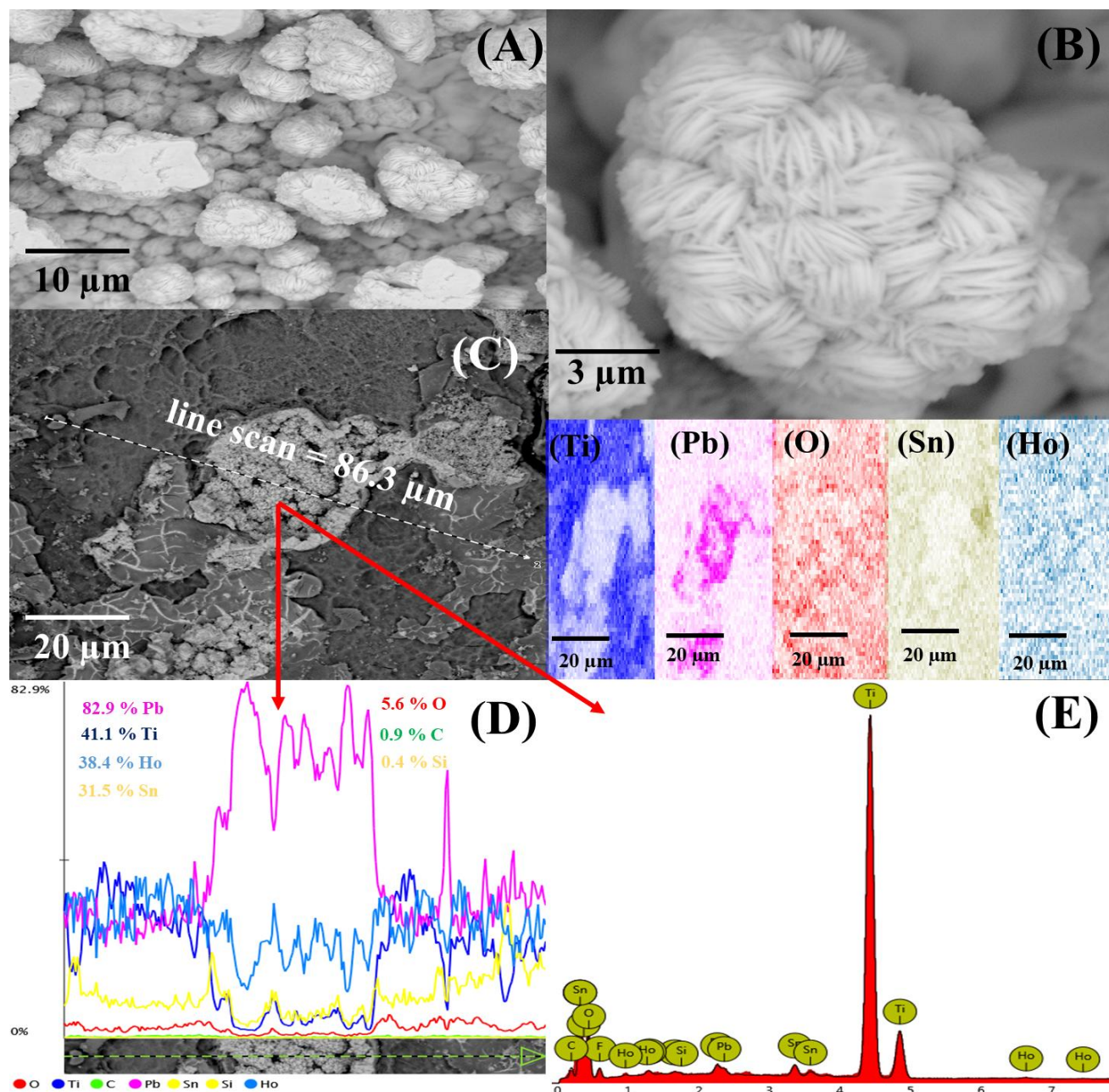
припадају SnO_2 и рефлексијама са (101) и (211) кристалне равни. (JCPDS 41-1445) [162]. Дифракциони пикови на $35,6^\circ$ и $53,9^\circ$ који потичу од рефлексија са (331) и (622) равни могу указивати на Sb_2O_3 (JCPDS 05-0534) [163]. Додатни врхови слабог интензитета на $29,2^\circ$, $44,1^\circ$, $49,6^\circ$ и $58,5^\circ$ повезани са рефлексијама са (222), (134), (440) и (622) вероватно потичу од Ho_2O_3 (JCPDS 65-3177) [182,183]. Ово упућује на присутност компоненти којима припадају ови сигнали у веома малим количинама, чиме се може закључити хомогеност електроде као и доминантност $\beta\text{-PbO}_2$ фазе у њеној кристалној структури.



Слика 23. Раманов спектар (А) и дифрактограм $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ (В).

Слике 24А и 24В приказују SEM слике узорка $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ при различитим увећањима. Уочене су сферичне честице које се јављају као засебне јединице или као велики агломерати. На **слици 24В** се може уочити да је велики број тих сфера прекривен влакнастим структурама, распоређеним тако да подсећају на калемове ужади. Неуједначена расподела елемената у узорку је потврђена путем EDS линијског скенирања изведеног преко дужине од $86,3\ \mu\text{m}$ (**Слике 24С и 24Д**). Анализом су потврђене концентрације Pb, Ho, Ti и Sn, редом неведене, у вредностима од 82,9%, 38,4%, 41,1% и 31,5%. Ово указује на присутност последња три елемента у знатно нижим концентрацијама у односу на Pb. Такође се може закључити да су ове количине локализоване, то јест, да нису распоређене равномерно кроз структуру. Могуће је присуство оксидних фаза у материјалу, с обзиром на то да је забележено присуство кисеоника у концентрацији од 5,6%. Добијени резултати су у складу са морфологијом која је уочена на SEM сликама као и са елементним мапама које потврђују расподелу елемената. Присуство елемената Pb, O, C, Sn, Ti, F и Ho је потврђено EDS анализом узорка. На **слици 24Е** је приказан EDS спектар, а просторна расподела ових елемената је додатно приказана кроз EDS мапирање. На овај начин, могуће је визуелно уочити

распоређеност ових елемената по узорку. Садржај узорка је анализиран квантитативном EDS методом. Потврђено је присуство Pb (5,21%), O (22,93%), C (2,53%), Sn (3,62%), Ti (60,16%), F (3,37%) и Ho (2,05%) (*Табела 4*). Ови подаци добијени EDS методом су у складу са претходним резултатима добијеним RS и XRD анализом, којима је такође потврђена сложена структура и састав Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроде. Поузданост резултата добијених за садржај Sn, Ho и F је додатно потврђена применом других аналитичких метода као што су ICP-OES и потенциометријска метода са јон-селективном електродом за флуориде (*Табела 4*).



Слика 24. SEM слике Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ при различитим увећањима (A, B). EDS линијско скенирање (C) елементарног профила (D), EDS спектар (E) и елементне мапе Ti, Pb, O, Sn и Ho примећених у узорку Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂.

Табела 4. Резултати EDS и ICP-OES анализе Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ узорка.

<i>Елемент</i>	<i>Атомска концентрација (%)</i>	<i>Масена концентрација (wt %)</i>	<i>Масена концентрација (wt %) (ICP-OES)</i>
Pb	0,80	5,21	77,04
O	45,49	22,93	/
C	6,69	2,53	/
Sn	0,97	3,62	3,98
Sb	/	/	1,13
Ti	39,89	60,16	/
F	5,62	3,37	1,12
Ho	0,40	2,05	2,09

Затим су извршена XPS мерења у циљу испитивања елементарног састава као и хемијских својстава површине материјала. Резултати су приказани на *слици 25*. Пикови који припадају Pb, Ti и O су идентификовани у спектру приказаном на *слици 25A*. Пикови који одговарају C и F су такође уочени, иако мањег интензитета. Сматра се да ови пикови не потичу из основне структуре узорка, већ да потичу од контаминација из ваздуха као и процеса синтезе. На прегледном спектру није било могуће јасно уочити сигнал који је карактеристичан за Ho, услед његове мале количине у узорку. Стога, део спектра у коме би требало да се налази овај сигнал снимљен је три пута у високој резолуцији у циљу повећања његове детекције.

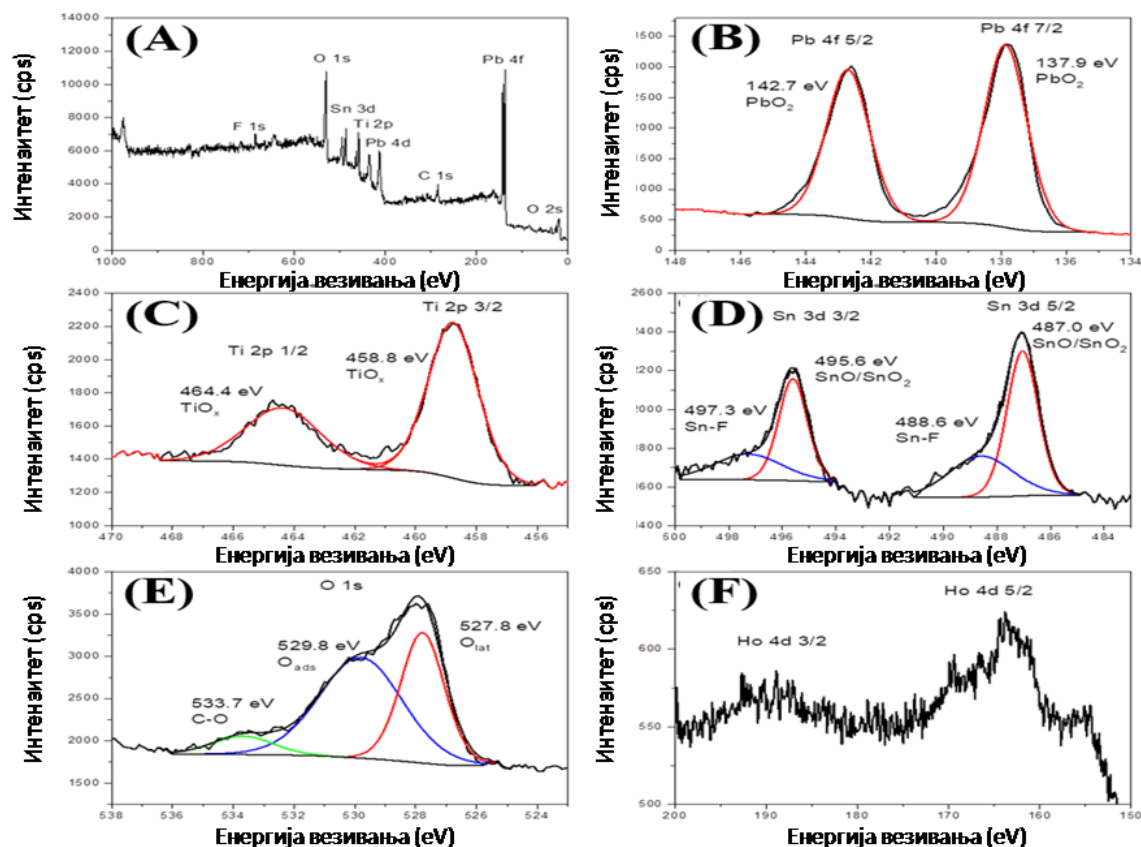
У *табели 5* су приказане израчунате атомске и масене концентрације елемената у узорку на основу података добијених XPS анализом која је пружила детаљнији увид у хемијски састав површинског слоја електроде и на тај начин употпунила претходне анализе (SEM/ EDS, XRD, RS).

Табела 5. Атомски и масени удео елемената добијен из XPS прегледног спектра.

<i>Елемент</i>	<i>Атомска концентрација (%)</i>	<i>Масена концентрација (wt %)</i>
Pb	12,5	62,2
Ti	2,4	2,8
Sn	1,5	4,3
O	62,0	23,8
C	17,7	5,1
F	3,9	1,8
Ho	<0,1	<0,1

На *слици 25B* приказан је спектар Pb у високој резолуцији где је могуће уочити главни Pb 4f пик који је се јавља као дублет са само једном компонентом. Ови пикови на

137,9 eV и 142,7 eV се приписују PbO_2 чиме је потврђено да је сво олово у узорку у овом оксидном облику [184]. У XPS спектру високе резолуције за Ti примећен је главни Ti 2p пик (*слика 25C*). Као и у случају Pb, и овде се може уочити дублет са једном компонентом. Различитим облицима титанијум оксида (TiO_x) са веома блиским вредностима енергије везивања одговарају пикови на 458,8 eV и 464,4 eV. Сличне вредности за енергије везивања за последицу имају њихово отежано раздвајање [184]. С обзиром на лако оксидовање титанијума услед изложености ваздуху, било је за очекивати да се у спектру не детектује пик који би одговарао металном титанијуму. *Слика 25D* представља спектар Sn у високој резолуцији. Уочен је дублет који је деконволуисан у по две компоненте за Sn 3d пик. Пикови на 487,0 eV и 495,6 eV који услед идентичне енергије везивања два оксида одговарају SnO или SnO_2 , заједно чине 63,1% Sn сигнала [185]. Претпоставља се да друга два пика на 488,6 eV и 497,3 eV потичу од Sn-F веза и чине 36,9% Sn сигнала. Ова претпоставка потиче од чињенице да остале познате хемијске форме Sn при тако високим вредностима енергија везивања не дају пикове. Додатна потврда за тврдњу да део Sn формира хемијске везе са F је присуство F у спектру [185]. Високо-резулциони спектар кисеоника (O 1s) деконволуисан је у три компоненте јасне дефинисаности (*Слика 25E*). Кисеоник у кристалној решетки металних оксида (M–O) чини 37,8% укупне емисије кисеоника и њему одговара пик на 527,8 eV. Кисеоник који је адсорбован на површини електроде се налази у форми молекуларног кисеоника O_2 , хидроксидних јона (OH^-) или молекула воде и њему одговара пик на 529,8 eV. Овај кисеоник има највећу заступљеност са 54,9% емисије. Пик на 533,7 eV одговара кисеонику везаном за органски угљеник који је највероватније последица контаминације из околине и чини 7,3% укупне емисије кисеоника [184,185]. Адсорбовани кисеоник са високим уделом је индикатор за присуство великог броја кисеоничних ваканси у структури M–O оксида. Ове вакансе доприносе стабилизацији структуре везивањем кисеоничних врста из околине за своја активна места. Додатно, присуство ових ваканси подржава олакшан пренос наелектрисања и помаже у повећању ECSA. Овиме је непосредно поспешена ефикасност OER-а [184,185]. Због немогућности уочавања пикова који припадају холмијуму (Ho 4d) у прегледном спектру, циљани део спектра је додатно скениран у високој резолуцији у три узастопна мерења (*Слика 25F*). Након спроведених мерења, два пика која припадају Ho 4d 3/2 и Ho 4d 5/2 компонентама [186]. су уочена. Ови пикови су били на нивоу блиском позадинском шуму. Овиме је потврђено присуство Ho у узорку у количини која је близу границе детекције XPS методе (~0,1 at%). Хемијско стање Ho у узорку није било могуће поуздано одредити, с обзиром да пикови услед ниског односа сигнала и шума нису могли бити прецизно деконволуисани.



Слика 25. XPS спектри: прегледни спектар (A), Pb 4f (B), Ti 2p (C), Sn 3d (D), O 1s (E) и Ho 4d (F).

3.5 Испитивање активности Ti/ SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ и Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ током реакције еволуције кисеоника

Линеарни волтамограм за Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроду је приказан на *слици 26A*. Снимљен је у раствору 1 М КОН, а брзина промене потенцијала је била 5 mV s⁻¹. Забележена вредност E_{onset} је била 1,61 V док је наднапон при густини струје од 10 mA cm⁻² (η₁₀) износио 410 mV. Ови резултати указују на висок степен електрокаталитичке активности за OER (*Табела 6*). Овиме се може закључити да је OER започео при нижем потенцијалу и да је ефикасност у алкалном електролиту била задовољавајућа. Поређењем вредности добијених за електроде, такође испитане у оквиру овог истраживања, Ti/ Sb-SnO₂/PbO₂ и Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ (E_{onset} од 1,83 V и 1,80 V, редом наведене), доноси се закључак да електрода која је модификована холмијумом обезбеђује ранији почетак OER-а за око 200 mV. Предност доповања холмијумом се огледа у смањењу енергетских баријера за покретање реакције. Урађено је и поређење са материјалима на бази зеолита са церијумом који је измењен природним клиноптилолитом (Ce-Clt) [187] као и β-зеолитом (Ce-β) [188]. И њихове E_{onset} вредности (1,73 V и 1,72 V) су такође више у поређењу са вредностима добијеним за Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂. Овиме је утврђена боља ефикасност

електроде доповане холмијумом током OER-а у поређењу са великим бројем других референтних материјала при истим експерименталним условима.

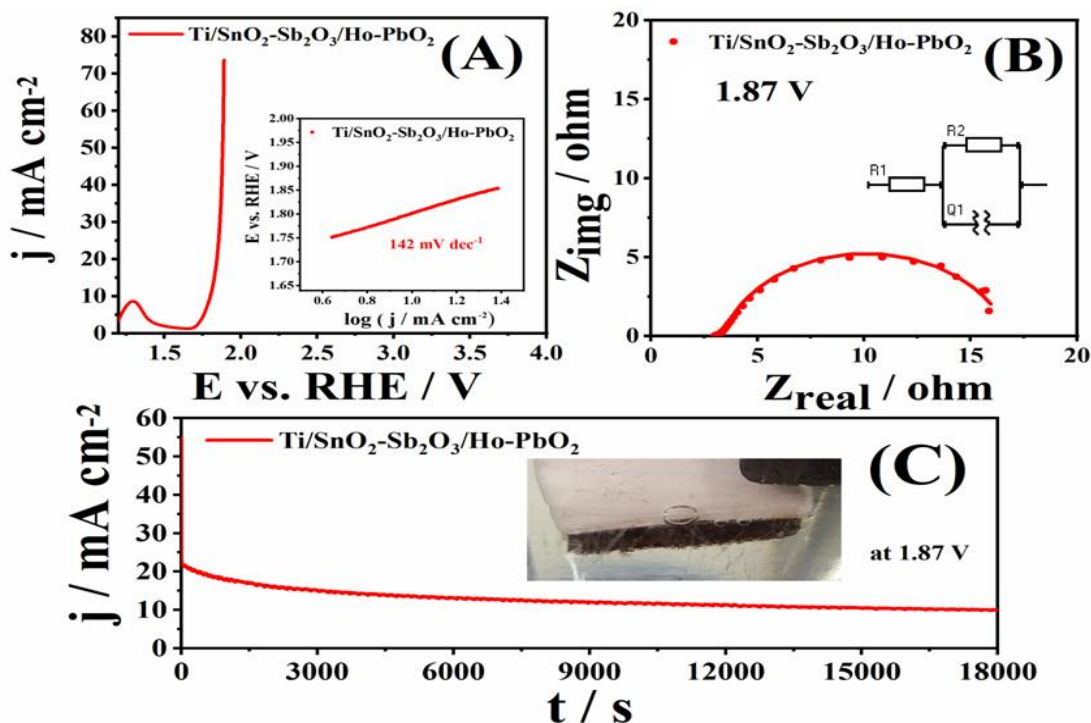
Табела 6. Кинетички параметри Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електрокатализатора у поређењу са литературним подацима током OER-а.

OER електрокатализатор и	Електроли т	E_{onset} / V	η_{onset} / mV	b / mV dec⁻¹	j (2 V) / mA cm⁻²	Реф.
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ho-PbO ₂	1 M KOH (pH = 14)	1,61	410	142	73,9	Овај експеримент
Ti/Sb-SnO ₂ /PbO ₂	1 M KOH (pH = 14)	1,83	630	389	67,1	Претходни експеримент
Ti/Sb-SnO ₂ /Sm-PbO ₂	1 M KOH (pH = 14)	1,80	600	489	168,4	Претходни експеримент
Ce-Cl _i	1 M KOH (pH = 14)	1,73	530	220	1,54	[187]
Ce-β	1 M KOH (pH = 14)	1,72	520	312	2,6	[188]
TiO ₂	0,1 M NaOH (pH = 13)	~1,85	~650	151	/	[189]
Ni-5	0,1 M NaOH (pH = 13)	~1,65	~450	143	/	[189]
Ni-Eu-3	0,1 M NaOH (pH = 13)	~1,65	~450	134	/	[189]
Ni-Ce-3	0,1 M NaOH (pH = 13)	~1,65	~450	141	/	[189]
Ni-Ho-3	0,1 M NaOH (pH = 13)	~1,65	~450	137	/	[189]

На **слици 26A** у уметку је приказана добијена вредност Тафеловог нагиба од 142 mV dec⁻¹ за електроду Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂. Ова вредност је око три пута нижа од вредности добијених за претходно испитане електроде Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ (389 mV dec⁻¹) и Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ (489 mV dec⁻¹). Нижа вредност за Тафелов нагиб добијена за електроду доповану холмијумом указује на побољшану кинетику OER-а у односу на то када је електрода допована самаријумом. Битно је истаћи и да су вредности за Тафелов нагиб од 220 и 312 mV dec⁻¹ за Ce-Cl_i и Ce-β електроде забележене у другим радовима [187,188], знатно веће од резултата за Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроду. Овиме је додатно истакнута важност улоге холмијума у побољшању кинетике OER-а.

У оквиру ове докторске дисертације урађена су додатна истраживања коришћењем хидротермалне методе како би се синтетисале TiO₂ наноструктуре доповане никлом и елементима ретких земаља: еуропијумом (Eu), церијумом (Ce), и холмијумом (Ho). Добијени су следећи електрокатализатори: Ni-5, Ni-Eu-3, Ni-Ce-3 и Ni-Ho-3. Овако добијени електрокатализатори су испитани за OER у раствору 0,1 M NaOH [189]. Добијене су редом следеће вредности Тафеловог нагиба: 151, 143, 134, 141 и 137 mV dec⁻¹. Све вредности су биле блиске вредности од 142 mV dec⁻¹ добијеној за електроду Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂. Примећен је нижи Тафелов нагиб а самим тим и боља кинетика OER-а за електроду са холмијумом у поређењу са електродама допованим церијумом и

самаријумом. Овај параметар је од изузетне важности при испитивању ефикасности електрокатализатора.



Слика 26. OER линеарни влтамограми (кориговани на унутрашњи отпор) снимани на 5 mV s^{-1} , са одговарајућим Тафеловим нагибом на уметку (A), Никвистов дијаграм на 1,87 V (B), са одговарајућим еквивалентним колом на уметку, и хроноамперометријска крива $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ на 1,87 V снимана током 18 000 s у 1 М КОН (C).

У **табели 7.** су приказане вредности параметара EIS за $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроду. Мерења су вршена при потенцијалу од 1,87 V. На **слици 26B** приказан је Никвистов дијаграм који је фитован еквивалентним електричним колом приказаним у уметнутом делу слике. Одређена је вредност за R_{ct} од 13,5 Ω што је нижа вредност у односу на електроду $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{PbO}_2$ за коју је R_{ct} вредност износила 16,5 Ω и $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроду за коју је вредност за исти параметар износила 20,5 Ω . Добијена нижа вредност за електроду са Ho указује на бољу електронску проводљивост (кинетика преноса електрона) као и на бољу ефикасност овог електрокатализатора током OER-a. За електроде на бази PbO_2 , Ho се показао као погоднији допант у односу на Sm у погледу смањења отпора и побољшања укупне перформансе као електрокатализатора.

Табела 7. EIS параметри $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде у 1 М КОН током OER-a.

Електрокатализатор	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	Q_1 (mF)	n
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$	3,4	13,5	$2,4 \times 10^{-2}$	0,83 ⁴

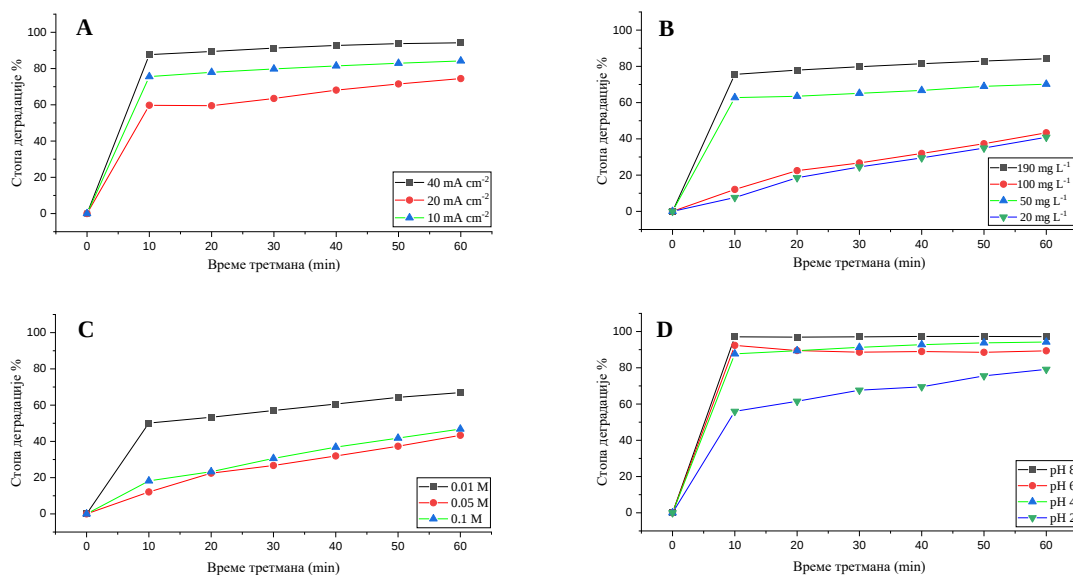
R_1 – отпор електролита, $R_2 = R_{\text{ct}}$ – отпори реакције преноса наелектрисања, $Q_1 = Q_{\text{dl}}$ – квази двослојни кондензатор

Хроноамперометријска крива за електроду $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$ је приказана на **слици 26С** у условима константног потенцијала од 1,9 V, током 5 h (18.000 s). Посматрана је промена густина струје у току OER-а. На почетку мерења, тачније у 800. секунди је забележена густина струје од $18,6 \text{ mA cm}^{-2}$. На крају мерења, у 18.000. секунди је густина струје била $10,2 \text{ mA cm}^{-2}$. Овај пад густине струје од приближно 45% у току експеримента указује на смањену електрокаталитичку активност што је највероватније последица блокиране активне површине електроде. У току мерења, на површини електроде могли су се приметити мехурићи кисеоника, настали као продукт OER-а. С обзиром да ови мехурићи остају „залепљени“ за површину електроде, они физички ометају приступ електроактивних врста и на тај начин се смањује доступна површина за реакцију. У оквиру **слике 26С** налази се уметнута фотографија где се јасно могу уочити мехурићи кисеоника на површини електроде, што је визуелни доказ претходно описане појаве.

3.6 Примена $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{/Sm-PbO}_2$ електроде за уклањање карбендазима процесом анодне оксидације

3.6.1 Ефекат примењене струје

Први део оптимизације услова електрохемијске деградације карбендазима је обухватао процену ефекта који различита примењена струја има на ток процеса АО док су остали параметри били фиксни. Сви експерименти су рађени при истим условима. Деградација је вршена под следећим примењеним струјама: 40 mA (10 mA cm^{-2}), 80 mA (20 mA cm^{-2}) и 160 mA (40 mA cm^{-2}). Остали оперативни параметри су били: почетни рН раствора (~ 4), помоћни електролит 0,05 M Na_2SO_4 и почетна концентрација карбендазима 190 mg L^{-1} . На **слици 27А** су приказани добијени резултати. Уочено је да је ефикасност деградације била највећа при највећој примењеној струји (40 mA cm^{-2}). Овај резултат се може објаснити највећом продукцијом реактивних кисеоничних врста током електролизе воденог раствора што за последицу има највећу стопу разградње која је била 94,2%. Када је примењена густина струје од 20 mA cm^{-2} након 1 сата деградације, концентрација карбендазима у раствору је била 74,5 % нижа у односу на почетну. Стопа деградације за гуштину струје од 10 mA cm^{-2} износила је 84,2% што је више у односу на примењену струју од 20 mA cm^{-2} за исти период. Разлог за овако добијене резултате може бити последица споредних реакција, с обзиром да се реактивне врсте произведене при густини струје од 20 mA cm^{-2} не морају користити искључиво за разградњу, већ и за друге реакције. Повишена температура може бити један од разлога за овај ефекат, што није случај код густине струје од 10 mA cm^{-2} . Ефекат који се јавља када је примењена густина струје од 20 mA cm^{-2} није значајан при густини струје од 40 mA cm^{-2} , с обзиром на то да је примењена двоструко већа густина струје. Као последица тога генерише се већи број $\bullet\text{OH}$ чиме је утицај других фактора сузбијен. Узимајући у обзир добијене резултате и претходна објашњења за исте, изабрана је густина струје од 10 mA cm^{-2} као оптимална.



Слика 27. Утицај примењене густине струје на ефикасност брзине разградње карбендазима (А); утицај почетне концентрације карбендазима на ефикасност брзине разградње карбендазима (В); утицај концентрације помоћног електролита на ефикасност брзине разградње карбендазима (С); и утицај почетне рН вредности на ефикасност брзине разградње карбендазима (D).

3.6.2 Ефекат почетне концентрације карбендазима

Испитати утицај различитих почетних концентрација карбендазима на ефикасност разградње је било потребно, с обзиром на могућност присуства органских загађивача у отпадним водама у широком опсегу концентрација. Примењени су следећи услови: густина струје од 10 mA cm⁻², концентрација електролита од 0,05 M и рН вредност 4. Као и у претходном експерименту, остали услови деградације су били исти за све испитиване почетне концентрације. При почетној концентрацији од 190 mg L⁻¹, више од 80% карбендазима је разграђено, што указује на одличну способност деградације Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ електроде према овом фунгициду (Слика 27B). Ипак, уочена је нижа ефикасност разградње при нижим почетним концентрацијама за исто време електролизе. Овај резултат се може објаснити деградацијом веће количине фунгицида по јединици времена за његове веће иницијалне концентрације. С обзиром на исте услове деградације у погледу примењене струје и концентрације електролита за различите почетне концентрације анализата, производња радикала је била иста. Сагледавајући ефикасност деградације за почетну концентрацију карбендазима од 100 mg L⁻¹ и поредећи је са резултатом добијеним за почетну концентрацију од 50 mg L⁻¹ при истим условима, претходно објашњење није могуће применити. Чињеницу да је већа количина карбендазима уклоњена при почетној концентрацији од 50 mg L⁻¹ може објаснити контрола дифузије. На површини електроде се одвија реакција разградње генерисаним •ОН. У присуству мање количине органског загађивача може доћи до веће ефикасности уклањања услед брже разградње у поређењу са дифузијом загађивача и њихових интермедијера. Када је аналит присутан у већој концентрацији, може доћи до акумулације

загађивача као и интермедијера на електроду који се не могу лако уклонити и на тај начин спречити контакт анализата са активном површином електроде. Поређењем четири различите концентрације карбендазима, закључује се да је при почетној концентрацији карбендазима од 100 mg L^{-1} дошло до постепене разградње током 60 min процеса АО. У случају остале три почетне концентрације анализата, до највеће стопе разградње је дошло у првих 10 min, док је за преостало време електролизе уочена незнатна промена у ефикасности разградње. У односу на друга три експеримента, почетна концентрација од 190 mg L^{-1} је изабрана као оптимална због тога што је показала највећу ефикасност при деградацији.

3.6.3 Ефекат концентрације помоћног електролита

Додатак електролита у водени раствор карбендазима значајно може допринети његовој разградњи. Разлог за то се огледа у улози електролита да повећа проводљивост и директно утиче на стварање $\bullet\text{OH}$. Сходно томе, разлике у концентрацији електролита у раствору могу да имају значајан утицај на ефикасност разградње органских загађивача. За потребе оптимизације концентрације електролита, у три различита експеримента додат је електролит Na_2SO_4 у концентрацијама од 0,01 M, 0,05 M и 0,1 M, а добијени резултати су били 66,9%, 43,4% и 46,8%, редом наведени (*Слика 27C*). Најефикасније уклањање карбендазима било је при концентрацији електролита од 0,01 M, док је при вишим концентрацијама електролита, та вредност била међусобно блиска и нижа у поређењу са најнижом концентрацијом електролита. Ово запажање указује на то да присуство електролита у већој концентрацији не значи нужно и бољу ефикасност разградње. Иако је очекивано да већа концентрација електролиза генерише више $\bullet\text{OH}$ и на тај начин допринесе бољој разградњи, са друге стране, превисоке концентрације могу довести до вишка, у овом случају, SO_4^{2-} јона. Ови јони се затим могу апсорбовати на површину електроде и на тај начин спречити интеракцију између анализата и $\bullet\text{OH}$ што даље води ка смањеној количини анализата уклоњеног из раствора.

3.6.4 Ефекат почетне рН вредности

Како би се испитао утицај рН вредности раствора током разградње карбендазима, припремљени су раствори у којима је рН вредност варијала, док су остали параметри остали исти. За потребе подешавања различитих почетних рН вредности коришћени су NaOH и H_2SO_4 . Резултат који указују на повољнију разградњу при киселим условима су најчешће последица инхибиције OER-а, што подржава стварање $\bullet\text{OH}$, а самим тим и ефикасност разградње органских загађивача [47,63,99-103,190].

На *слици 27D* приказани су резултата добијени за следеће рН вредности: 2, 4, 6 и 8. Концентрација електролита је била 0,05 M, густина струје 10 mA cm^{-2} и концентрација карбендазима 190 mg L^{-1} . При електролизи водених раствора са почетним рН вредностима од 4, 6 и 8 након 60 min није дошло до значајних међусобних разлика у ефикасности уклањања анализата које су износиле редом 94,2%, 89,3% и 97,2%. Након 60 min електролизе при рН 2, уклоњено је 79,1% органског загађивача. Овај резултат је нешто нижи у односу на друга три експеримента. Овај феномен је могуће објаснити различитим хемијским структурама анализата који подлеже деградацији, а самим тим и различитим утицајима које може имати рН вредност на тај процес. С обзиром да је за потпуно растварање карбендазима у води било потребно применити благо киселе услове

додавањем неколико капи сумпорне киселине ($\text{pH} \sim 4$), ова pH вредност је изабрана као оптимална за процес електрохемијске деградације. Благо нижи степен разградње (3%) у поређењу са pH вредношћу од 8 није био довољан разлог да ова pH вредност буде изабрана као оптимална узимајући у обзир да је pH вредност почетног раствора приближно 4. Тиме је избегнута додатна потрошња хемикалија за подешавање киселости овог раствора.

3.6.5 Поређење са литературним подацима

Када се сагледају сва четири претходна експеримента оптимизације методе за електрохемијску деградацију, закључује се да су коначни параметри следећи: pH 4, јачина струје 40 mA (или 10 mA cm⁻²), концентрација Na₂SO₄ као помоћног електролита 0,05 M и концентрација почетног анализата 190 mg L⁻¹. Када су примењени наведени услови, постигнута је ефикасност разградње од 94,2%. Прегледом литературе објављене у претходном периоду на тему ефикасности разградње карбендазима као и разградње других анализата при истим или сличним условима деградације, закључује се да су резултати добијени за Ti/Sb-SnO₂/Sm-PbO₂ електроду при датим условима упоредиви или бољи у односу на резултате приказане у **табели 8**. Поред ефикасности деградације током електрохемијског процеса, од кључне је важности размотрити и потрошњу електричне енергије. Густина струје примењена у овом истраживању, од 10 mA cm⁻², може се сматрати повољнијом у поређењу са вишим густинама струје коришћеним у другим истраживањима. Трајање електролизе такође има значајан утицај, при чему је у већини поменутих радова трајање процеса износило 120 min. Док је већина претходних студија користила PbO₂-модификоване електроде као аноде, једно истраживање је представило употребу BDD електроде за деградацију карбендазима уз NaCl као електролит. С обзиром на нижу ефикасност деградације карбендазима и високу цену BDD електроде, може се закључити да су услови као што су употреба PbO₂ електроде модификоване са самаријумом и примена Na₂SO₄ као електролита повољнији за деградацију овог пестицида. Такође, из **табеле 8** може се закључити да су резултати деградације под истим условима били различити, при чему су коришћене две електроде, са и без додатог метала, за разградњу истог анализата. Ово указује на већу ефикасност деградације када је PbO₂ електрода модификована одређеним металом. Иако је електрода предложена у овој студији постигла значајне резултате у деградацији карбендазима, неопходно је спровођење додатних истраживања како би се анализирали интермедијарни производи као и финални продукти деградације, проценат минерализације узорка, као и токсичност интермедијарних и финалних производа. Даља истраживања би омогућила детаљно поређење ефикасности ове методе са другим приступима. Додатне студије и теоријска истраживања су кључна за потврду механизма деградације карбендазима.

Табела 8. Поређење резултата добијених у оквиру докторске дисертације са резултатима разградње карбендазима коришћењем других услова, као и разградње различитих органских загађивача коришћењем истих или сличних услова разградње и електрода.

<i>Електрода</i>	<i>Електролит</i>	<i>Аналит</i>	<i>Густина струје mA¹¹</i>	<i>Степен деградације %</i>	<i>Време деградације min</i>	<i>Реф.</i>
Ti/Sb-SnO ₂ /Sm-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	карбендазим	40	94,2	60	Овај експеримент
BDD	NaCl	карбендазим	80	62,5	180	[64]
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Bi-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	хексазинон	120	97,9	120	[191]
Ti/SnO ₂ -Sb/Yb-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	ацетамиприд	120	97,9	120	[192]
Ti/Sb-SnO ₂ /PbO ₂	Na ₂ SO ₄	хексазинон	120	78,1	120	[193]
Gd-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	нитенпирам	70	95,4	120	[194]
Ti/Sb-SnO ₂ /PbO ₂	Na ₂ SO ₄	фенол	50	72	60	[195]
Ti/Sn-SbOx/Al-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	хлорамфеникол	30	87,3	150	[48]
Ti/Sn-SbOx/La-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	леводопа	50	87,3	120	[49]
Ti/Sn-SbOx/La-Gd-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	леводопа	50	100	120	[49]
Ti/Sn-SbOx/Gd-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	леводопа	50	93,2	120	[49]
Cu-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	амоксацилин	30	99,4	150	[47]

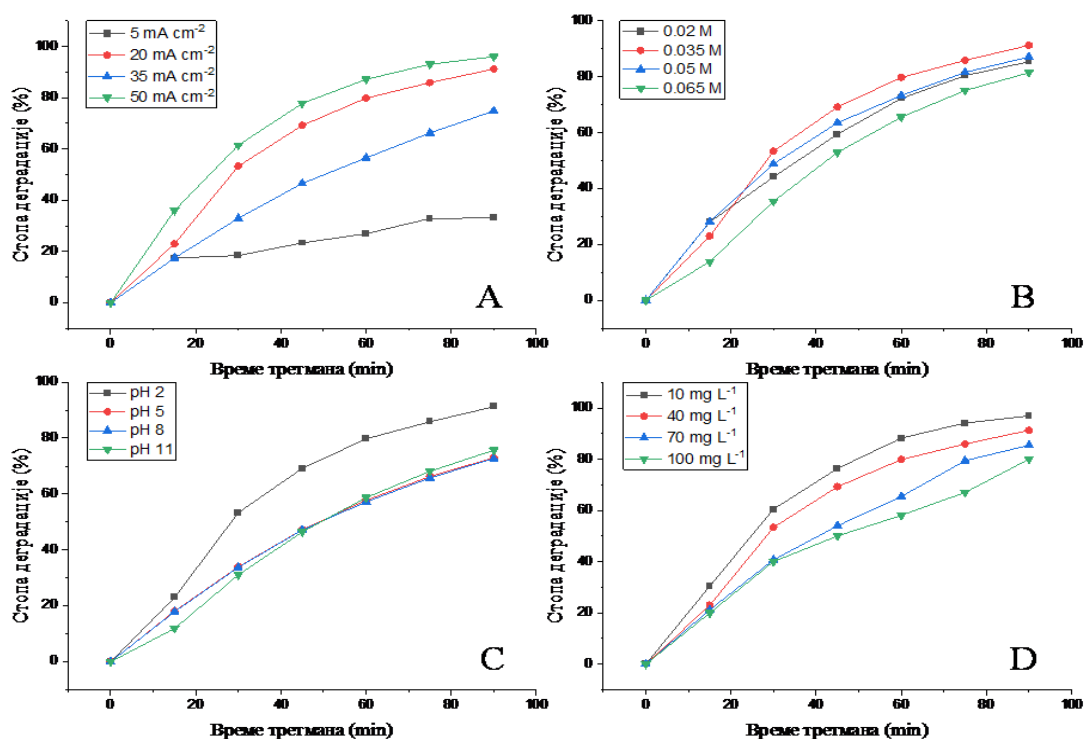
3.7 Примена Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроде за уклањање ацетамиприда процесом анодне оксидације

3.7.1 Ефекат примењене струје

При развоју методе за деградацију ацетамиприда Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електродом, ефекат густине струје на ефикасност разградње ацетамиприда је био први испитан. Разлог за то је директан утицај који има примењена струја на избор система који контролише процес деградације, као и кључан утицај који овај параметра има на финансијски аспект оптимизоване методе. Сви експерименти су изведени користећи водени раствор ацетамиприда са концентрацијом од 40 mg L⁻¹. Запремина третираног раствора је била 100 mL, док је површина електроде била 4 cm². За потребе овог

¹¹ Због једноставнијег поређења примењених услова наведених у прегледу литературе, примењена струја је изражена у mA.

експеримента следеће густине струје су тестиране: 5, 20, 35 и 50 mA cm⁻². За сва четири експеримента време третмана је било 90 min. На *слици 28A* приказани су добијени резултати. Ови резултати указују на повећање ефикасности деградације пестицида са 33,1% на 91,23% са повећањем густине струје са 5 на 20 mA cm⁻², што је очекивани резултат. Ипак, при даљем повећању струје на вредност од 35 mA cm⁻², дошло је до смањења ефикасности деградације на вредност од 74,9%. Овај резултат је такође очекиван уколико се узме у обзир могућност потрошње струје у другим споредним реакцијама које не доприносе директно процесу разградње. Вредност густине струје од 50 mA cm⁻² довела је до поновног повећања ефикасности деградације на 96,0%, али је истовремено примећен и пораст температуре раствора након 90 min третмана. Након што су сви резултати анализирани, закључено је да је најоптималнија ефикасност разградње (однос потрошене струје и улазних параметара система) постигнута при густини струје од 20 mA cm⁻². Ова вредност је изабрана као оптимална и коришћена је у свим наредним експериментима. Испитивање температурних промена извршено је при оптималној густини струје током третмана. Како је разлика између температуре са почетка и краја експеримента износила само 1 °C, може се закључити да је ова вредност оптимална за третман воде и њено испуштање у природне водотокове.



Слика 28. Утицај различитих параметара на разградњу ацетамиприда: (А) густина струје; (Б) помоћни електролит; (Ц) рН почетног раствора; (Д) почетна концентрација третиране супстанце.

3.7.2 Ефекат концентрације помоћног електролита

Утицај концентрације помоћног електролита при процесу електрохемијске деградације је испитан. Сprovedена су четири експеримента под истим експерименталним условима при концентрацијама натријум сулфата од 0,02, 0,035, 0,05 и 0,065 М. Натријум сулфат као електролит који се често налази у отпадним водама је изабран за развој методе. На *слици 28В* су приказани резултати добијени за различите концентрације електролита. Нису примећене значајне разлике међу испитаним концентрацијама електролита у погледу ефикасности деградације. Добијени резултати су се кретали у опсегу од 81,48% за концентрацију од 0,065 М до 91,23% за концентрацију од 0,035 М. Концентрација помоћног електролита од 0,02 М дала је ефикасност деградације од 85,44%, док је повећање концентрације на 0,035 М довело до ефикасности уклањања од 91,23%. Даљим повећањем концентрације, забележено је благо смањење ефикасности. Овај ефекат може се објаснити повећаним бројем споредних реакција које се јављају са већом концентрацијом соли, као и смањењем солватације јона. С обзиром на то, концентрација натријум сулфата од 0,035 М је изабрана као оптимална за све наредне експерименте.

3.7.3 Ефекат почетне рН вредности

У циљу одређивања оптималне рН вредности почетног раствора, водени раствор ацетамиприда у 0,035 М натријум сулфату је припремљен, а рН вредност је подешена на 2, 5, 8 и 11. Сумпорна киселина и натријум хидроксид су коришћени за подешавање рН вредности испитиваних раствора. На *слици 28С* су приказани добијени резултати. Најбољи степен деградације постигнут је у киселим условима при рН вредности од 2 који је износио 91,23%. Остале рН вредности су показале сличан тренд, при чему се ефикасност деградације кретала око 73% за рН вредности од 5 и 8, док је за рН вредност од 11 ефикасност уклањања била 75,7%. На основу добијених резултата, за даљу оптимизацију методе изабрана је вредност 2 као оптимална рН вредност. Треба истаћи да додатак сумпорне киселине резултује значајним порастом концентрације сулфата у раствору, при чему је коначна концентрација сулфатних јона износила 0,045 М.

3.7.4 Ефекат почетне концентрације ацетамиприда

Као последњи корак у оптимизацији процеса деградације, испитан је утицај почетне концентрације основног раствора ацетамиприда. Тестиране су следеће почетне концентрације: 10, 40, 70 и 100 mg L⁻¹, док су остали параметри претходно оптимизовани (рН почетног раствора: 2; густина струје: 20 mA cm⁻²; и концентрација помоћног електролита: 0,035 М). Резултати овог испитивања су представљени на *слици 28D*. Из приложених резултата, могуће је закључити да је најефикасније уклањање ацетамиприда било при најнижој испитиваној почетној концентрацији од 10 mg L⁻¹ са степеном разградње од 96,8%. Са повећањем почетне концентрације органског загађивача, долазило је до пада вредности за ефикасност деградације што је и очекивани резултат. За вредност концентрација 40, 70 и 100 mg L⁻¹ резултати су редом износили 91,23%, 85,40% и 81,21%. Иако је могуће уочити јасан тренд опадања ефикасности деградације са повећањем концентрације третираног анализата, овај пад је значајно мањи у поређењу са другим оптимизованим параметрима, као што је густина струје. Овиме се може закључити да

електрода $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ има кључну улогу са аспекта ефикасности поступка електрохемијског уклањања загађивача из контаминиране воде.

3.7.5 Поређење са литературним подацима

Испитивањем утицаја параметара електрохемијског процеса на уклањање ацетамиприда из водених раствора употребом $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде, у овом експерименту је постигнута највиша ефикасност уклањања од 96,8%. Утврђени су следећи радни параметри као оптимални: радна електрода $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$, катода титанијум, густина струје 20 mA cm^{-2} , почетни рН раствора 2, концентрација ацетамиприда 10 mg L^{-1} и концентрација помоћног електролита $0,035 \text{ M}$ (натријум сулфат). Током процеса оптимизације, највећа промена у ефикасности уклањања примећена је при варирању густине струје. Ово запажање указује да су састав електроде и густина струје кључни фактори који утичу на ефикасност процеса деградације. Поређењем добијених резултата у овом експерименту са литературним подацима недавно објављеним, може се закључити да метода развијена у оквиру ове докторске дисертације постиже упоредиве или боље резултате. Приступ који укључује употребу сличних материјала је већ документован у литератури, као што су радови Лија и сарадника, који су користили Er-доповану $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$ електроду, постигавши ефикасност уклањања од 87,45% при густини струје од 10 mA cm^{-2} и концентрацији ацетамиприда од 50 mg L^{-1} током 180 min третмана [196]. Слично томе, Јао и сарадници су, користећи Yb-доповану PbO_2 електроду, постигли уклањање од 98,96% при густини струје од 150 mA cm^{-2} , након 120 min третмана са концентрацијом ацетамиприда од 40 mg L^{-1} [195]. Додатни резултати, приказани у **табели 9**, указују да предложени процес нуди веома ефикасан приступ за разградњу ацетамиприда. Према истраживањима Јаоа и сарадника [195], након 120 min третмана сличним поступком као у овом истраживању, испитивање производа разградње показало је да су коначни производи разградње мали органски молекули који имају тенденцију да се коначно минерализују у угљен-диоксид и воду. Слични ефекти су примећени и код третмана водоник-пероксидом и гвожђем у истраживањима Саоа и сарадника [197].

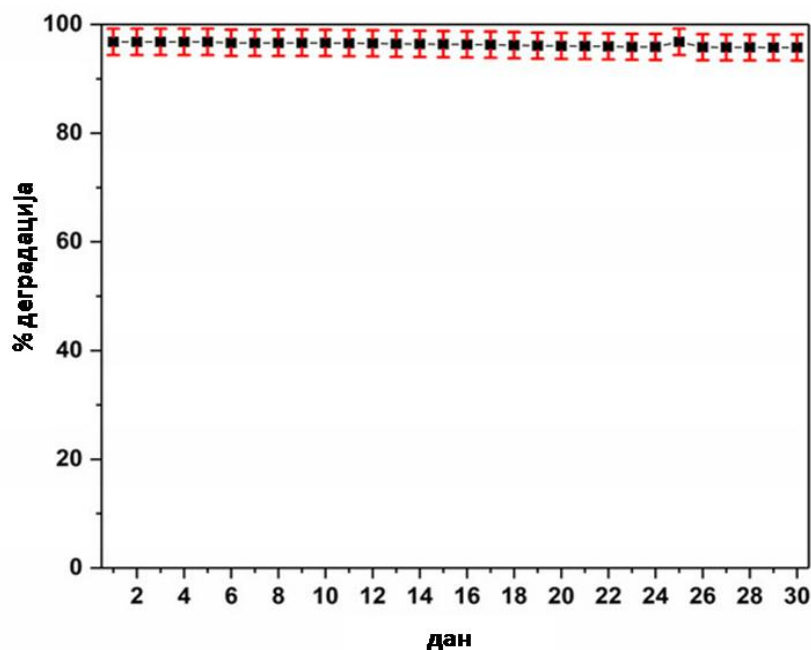
Табела 9. Поређење метода за електрохемијску деградацију за уклањање ацетамиприда.

<i>Материјал</i>	<i>Густина струје (mA cm^{-2})</i>	<i>Концентрација ацетамиприда (mg L^{-1})</i>	<i>Концентрација електролита (mol dm^{-3})</i>	<i>Ефикасност деградације (%)</i>	<i>Реф.</i>
Yb-PbO ₂	150	40	0,05 Na ₂ SO ₄	98,96	[195]
Er-Ti/SnO ₂ -Sb	10	50	0,5 M Na ₂ SO ₄	87,45	[196]
Гвожђе	12	3,5	0,05 Na ₂ SO ₄	99,02	[198]
BDD	34,14	0,23	0,01 Na ₂ SO ₄	87,8	[199]

TiO ₂ -RuO ₂ - IrO ₂	90	30	0,5 M Na ₂ SO ₄	/	[200]
Ti/SnO ₂ - Sb ₂ O ₃ /Ho- PbO ₂	20	10	0,035	96,8	Овај експеримент

3.7.6 Поновна употреба Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ аноде

Услов за даљу оптимизацију и евентуалну индустријску примену је задовољавајућа трајност електроде која је кључни параметар за одређивање потенцијала развијене методе и предложеног материјала. Самим тим, овај параметар има значајну улогу у процесу комерцијализације електроде. У циљу процене трајности, у овом истраживању је испитана стабилност електроде током рада у трајању од месец дана. Испитивање је изведено под оптималним условима, који су детаљно описани у *табели 9*, при чему је електрода свакодневно подвргавана једном циклусу деградације. Резултати добијени овим тестовима приказани су на *слици 29*. Почетна ефикасност деградације износила је 96,8%, док је након 30 циклуса употребе проценат деградације опао на 95,76%. Овај незнатан пад ефикасности деградације у периоду од 30 дана, потврђује веома добру стабилност одабраног материјала током времена. Додатно, у сврху процене потенцијалног цурења и повећања токсичности раствора, одређен је садржај олова у тестираним растворима након сваког експеримента. Анализа тест раствора ICP-OES техником је показала да је концентрација олова у свим узорцима била испод границе детекције инструмента. На тај начин је додатно потврђена стабилност припремљених електрода што их чини безбедним за дугорочну употребу.



Слика 29. Трајност Ti/SnO₂-Sb₂O₃/Ho-PbO₂ електроде током 30 дана.

4. Закључак

Самаријум и холмијум као елементи ретких земаља са својом специфичном електронском конфигурацијом коју карактеришу делимично попуњене 4f орбитале, пронашли су своју примену као електрокатализатори у реакцији еволуције кисеоника као и у електрохемијским процесима деградације.

У овој докторској дисертацији је пре свега испитан њихов потенцијал као допаната у циљу побољшања карактеристика електрода на бази олово-диоксида. Поређењем резултата који су добијени при испитивању олово-диоксидних електрода са и без доповања елементима ретких земаља, може се закључити да додатак самаријума и холмијума доводи до значајног повећања ефикасности процеса. Поред поређења резултата за електроде синтетисане у оквиру овог истраживања, поређење са доступном литературом је такође показало значајан допринос који предложене електроде у овој дисертацији могу имати у областима испитивања. Посебан значај се проналази у области испитивања ефикасности електрокатализатора у реакцијама еволуције кисеоника. Овај значај произилази из потребе за проналажењем алтернатива катализаторима на бази племенитих метала услед низа недостатака као што су висока цена, лоша стабилност и ограничена доступност.

На основу свих спроведених анализа и експеримената у оквиру ове докторске дисертације, може се закључити следеће:

- **RS** анализа је искоришћена за потврду структуре синтетисаних електрода $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$. Добијени спектри су потврдили присуство $\beta\text{-PbO}_2$ фазе као и анатаз фазе TiO_2 код $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде. Анализом $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде, добијени су спектри који су упућивали на присуство β -форме PbO_2 тетрагоналне структуре (минерал платнерит) као и α -форме PbO_2 орторомбне кристалне структуре (присутне у траговима). Нису уочени пикови који одговарају међуслоју $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ што указује на равномерно и хомогено формиран активни PbO_2 слој преко међуслоја.
- **XRD** анализа $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроде је потврдила присуство Ti као и анатаз фазе TiO_2 . Такође је доказано и присуство $\beta\text{-PbO}_2$ фазе, SnO_2 , Sb_2O_3 као и Sm_2O_3 са ниским интензитетом пика што указује на његово присуство у малим количинама. На основу XRD анализе електроде $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ доказано је присуство анатазне форме TiO_2 као и $\beta\text{-PbO}_2$ фазе. Такође је потврђено присуство $\alpha\text{-PbO}_2$ и SnO_2 са пиковима ниског интензитета. Уочени су пикови који могу одговарати Sb_2O_3 и Ho_2O_3 . Интензитети ових пикова као и пикова који указују на додатне фазе су ниског интензитета што указује на доминантност $\beta\text{-PbO}_2$ фазе.
- **SEM/EDS** анализа узорка $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ је потврдила присуство елемената Pb , O , C , Sm , Ti и Si . Највеће атомске и масене концентрације су добијене за Pb и O , а затим за C , Sm , Ti и Si . Мапе расподеле за Pb , O , C и Ti су показале њихову уједначену дистрибуцију по површини узорка. Сигнал за Sm је био на нивоу

позадинског шума. За электроду $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$, EDS линијско скенирање је показало неуниформну расподелу елемената у узорку. Утврђено је да Pb има највећу концентрацију, док су Ho, Ti и Sn присутни у знатно нижим али локализованим количинама. Присуство O је указало на могућност постојања оксидних фаза у материјалу. EDS спектар узорка је потврдио присуство Pb, O, C, Sn, Ti, F и Ho

- **XPS** анализа $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{/Sm-PbO}_2$ електроде потврдила је присуство Pb, O и C. Пикови за Sn и Sm нису уочени у датом опсегу спектра. Пик за Sb није било могуће раздвојити услед преклапања. Анализа $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$ електроде је потврдила присуство Pb, Ti, Sn и O. Пикови ниског интензитета који одговарају C и F потичу од контаминација услед излагања ваздуху и процеса синтезе. Услед присуства Ho у малим количинама, његов сигнал није био видљив на прегледном спектру.
- **DFT** метода за анализу $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{/Sm-PbO}_2$ електроде потврдила је да додатак Sm доводи до уочљивих промена у електронској структури чинећи да структура зона постане гушћа и сложенија. Примећена је појава два пика која потичу од Sm 4f електронских стања. Ова метода је употребом симулације ефекта доповања довела до закључка да додатак Sm резултира ефикаснијим преносом електрона чиме повећава каталитичку активност уз убрзано формирање реактивних кисеоничних врста као што су $\text{OH}^\bullet$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$. Такође је потврђено да долази до издужења O-H веза при интеракцији између атома O из молекула воде и атома метала на површини електроде које је узроковано интеракцијом између атома водоника молекула воде и атома O на површини. Додатно, **pEDA-NOCV** метода је пружила дубљи увид у интеракцију везивања између површине електроде и адсорбованих молекула воде и приказала NOCV пар са највећим доприносом деформацији густине и на тај начин објаснила прерасподелу густине која доводи до формирања слабих водоничних веза.
- Примена $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{/Sm-PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$ електрода при оптимизованим условима је показала њихову високу ефикасност у процесима **АО**. Ефикасност деградације је износила редом 94,2 и 96,8% за електролизу раствора карбендазима и ацетамиприда и закључено је да су синтетисане електроде имале значајан утицај на високу стопу деградације наведених пестицида.
- Примена $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{/Sm-PbO}_2$ и $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$ електрода у **OER** процесима је испитана помоћу две електрохемијске методе (**LSV** и **CA**) и показала задовољавајуће резултате са ниским вредностима E_{onset} . Резултати добијени за ове електроде су упоређени са резултатима из савремене литературе и закључено је да је E_{onset} $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/Ho-PbO}_2$ електроде био нижи у поређењу са материјалима из приказане литературе као и у поређењу са $\text{Ti/Sb-SnO}_2\text{/Sm-PbO}_2$ електродом. Такође је уочено да електроде доповане

Sm и Ho имају ниже E_{onset} од чистих PbO_2 електрода чиме се закључује да је за почетак реакције потребно савладати мању енергетску баријеру. Ово даље потврђује да допанти имају значајан утицај на побољшање ефикасности и повољнији кинетички профил електрода у процесима OER-а. При испитивању електрокаталитичке активности синтетисаних електрода за OER, добијени су резултати и за друге параметре који указују на њихову ефикасност као што су наднапон, густина струје и Тафелов нагиб. Примећено је да је Тафелов нагиб за $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроду био значајно нижи од Тафеловог нагиба добијеног за $\text{Ti/Sb-SnO}_2/\text{Sm-PbO}_2$ електроду чиме је закључена боља ефикасност холмијумом доповане електроде у односу на електроду са самаријумом.

- Закључено је да су електроде коришћене у процесима АО и OER-а биле стабилне током времена извођењем теста стабилности раствора након процеса деградације. У ту сврху је коришћена **ICP-OES** метода за одређивање концентрације Pb. Трајност $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ho-PbO}_2$ електроде је такође доказана њеном употребом у процесу АО у току 30 дана. Благи пад ефикасности са 96,8% првог дана на 95,8% последњег дана испитивања је указао на задовољавајућу трајност ове електроде за процесе електрохемијске деградације.

5. Референце

- [1] Lushchak VI, Matviishyn TM, Husak VV, Storey JM, Storey KB. *EXCLI J.* 2018;17:1101-1136. <https://doi.org/10.17179/excli2018-1710>
- [2] Hassaan MM, El Nemr A. *Egypt J Aquat Res.* 2020;46(3):207-220. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>
- [3] Syafrudin M, Kristanti RA, Yuniarto A, Hadibarata T, Rhee J, Al-onazi WA, Algarni TS, Almarri AH, Al-Mohaimeed AM. *Int J Environ Res Public Health.* 2021;18(2):468. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>
- [4] Mosalaei Rad S, Ray AK, Barghi S. *Clean Technol.* 2022;4(4):1088-1102. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4040066>
- [5] Abubakar Y, Tijjani H, Egbuna C, Adetunji CO, Kala S, Kryeziu T, Ifemeje JC, Patrick-Iwuanyanwu KC. *Natural remedies for pest, disease and weed control.* Elsevier; 2020. p. 29-42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>
- [6] Theeranat Suwanaruang. B P International, 2024 <https://doi.org/10.9734/bpi/mono/978-81-969435-6-1>
- [7] Md Faruque Ahmad, Fakhruddin Ali Ahmad, Abdulrahman A. Alsayegh, Md. Zeyauallah, Abdullah M. AlShahrani, Khursheed Muzammil, Abdullah Ali Saati, Shadma Wahab, Ehab Y. Elbendary, Nahla Kambal, Mohamed H. Abdelrahman, Sohail Hussain. *Heliyon*, 2024; 10(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128>
- [8] Mahmood I, Imadi SR, Shazadi K, Gul A, Hakeem KR. *Plant, Soil and Microbes: Volume 1: Implications in Crop Science.* Cham: Springer; 2016. p. 253–269. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27455-3_13
- [9] Muyesaier Tudi, Ruan HD, Wang L, Lyu J, Sadler R, Connell D, Chu C, Phung DT. *Int J Environ Res Public Health.* 2021;18(3):1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>
- [10] Muyesaier T, Li H, Li H, Wang L, Lyu J, Yang L, Sadler R, Connell D, Phung DT, Chu C. *Toxics.* 2022;10(6):335. <https://doi.org/10.3390/toxics10060335>
- [11] Scheel GL, Tarley CR. *J Mol Liq.* 2020;297:111897. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111897>
- [12] Kaur R, Mavi GK, Raghav S. *Int J Curr Microbiol Appl Sci.* 2019;8(3):1889–1897. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.803.224>
- [13] Kim KH, Kabir E, Jahan SA. *Sci Total Environ.* 2017;575:525–535. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
- [14] Ali S, Ullah MI, Sajjad A, Shakeel Q, Hussain A. *Sustainable Agriculture Reviews*, vol. 48. Springer; 2021. p. 311–336. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54719-6_8
- [15] Srivastava AK, Kesavachandran C. *Health effects of pesticides.* 1st ed. London: CRC Press; 2019. 182 p. <https://doi.org/10.1201/9780429058219>
- [16] Damalas CA, Eleftherohorinos IG. *Int J Environ Res Public Health.* 2011;8(5):1402-1419. <https://doi.org/10.3390/ijerph8051402>
- [17] Shekhar C, Khosya R, Thakur K, Mahajan D, Kumar R, Kumar S, Sharma AK. *Toxicol Rep.* 2024;13:101840. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.101840>
- [18] Regulation396/2005ENEURLex.Availableonline: <https://eurlex.europa.eu/eli/reg/2005/396/oj>

- [19] Volker Mohaupt, Jeanette Völker, Rolf Altenburger, Sebastian Birk, Ingo Kirst, Dana Kühnel, Eberhard Küster, Silvie Semerádová, Gašper Šubelj, Caroline Whalley. European Topic Centre on Inland, Coastal and Marine waters (ETC/ICM), 2020
- [20] Suwanarung T. B P International, 2024. <https://doi.org/10.9734/bpi/mono/978-81-969435-6-1>
- [21] Houceine B, Erami M, Salghi R, Gözmen B, Messali M. *J Mater Environ Sci*. 2014;5(5):1565.
- [22] Arya S, Kumar R, Prakash O. Impact of carbendazim on our ecological system and its management strategies. *Hazardous Chemicals: Overview, Toxicological Profile, Challenges, and Future Perspectives*. 1st ed. 2025. p. 29–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95235-4.00008-6>
- [23] Merel S, Benzing S, Gleiser C, Di Napoli-Davis G, Zwiener C. *Environ Pollut*. 2018;239:512-521. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040>
- [24] Singh S, Singh N, Kumar V, Datta S, Wani AB, Singh D, Karan S, Singh J. *Environ Chem Lett*. 2016;14:317–329. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0566-2>
- [25] Zhou T, Guo T, Wang Y, Wang A, Zhang M. *Chemosphere*. 2023;314:137723. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137723>
- [26] Liu L, Suryoprabowo S, Zheng Q, Song S, Kuang H. *Food Agric Immunol*. 2017;28(5):767–778. <https://doi.org/10.1080/09540105.2017.1312294>
- [27] Lalín-Pousa V, Conde-Cid M, Díaz-Raviña M, Arias-Estévez M, Fernández-Calviño D. *Environ Res*. 2025;268:120835. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.120835>
- [28] Sánchez-Bayo F, Goka K, Hayasaka D. *Front Environ Sci*. 2016;4:71. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00071>
- [29] Zuščíková L, Bažány D, Greifová H, Knížatová N, Kováčik A, Lukáč N, Jambor T. *Toxics*. 2023;11(7):598. <https://doi.org/10.3390/toxics11070598>
- [30] Phogat A, Singh J, Kumar V, Malik V. *Environ Chem Lett*. 2022;20(2):1453-1478. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01353-1>
- [31] Wallace D. *Encyclopedia of Toxicology*. 4th ed. Amsterdam: Elsevier; 2023. p. V1-53-V1-59. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00267-0>
- [32] Mutshekwa T, Mugwedi L, Moyo B, Madala NE, Wasserman RJ, Dondofema F, Dalu T. *Chem Ecol*. 2023;39(4):393–403. <https://doi.org/10.1080/02757540.2023.2199015>
- [33] OECD. *OECD Studies on Water*. OECD Publishing; 2017. <https://dx.doi.org/10.1787/9789264269064-en>
- [34] Saleh I, Zouari N, Al-Ghouti MA. *Environ Technol Innov*. 2020;19:101026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>
- [35] Saravanan A, Senthil Kumar P, Jeevanantham S, Karishma S, Tajsabreen B, Yaashikaa PR, Reshma B. *Chemosphere*. 2021;280:130595. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>
- [36] Kılıç Z. *Int J Hydrol*. 2020;4(5):239–241. <https://doi.org/10.15406/ijh.2020.04.00250>
- [37] <https://snr.unl.edu/data/water/groundwater/realtime/waterdistribution.aspx>
- [38] Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C. *Water*. 2020;12(1):102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- [39] Fida M, Li P, Wang Y, Alam SMK, Nsabimana A. *Exposure Health*. 2022;15(3):619–639. <https://doi.org/10.1007/s12403-022-00512-1>
- [40] Mojiri A, Bashir MJK. *Water*. 2022;14(3):448. <https://doi.org/10.3390/w14030448>

- [41] Nishat A, Yusuf M, Qadir A, Ezaier Y, Vambol V, Khan M, Ben Moussa S B, Kamyab H, Sehgal S S, Prakash C, Yang H, Ibrahim H, Eldin E T. Alexandria Engineering Journal. 2023;76:505-516.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.06.054>
- [42] Brillas E. Journal of Cleaner Production. 2021;290:125841.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125841>
- [43] Rashid R, Shafiq I, Akhter P, Iqbal MJ, Hussain M. Environmental Science and Pollution Research. 2021;28(8):9050-9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- [44] Wang K, Xing X, Liu W, Jiang Y, Li H, Lu Y, Chen H, Ren H. J Environ Chem Eng. 2023 Apr;11(2):109513. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109513>
- [45] Jović M, Manojlović D, Stanković D, Dojčinović B, Obradović B, Gašić U, Roglić G. J Hazard Mater. 2013;260:1092–1099. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.073>
- [46] Vlahović F, Ognjanović M, Djurdjić S, Kukuruzar A, Antić B, Dojčinović B, Stanković D. Appl Catal B Environ. 2023;334:122819. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122819>
- [47] Bian X, Xia Y, Zhan T, Wang L, Zhou W, Dai Q, Chen J. Chemosphere. 2019;233:762–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.226>
- [48] Chen J, Xia Y, Dai Q. Electrochim Acta. 2015;165:277–87. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.029>
- [49] Dai Q, Xia Y, Sun C, Weng M, Chen J, Wang J, Chen J. Chem Eng J. 2014;245:359–66. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.036>
- [50] Deng Y, Zhao R. Curr Pollut Rep. 2015;1(3):167–76. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- [51] Dewil R, Mantzavinos D, Poulios I, Rodrigo MA. J Environ Manage. 2017;195:93–9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- [52] Dagneu M, Xue Q, Zhang J, Wang Z, Zhou A, Li M, Zhao C. 2025 <https://doi.org/10.3390/su17104710>
- [53] Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP. Appl Catal B Environ. 2017;202:217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- [54] Zhang Q, Yu G, Hong R, Yu C. Desalination. 2025;601:118576. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.118576>
- [55] Li Y, Sui X, Geng S, Wang H, Duan X. B. Environ Technol. 2025;46:3047–64. <https://doi.org/10.1080/09593330.2025.2451783>
- [56] Liu W, Wu Y, Yi G, Guo X, Yin Y, Xu B, Zhang J, Sun L, Zeng H, Xing B, Zhang Y. J Mol Struct. 2024;1319:139453. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139453>
- [57] Zhu Y, Chen MT, Feng Y, Ai Q, Liu Y, Yan Y, Li Q, Lou J. Small Struct. 2025;6:2400389. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202400389>
- [58] Fu R, Zhang P-S, Jiang Y-X, Sun L, Sun X-H. Chemosphere. 2023 Jan;311(Pt 1):136993. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136993>
- [59] Mirshafiee A, Nourollahi M, Shahriary A. Sci Rep. 2024 Jan;14(1):1760. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52201-5>
- [60] Hu Z, Cai J, Song G, Tian Y, Zhou M. Curr Opin Electrochem. 2021 Apr;26:100659. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100659>
- [61] Dominguez CM, Oturan N, Romero A, Santos A, Oturan MA. Environ Sci Pollut Res Int. 2018 Dec;25(35):34985–94. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1425-4>

- [62] Hama Aziz KH, Mustafa FS, Karima MAH, Hama S. *Mater Adv.* 2025;6:3433-54 <https://doi.org/10.1039/d4ma01122h>
- [63] Jović M, Stanković D, Manojlović D, Anđelković I, Milić A, Dojčinović B, Roglić G. *Int J Electrochem Sci.* 2013;8:16. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14011-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14011-9)
- [64] Bouya H, Errami M, Chakir A, Hammouti B. *Chem Sci Rev Lett.* 2014;3:151–158
- [65] Popov N, Ristić M, Bošković M, Perović M, Musić S, Stanković D, Krehula S. *J Phys Chem Solids.* 2022;161:110372. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110372>
- [66] Stanković DM, Kukuruzar A, Savić S, Ognjanović M, Janković-Častvan IM, Roglić G, Antić B, Manojlović D, Dojčinović B. *Mater Chem Phys.* 2021;273:125154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125154>
- [67] Zhang Z, Yi G, Li P, Wang X, Wang X, Zhang C, Zhang Y. *J Water Process Eng.* 2021 Aug;42:102173. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102173>
- [68] Ni Y, Yue W, Liu F, Bi W, Sun Z, Wu Y. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2023 Jun 5;666:131318. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131318>
- [69] Kong J, Shi S, Kong L, Zhu X, Ni J. *Electrochim Acta.* 2007 Dec 31;53(4):2048–54. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.003>
- [70] Raupach M, Tonner R. *J Chem Phys.* 2015;142:194105. <https://doi.org/10.1063/1.4919943>
- [71] Mitoraj M, Michalak A. *J Mol Model.* 2008;14:681–687 <https://doi.org/10.1007/s00894-008-0276-1>
- [72] Balachandran U, Eror NG. *J Solid State Chem.* 1982;42:276–82. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)
- [73] Murugananthan M, Yoshihara S, Rakuma T, Shirakashi T. *J Hazard Mater.* 2008 Jun 15;154(1–3):213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.011>
- [74] Chen X, Chen G, Gao F, Yue PL. *Environ Sci Technol.* 2003 Nov 1;37(21):5021–6. <https://doi.org/10.1021/es026443f>
- [75] Roshani M, Nematollahi D, Ansari A, Adib K, Masoudi-Khoram M. *Chemosphere.* 2024 Jan;346:140597. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140597>
- [76] Zhang C, Gao C, Yang S, He X, Chen Y, Qin X, Tang Y. *Chemosphere.* 2023 Jun;327:138518. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138518>
- [77] Jiang Y, Fu H, Liang Z, Zhang Q, Du Y. *Chem Soc Rev.* 2024;53(2):714–763. <https://doi.org/10.1039/d3cs00708a>
- [78] Zhou Y, Li Z, Hao C, Zhang Y, Chai S, Han G, Xu H, Lu J, Dang Y, Sun X, Fu Y. *Electrochim Acta.* 2020 Feb 10;333:135535. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135535>
- [79] Dai Q, Xia Y, Chen J. *Electrochim Acta.* 2016 Jan 10;188:871–881. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.120>
- [80] Wang X, Tang Y, Lee JM, Fu G. *Chem Catalysis.* 2022 May 19;2(5):967–1008. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.02.007>
- [81] Li C, Wang P, He M, Yuan X, Fang Z, Li Z. *Coord Chem Rev.* 2023;489:215204. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215204>
- [82] Shen W, Da P, Guo L, Xi P, Yan CH. *Acc Mater Res.* 2024;5:712–725. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.4c00061>
- [83] Kabir MH, Hossain MZ, Jalil MA, Ghosh S, Hossain MM, Ali MA, Khandaker MU, Jana D, Rahman MM, Hossain MK, Chowdhury J, Kazi M, Uddin MM. *Opt Mater.* 2024 Jan;147:114724. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114724>

- [84] Yavuz A, Aydin D, Disli B, Ozturk T, Gul B, Gubbuk IH, Ersoz M. *Environ Sci Pollut Res*. 2024;31:44828–44847. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34140-w>
- [85] Aslam A, Alomayrah N, Khan MN, Sohail M, Din MI, Warsi MF, Anwar M. *Desalin Water Treat*. 2024;320:100813. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100813>
- [86] Kokulnathan T, Wang TJ, Ahmed F, Alshahrani T, Arshi N. *Inorg Chem*. 2024;63:3019–27. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03804>
- [87] Fathi Z, Jahani S, Foroughi MM. *Monatsh Chem*. 2021;152:757–766. <https://doi.org/10.1007/s00706-021-02794-8>
- [88] Li H, He M, Meng S, Wang P, Yang C, Yao J, Hu Z, Li Z. *Inorg Chem Front*. 2025;12:2805–2817. <https://doi.org/10.1039/D4QI03125C>
- [89] Tilehkan A, Arvand M. *Sci Rep*. 2024;14:20383. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-71412-4>
- [90] Zhao M, Yang M, Yang P, Su R, Xiao F, He P, Deng H, Zhang T, Jia B. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2023 Sep;30(43):97195–97208. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28819-9>
- [91] Xu X, Wang Y, Zeng W, Gong Y. *J Electrochem Soc*. 2011;158:J305. <https://doi.org/10.1149/1.3617886>
- [92] Wei L, Yang Y, Xia X, Fan R, Su T, Shi Y, Yu J, Li L, Jiang Y. *RSC Adv*. 2015;5:70512–70521. <https://doi.org/10.1039/C5RA15815J>
- [93] Liu Q, Liu Y, Li C, Li J, He H, Li Y, Li W. *J Mater Sci Mater Electron*. 2016;28:4004–4013. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6013-0>
- [94] Wan Y, Xie X, Zhou S, Li W, Ma J, Zhou Y, Song Y, Zhou J, Pan A. *ACS Appl Energy Mater*. 2025;8:3581–91. <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c03166>
- [95] Bibi I, Alrowaily AW, Alotaibi BM, Alyousef HA, Alotiby MF, Dahshan A, Ahmad K, Saleem M. *Appl Organomet Chem*. 2025;39:e7850. <https://doi.org/10.1002/aoc.7850>
- [96] Narsimulu D, Rao BN, Nagaraju G, Yu JS, Satyanarayana N. *J Solid State Electrochem*. 2020;24:225–236. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04484-2>
- [97] Lebig-Elhadi H, Frontistis Z, Ait-Amar H, Amrani S, Mantzavinos D. *Process Saf Environ Prot*. 2018 May;116:535–541. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.021>
- [98] Najafinejad MS, Chianese S, Fenti A, Iovino P, Musmarra D. *Molecules*. 2023 May 20;28(10):4208. <https://doi.org/10.3390/molecules28104208>
- [99] Wang X, Wang J, Jiang W, Chen C, Wei J, Yu B, Chen B, Xu R, Yang L. *Fuel*. 2023;338:127344. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127344>
- [100] Yang H, Liang J, Zhang L, Liang Z. *Int J Electrochem Sci*. 2016;11:1121–1134. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15910-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15910-4)
- [101] Man S, Luo D, Sun Q, Yang H, Bao H, Xu K, Zeng X, He M, Yin Z, Wang L, Zhang J. *J Hazard Mater*. 2022;430:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128440>
- [102] Lyu J, Han H, Wu Q, Ma H, Ma C, Dong X, Fu Y. *J Solid State Electrochem*. 2019;23:847–859. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04170-9>
- [103] Sun L, Zhou L, Yang C, Yuan Y. *Int J Hydrog Energy*. 2017;42:15140–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.257>
- [104] Hamza M, Abdelhedi R, Brillas E, Sirés I. *J Electroanal Chem*. 2009;627:41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.017>
- [105] Suen NT, Hung SF, Quan Q, Zhang N, Xu YJ, Chen HM. *Chem Soc Rev*. 2017;46(2):337–365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>
- [106] Han N, Zhang W, Guo W, Pan H, Jiang B, Xing L, Tian H, Wang G, Zhang X, Fransær J. *Nano-Micro Lett*. 2023 Jul 29;15(1):185. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01152-z>

- [107] Vazhayil A, Vazhayal L, Thomas J, Ashok SC, Thomas N. *Appl Surf Sci Adv.* 2021;6:100184. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100184>
- [108] Bib Khan J, Liang YC. *Chem Rec.* 2024 Oct 26;24(12):e202400151. <https://doi.org/10.1002/tcr.202400151>
- [109] Li J. *Nano-Micro Lett.* 2022 Apr 28;14(1):112. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00857-x>
- [110] Munawar T, Bashir A, Nisa MU, Alshgari RA, Mukhtar F, Mohammad S, Ashiq MN, Ehsan MF, Iqbal F, Allakhverdiev SI. *Int J Hydrogen Energy.* 2025 Jun 12;137:1097-1106. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.019>
- [111] Bo X, Zan L, Jia R, Dastafkan K, Zhao C. *Curr Opin Electrochem.* 2022;34:100987. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.100987>
- [112] Srinivasan S, Yuvakkumar R, Ravi G, Al-sehemi A, Velauthapillai D. *Nanoscale Adv.* 2022;4(16):2501-2508 <https://doi.org/10.1039/D2NA00022A>
- [113] Dong A, Li Z, Ma Y, Liao W, Zhao F, Zhang X, Gao H. *Nanomaterials.* 2025;15(11):1106. <https://doi.org/10.3390/nano15141106>
- [114] Chen TW, Ganesan A, Chen SM, Kalimuthu P, Mariyappan V, Gajendran P, Ramachandran R. *Materials.* 2022;15(2):458. <https://doi.org/10.3390/ma15020458>
- [115] He M, Wang P, Yao J, Li Y, Meng S, Li Z. *J Rare Earths.* 2025 Jun;43(6):1091-1099. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.10.008>
- [116] Đurovič M, Hnát J, Bouzek K. *J Power Sources.* 2021 May 1;493:229708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>
- [117] Ali AH. *Ann Adv Chem.* 2022 Jun 20;6(1):010–20. <https://doi.org/10.29328/journal.aac.1001026>
- [118] Ganjiwale S. *Int J Pharm Sci.* 2024. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10581387>
- [119] Ahmed F. Dhaka: University of Asia Pacific, Department of Pharmacy; 2021. 35 str.
- [120] Boss CB, Fredeen KJ. 3rd ed. PerkinElmer Life and Analytical Sciences; 2004.
- [121] Velimirović D. Optimizacija, validacija i primjena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima [doktorska disertacija]. Niš: Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet; 2013.
- [122] Mutalib MA, Rahman MA, Othman MHD, Ismail AF, Jaafar J. *Membrane Characterization.* 1st ed. Amsterdam: Elsevier; 2017. p. 161–79.[123] <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2>
- [123] Mishra RK, Zachariah AK, Thomas S. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization.* 1st ed. Amsterdam: Elsevier; 2017. p. 383–405. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2>
- [124] <https://www.rjl-microanalytic.de/en/analysenservice-mit-iso-17025-akkreditierung/sem-edx-analytik-von-strukturen-und-werkstoffen/>
- [125] Bunaciu AA, Udriștioiu EG, Aboul-Enein HY. *Crit Rev Anal Chem.* 2015;45(4):289-299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- [126] Chauhan C. *J Anal Bioanal Tech.* 2014 Oct;5(5):212. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>
- [127] Sharma JK, Akhtar MS, Ameen S, Srivastava P, Singh G. *J Alloys Compd.* 2015 May 25;632:321-325. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.172>
- [128] Bhatia A, Chopra S, Nagpal K, Deb PK, Tekade M, Tekade RK. Vol. II. *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research.* Amsterdam: Elsevier; 2018. p. 31–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814421-3.00002-6>

- [129] Kudelski A. *Talanta*. 2008 Jun 30;76(1):1-8. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.02.042>
- [130] Pandey DK, Kagdada H, Sanchora P, Singh DK. *Modern Techniques of Spectroscopy*; 2021. p. 145-184. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6084-6_6
- [131] Aziz M, Ismail AF. *Membrane Characterization*. 2017. p. 81–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X>
- [132] Krishna DNG, Philip J. *Appl Surf Sci Adv*. 2022;12:100332. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>
- [133] Adekoya OC, Adekoya GJ, Sadiku ER, Hamam Y, Ray SS. *Pharmaceutics*. 2022;14(9):1972. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14091972>
- [134] Butera V. *Phys Chem Chem Phys*. 2024;26(10):7950–7970. <https://doi.org/10.1039/D4CP00266K>
- [135] Hasnip P, Refson K, Probert M, Yates JR, Clark S, Pickard CJ. *Philos Trans A*. 2014;372(2011):20130270. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0270>
- [136] Klimeš J, Bowler DR, Michaelides A. *Phys Rev B*. 2011 May 25;83(19):195131. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195131>
- [137] Aouadi SM, Gao H, Martini A, Scharf TW, Muratore C. *Surf Coat Technol*. 2014;257:266–277. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.064>
- [138] Duan X, Ma F, Yuan Z, Chang L, Jin X. *J Electroanal Chem*. 2012;677–680:90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.012>
- [139] Parr RG, Yang W. Oxford: Oxford University Press; 1994.
- [140] Koch W, Holthausen MC. Hoboken (NJ, USA): Wiley; 2015. <https://doi.org/10.1002/3527600043.ch1>
- [141] te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T. *J Comput Chem*. 2001;22:931–967. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
- [142] te Velde G, Baerends EJ. *Phys Rev B*. 1991;44:7888–7903. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7888>
- [143] Philipsen HT, te Velde G, Baerends EJ, Berger JA, de Boeij PL, Franchini M, Groeneveld JA, Kadantsev ES, Klooster R, Kootstra F, et al. Amsterdam, The Netherlands: Vrije Universiteit; 2024.
- [144] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*. 1996;77:3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [145] Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, Zhou X, Burke K. *Phys Rev Lett*. 2008;100:136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [146] Kadantsev ES, Klooster R, de Boeij PL, Ziegler T. *Mol Phys*. 2007;105:2583–2596. <https://doi.org/10.1080/00268970701598063>
- [147] Milikić J, Balčiūnaitė A, Sukackienė Z, Mladenović D, Santos DMF, Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L, Šljukić B. *Materials*. 2020;14:92. <https://doi.org/10.3390/ma14010092>
- [148] Cuyacot BJR, Novotný J, Berger RJF, Komorovsky S, Marek R. *Chem Eur J*. 2022;28:e202200277. <https://doi.org/10.1002/chem.202200277>
- [149] Raupach M, Tonner R. *J Chem Phys*. 2015;142:194105. <https://doi.org/10.1063/1.4919943>
- [150] Mitoraj MP, Michalak A, Ziegler T. *J Chem Theory Comput*. 2009;5:962–975. <https://doi.org/10.1021/ct800503d>
- [151] Mitoraj M, Michalak A. *J Mol Model*. 2008;14:681–687. <https://doi.org/10.1007/s00894-008-0276-1>

- [152] Costantini I, Lottici PP, Bersani D, Pontiroli D, Casoli A, Castro K, Madariaga JM. *J Raman Spectrosc.* 2020;51:680–692. <https://doi.org/10.1002/jrs.5817>.
- [153] Jovanović T, Milikić J, Cvjetičanin N, Stojadinović S, Šljukić B. *Electroanalysis.* 2020;32:1867–1874. <https://doi.org/10.1002/elan.202060015>.
- [154] Thamaphat K, Limsuwan P, Ngotawornchai B, Kasetsart J (*Nat Sci*). 2008;42:357–361.
- [155] Savić BG, Stanković DM, Živković SM, Ognjanović MR, Tasić GS, Mihajlović IJ, Brdarić TP. *Appl Surf Sci.* 2020;529:147120. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147120>.
- [156] Chen Z, Yu Q, Liao DH, Guo ZC, Wu J. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)*. 2013;23:1382–1389. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62607-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62607-2).
- [157] Comisso N, Armelao L, Cattarin S, Fasolin S, Mattarozzi L, Musiani M, Rancan M, Vázquez-Gómez L, Verlato E. *J Electroanal Chem.* 2021;880:114844. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114844>.
- [158] Shamsi F, Rezaei M. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2023;670:131608. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131608>.
- [159] Dan Y, Lu H, Liu X, Lin H, Zhao J. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36:1949–1954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.046>.
- [160] Zhang Y, He P, Jia L, Li C, Liu H, Wang S, Zhou S, Dong F. *J Colloid Interface Sci.* 2019;533:750–761. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.003>.
- [161] Gržeta B, Tkalec E, Goebbert C, Takeda M, Takahashi M, Nomura K, Jakšić M. *J Phys Chem Solids.* 2002;63:765–772. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00226-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00226-8).
- [162] Akgul FA, Gumus C, Er AO, Farha AH, Akgul G, Ufuktepe Y, Liu Z. *J Alloys Compd.* 2013;579:50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.057>.
- [163] Tigau N, Ciupina V, Prodan G, Rusu GI, Vasile E. *J Cryst Growth.* 2004;269:392–400. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.052>.
- [164] Ghosh P, Kundu S, Kar A, Ramanujachary KV, Lofland S, Patra A. *J Phys D Appl Phys.* 2010;43:405401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/40/405401>.
- [165] Nguyen TD, Mrabet D, Do TO. *J Phys Chem C.* 2008;112:15226–15235. <https://doi.org/10.1021/jp804030m>.
- [166] Molla MA, Yanagi G, Furukawa M, Tateishi I, Katsumata H, Kaneco S. *J Compos Sci.* 2021;5(5):117. <https://doi.org/10.3390/jcs5050117>.
- [167] Yang H, Zhou Y, Chen K, Yu X, Sun F, Wang M, Cheng Z, Zhang J, Niu QJ. *J Solid State Chem.* 2021;301:122277. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122277>.
- [168] Nenadović SS, Kljajević LM, Ivanović MM, Mirković MM, Radmilović N, Rakočević LZ, Nenadović MT. *Gels.* 2021;7(4):195. <https://doi.org/10.3390/gels7040195>.
- [169] Scanlon DO, Kehoe AB, Watson GW, Jones MO, David WIF, Payne DJ, Egdel RG, Edwards PP, Walsh A. *Phys Rev Lett.* 2011;107:246402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.246402>.
- [170] Payne DJ, Paolicelli G, Offi F, Panaccione G, Lacovig P, Beamson G, Fondacaro A, Monaco G, Vanko G, Egdel RG. *J Electron Spectrosc Relat Phenom.* 2009;169:26–34. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.10.002>.
- [171] Kapałka A, Fóti G, Comninellis C. *Electrochem Commun.* 2008;10:607–10. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.003>.
- [172] Lai Y, Li Y, Jiang L, Xu W, Lv X, Li J, Liu Y. *J Electroanal Chem.* 2012;671:16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.011>.
- [173] Mladenović D, Daş E, Santos DMF, Bayrakçeken Yurtcan A, Šljukić B. *Materials (Basel)*. 2023;16:3388. <https://doi.org/10.3390/ma16093388>.

- [174] Mladenović D, Daş E, Santos DMF, Yurtcan AB, Miljanić Š, Šljukić B. *J Alloys Compd.* 2022;905:164156. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164156>.
- [175] Milikić J, Vasić M, Amaral L, Cvjetičanin N, Jugović D, Hercigonja R, Šljukić B. *Int J Hydrogen Energy.* 2018;43:18977–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.063>.
- [176] Omari E, Omari M. *Int J Hydrogen Energy.* 2019;44:28769–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.088>.
- [177] Milikić J, Fuentes RO, Tasca JE, Santos DMF, Šljukić B, Figueiredo FML. *Batteries.* 2022;8:100. <https://doi.org/10.3390/batteries8080100>.
- [178] Lü X, Hao P, Xie G, Duan J, Gao L, Liu B. *Sensors.* 2019;19:915. <https://doi.org/10.3390/s19040915>.
- [179] Abdusalyamova MN, Makhmudov FA, Shairmardanov EN, Kovalev ID, Fursikov PV, Khodos II, Shulga YM. *J Alloys Compd.* 2014 Jul 15;601:31–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.123>
- [180] Mo H, Chen Y, Tang Y, Li T, Zhuang S, Wang L, Yang XJ, Wan P. *J Solid State Electrochem.* 2019 May;23(1):1–9. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04250-4>
- [181] Hossain MD, Mustafa CM, Islam MM. *J Electrochem Sci Technol.* 2017;8:197–205. <https://doi.org/10.33961/JECS.2017.8.3.197>.
- [182] Manjunatha S, Sunilkumar A, Ravikiran YT, Machappa T. *J Mater Sci Mater Electron.* 2019;30:10332–10341. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01371-4>
- [183] Liu S, Yue H, Ho SL, Kim S, Park JA, Tegafaw T, Ahmad MY, Kim S, Al Saidi AKA, Zhao D, Liu Y, Nam SW, Chae KS, Chang Y, Lee GH. *Nanomaterials.* 2022 Sep;12(9):1588. <https://doi.org/10.3390/nano12101588>.
- [184] Tang C, Liu Z, Cui D, Yu L, Xue J, Yin X. *Electrochim Acta.* 2021;399:139398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139398>.
- [185] Lović JD, Eraković Pantović S, Rakočević LZ, Ignjatović NL, Dimitrijević SB, Nikolić ND. *Processes.* 2023;11(1):120. <https://doi.org/10.3390/pr11010120>.
- [186] Surya Reddy D, Rajagopal Reddy V, Janardhanam V, Choi CJ. *Vacuum.* 2025;231:113780. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2025.113780>.
- [187] Milikić, J.; Stojanović, S.; Damjanović-Vasilić, L.; Vasilić, R.; Šljukić, B. *Synth. Met.* 2023, 292, 117231. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117231>
- [188] Milikić, J.; Stojanović, S.; Damjanović-Vasilić, L.; Vasilić, R.; Rakočević, L.; Lazarević, S.; Šljukić, B. *J. Electroanal. Chem.* 2023, 944, 117668. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117668>
- [189] Bashir, A.; Inayat, A.; Bashir, R.; Jamil, S.; Abbas, S.M.; Sultan, M.; Iqbal, A.; Akhter, Z. *New J. Chem.* 2023, 47, 3560–3571. <https://doi.org/10.1039/D2NJ05999A>
- [190] Temgoua RCT, Bussy U, Alvarez-Dorta D, Galland N, Hémez J, Thobie-Gautier C, Tonlé IK, Boujtita M. *Talanta.* 2021;221:121448. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121448>
- [191] Duan X, Ma F, Yuan Z, Chang L, Jin X. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2013;44:95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.08.009>
- [192] Zhong C, Wei K, Han W, Wang L, Sun X, Li J. *J Electroanal Chem.* 2013;705:68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.07.027>
- [193] Yao Y, Li M, Yang Y, Cui L, Guo L. *Chemosphere.* 2019;216:812–822. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.191>
- [194] Yang Y, Xia Y, Wei F, Zhang L, Yao Y. *J Chem Technol Biotechnol.* 2020;95:2120–2128. <https://doi.org/10.1002/jctb.6397>
- [195] Yao Y, Teng G, Yang Y, Huang C, Liu B, Guo L. *Sep Purif Technol.* 2019;211:456–466.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.021>

[196] Li S, Li Y, Zeng X, Wang W, Shi R, Ma L. RSC Adv. 2015;5:68700–68713.

<https://doi.org/10.1039/C5RA09376G>

[197] Cao Y, Tan H, Shi T, Tang T, Li J. J Chem Technol Biotechnol. 2008;83:546–552.

<https://doi.org/10.1002/jctb.1831>

[198] Dolatabadi M, Hajebrahimi Z, Malekahmadi R, Ahmadzadeh S. J Environ Health Sustain Dev. 2022;7:1561–1570. <https://doi.org/10.18502/jehsd.v7i1.8966>

[199] Domínguez JR, González T, Correia S. J Environ Manag. 2021;298:113538.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113538>

[200] Nunes de Moraes AM, Medeiros Araújo D, Barbosa Segundo ID, Vieira dos Santos E, Leal de Castro SS, Martínez-Huitle CA, Fernandes Alves JJ. Appl Sci. 2023;13:10963.

<https://doi.org/10.3390/app131910963>

Биографија

Кандидаткиња Милица М. Калуђеровић рођена је 09. јула 1997. године у Котору, Црна Гора. Завршила је Основну школу „Друга основна школа“ у Будви као носилац дипломе ЛУЧА. Са одличним успехом је завршила средњу школу ЈУСМШ „Данило Киш“ (гимназија-општи смер) у Будви као носилац дипломе ЛУЧА II. Своје академско образовање је наставила 2016. године на Универзитету у Београду-Хемијски факултет где је 2020. године дипломирала на смеру Хемија са просечном оценом 9,26 (девет и 26/100). Наредне године завршила је мастер студије на истом факултету, смер Хемија, са просечном оценом 9,50 (девет и 50/100). Одбранила је мастер рад и завршни рад са оценом 10 (десет). Завршни рад на тему „Макроелементи у надбубрежном ткиву“ је одбранила на Катедри за аналитичку хемију под менторством проф. др Драган Манојловић. Мастер рад носио је наслов „Есенцијални и токсични метали у крви трдунице“ који је одбранила 2021. године. Од 2021. године уписује докторске студије на смеру Хемија под менторством проф. др Далибор Станковић. Експериментални део докторске дисертације ради у лабораторији за аналитичку хемију и течну хроматографију (HPLC) на Катедри за аналитичку хемију. За то време обучена је за рад на HPLC уређају компаније „Thermo Fisher“. У току основних, мастер и докторских студија стекла је искуство у лабораторијама за органску, неорганску, примењену и аналитичку хемију. За време израде завршног и мастер рада као и у току докторских студија научени су теоријски принципи инструменталних техника ICP/MS, ICP/OES и HPLC као и управљање инструментима под надзором асистената. У периоду од јуна до октобра 2021. године волонтирала је у Градском заводу за јавно здравље у Београду. За то време обучена је за припрему узорака и рад на HPLC уређајима компаније „Agilent“ за методе које се изводе у оквиру лабораторије за испитивање козметичких производа и течну хроматографију. Почев од октобра 2021. године до данас запослена је у Градском заводу за јавно здравље Београд на позицији здравствени сарадник-аналитичар у оквиру лабораторије за испитивање козметичких производа и течну хроматографију. Кандидат Милица М. Калуђеровић је аутор два научна рада публикована у истакнутим међународним часописима као и коаутор два научна рада публикована у врхунском међународном часопису.

Библиографија

Као резултат ове дисертације проистекла су два научна рада, публикована у истакнутим међународним часописима (M22)

M22 – Рад у истакнутом међународном часопису

Kaludjerović M, Savić S, Bajuk-Bogdanović D, Jovanović AZ, Rakočević L, Vlahović F, Milikić J, Stanković D. Samarium-Doped PbO₂ Electrocatalysts for Environmental and Energy Applications: Theoretical Insight into the Mechanisms of Action Underlying Their Carbendazim Degradation and OER Properties. Processes. 2025;13(5):1459. <https://doi.org/10.3390/pr13051459>

Kaludjerović M, Savić S, Bajuk-Bogdanović D, Jovanović A, Rakočević L, Roglić G, Milikić J, Stanković D. Holmium Metal Nanoparticle PbO₂ Anode Formed by Electrodeposition for Efficient Removal of Insecticide Acetamiprid and Improved Oxygen Evolution Reaction. Micromachines. 2025;16(8):960. <https://doi.org/10.3390/mi16080960>

За време докторских студија објављена су два научна рада у врхунском међународном часопису (M21)

M21 – Рад у врхунском међународном часопису

Udovicki B, Tomic N, Brkic D, Sredojevic A, **Kaludjerovic M**, Spirovic-Trifunovic B, Smigic N, Djekic I. Cumulative risk assessment of dietary exposure of the adult population in Serbia to pesticides that have chronic effects on the thyroid gland through fresh fruits and vegetables. Food Chem Toxicol. 2024;186:114541. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2024.114541>

Udovicki B, Tomic N, Radusin K, **Kaludjerovic M**, Spirovic-Trifunovic B, Smigic N, Djekic I. Cumulative dietary risk assessment of pesticide residues concerning craniofacial alterations in Serbia through fruits and vegetable intake. Food Chem Toxicol. 2025;204:115618. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2025.115618>

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милица Калуђеровић

Број индекса ДХ10/2021

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација и примена олово-диоксидних анода допованих наночестицама ретких земаља за електрохемијску деградацију пестицида и еволуцију кисеоника

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

У Београду,

Потпис аутора

Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Милица Калуђеровић

Број индекса: ДХ10/2021

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Синтеза, карактеризација и примена олово-диоксидних анода допованих наночестицама ретких земаља за електрохемијску деградацију пестицида и еволуцију кисеоника

Ментори: др Далибор Станковић, др Јадранка Миличић

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

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

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

У Београду,

Потпис аутора

Изјава о коришћењу

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

Синтеза, карактеризација и примена олово-диоксидних анода допованих наночестицама ретких земаља за електрохемијску деградацију пестицида и еволуцију кисеоника

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду,

Потпис аутора

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