



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



**Marija B. Vasić**

**OPTIMIZACIJA I FOTOKATALITIČKA  
PRIMENA NANOSTRUKTURNOG  $\text{TiO}_2$**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2017.



UNIVERZITET U NIŠU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



**Marija B. Vasić**

**OPTIMIZACIJA I FOTOKATALITIČKA  
PRIMENA NANOSTRUKTURNOG TiO<sub>2</sub>**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Tekst ove doktorske disertacije stavlja se na uvid javnosti, u skladu sa članom 30., stav 8. Zakona o visokom obrazovanju ("Sl. Glasnik RS", br. 76/2005, 100/2007 – autentično tumačenje, 97/2008, 44/2010, 93/2012, 89/2013 и 99/2014)

**NAPOMENA O AUTORSKIM PRAVIMA:**

Ovaj tekst smatra se rukopisom i samo se saopštava javnosti (član 7. Zakona o autorskim i srodnim pravima, "Sl. Glasnik RS", br. 104/2009, 99/2011 i 119/2012).

**Nijedan deo ove doktorske disertacije ne sme se koristiti ni u kakve svrhe, osim za upoznavanje sa njenim sadržajem pre odbrane disertacije.**

Niš, 2017.



UNIVERSITY OF NIŠ  
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



**Marija B. Vasić**

**OPTIMISATION AND PHOTOCATALYTIC  
APPLICATION OF NANOSTRUCTURED  
 $\text{TiO}_2$**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2017.

**MENTOR:**

**dr Aleksandra R. Zarubica,**

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

**ČLANOVI KOMISIJE:**

**dr Jovan Nedeljković**

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu

**dr Marjan Randelović**

docent Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

**dr Jelena Mitrović**

docent Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

**dr Tatjana Mihajilov-Krstev**

vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za biologiju i ekologiju, Univerziteta u Nišu

Datum odbrane:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број, <b>РБР:</b>	
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>	
Тип документације, <b>ТД:</b>	монографска
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	текстуални / графички
Врста рада, <b>ВР:</b>	докторска дисертација
Аутор, <b>АУ:</b>	Марија Б. Васић
Ментор, <b>МН:</b>	Александра Р. Зарубица
Наслов рада, <b>НР:</b>	Оптимизација и фотокаталитичка примена наноструктурног $TiO_2$
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	српски
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	српски/енглески
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Србија
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Србија
Година, <b>ГО:</b>	2017.
Издавач, <b>ИЗ:</b>	ауторски репринт
Место и адреса, <b>МА:</b>	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, <b>ФО:</b>	11 поглавља; 241 страна; 162 цитата; 9 табела; 72 слике
Научна област, <b>НО:</b>	Хемија
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	Допирање, Наноструктура, Оптимизација, Полимери, Танки филмови, Титан(IV)-оксид, Фотокатализа, Цирконијум(IV)-оксид
<b>УДК</b>	544.526.5 : [66.017 + 549.514.6]
Чува се, <b>ЧУ:</b>	Библиотека
Важна напомена, <b>ВН:</b>	Дисертација је део истраживања пројекта ОН 172061 МПНТР РС. Коришћене лабораторије: Лабораторије Департамента за хемију Природно-математичког факултета у Нишу, Департамента за хемију Природно-математичког факултета у Новом Саду, Департамента за биологију Природно-математичког факултета у Нишу, Лабораторијама Института за нуклеарне науке „Винча“, Лабораторији за Техничку хемију техничких наука у Берлину (Немачка) и Лабораторији за термијску анализу Факултета природних наука и инжињерства у Гриничу (Велика Британија).
Извод, <b>ИЗ:</b>	У овој докторској дисертацији извршена је хемијска синтеза катализатора на бази $TiO_2$ у облику танког филма и праха. Катализатори у облику танког филма синтетисани су EISA методом, техником урањања/израњања из раствора прекурсора, уз коришћење полимера тзв. структурно-диригујућих агенаса (Pluronic F127 и PSM02). Катализатори у облику праха синтетисани су модификованом сол-гел методом. Поред тога, извршена је модификација катализатора на бази $TiO_2$ у облику праха одабраним допантом ( $ZrO_2$ ). Током синтезе катализатора испитивани су утицаји различитих процесних параметара као што су: рН вредност средине, температура калцинације и друго. Поред тога, испитиван је низ кључних параметара код припреме $TiO_2$ у облику танког филма као и (гасна) атмосфера за активацију катализатора.

	<p>Извршена је комплетна физичко-хемијска карактеризација (фото)катализатора (анализа текстуралних, структурних, морфолошких, термичких и површинских својстава катализатора).</p> <p>Катализатори су тестирани у реакцијама фотокаталитичке деградације и/или деколоризације одабраних боја (метилен плаво и кристал виолет) и деградације и/или конверзије одабраног пестицида (2,4-дихлорофеноксисирћетна киселина).</p> <p>Испитивани су различити параметри процеса као што су: утицај иницијалне концентрације полутаната, број поновљених реакционих циклуса, количина/доза катализатора, таласна дужина зрачења, време реакције, рН вредност испитиваног раствора са циљем оптимизације процесних параметара.</p> <p>Поред тога, испитивано је и антимикуробно дејство синтетисаних материјала на бази <math>TiO_2</math> у облику танког филма и праха против одабраних бактеријских врста. Добијени резултати дискутовани су у циљу утврђивања оптималних процесних параметара одвијања реакција, а ради постизања повољнијег ефекта разградње/конверзије молекула полутаната.</p> <p>Физичко-хемијске карактеристике добијених каталитичких материјала су доведене у везу (корелисане) са испољеном фотокаталитичком ефикасношћу/активношћу.</p> <p>Оптимизација се односи на комплетни дизајн и синтезу (различитих) катализатора на бази <math>TiO_2</math>, потом физичко-хемијска својства катализатора и бројне процесне параметре фотокаталитичких процеса приликом примене хетерогених катализатора.</p>
Датум прихватања теме, ДП:	12.01.2015.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник:
	Члан:
	Члан:
	Члан:
	Члан, ментор:

Образац Q4.09.13 - Издање 1



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	monograph
Type of record, <b>TR</b> :	textual / graphic
Contents code, <b>CC</b> :	doctoral dissertation
Author, <b>AU</b> :	Marija B. Vasić
Mentor, <b>MN</b> :	Aleksandra R. Zarubica
Title, <b>TI</b> :	Optimisation and photocatalytic application of nanostructured TiO <sub>2</sub>
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	Serbian/English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Serbia
Publication year, <b>PY</b> :	2017.
Publisher, <b>PB</b> :	author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, <b>PD</b> :	11 chapters; 241 pages; 162 ref.; 9 tables; 72 pictures
Scientific field, <b>SF</b> :	Chemistry
Scientific discipline, <b>SD</b> :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	Doping, Nanostructures, Optimisation, Photocatalysis, Polimers, Thin films, Titan(IV)-oxide, Zirconium(IV)-oxide
<b>UC</b>	544.526.5 : [66.017 + 549.514.6]
Holding data, <b>HD</b> :	Library
Note, <b>N</b> :	This dissertation is part of the research performed within the project ON 172061. Laboratories used: Laboratories of the Department of chemistry of the Faculty of Science and Mathematics in Nis, Department of chemistry of the Faculty of Science and Mathematics in Novi Sad, the Laboratory of the Biology of the Faculty of Science and Mathematics in Nis, Laboratories of the Institute for nuclear sciences "Vinca", Laboratory for Technical Chemistry Technical Sciences in Berlin (Germany) and the Laboratory for thermal analysis Faculty of natural sciences and engineering in Greenwich (UK).
Abstract, <b>AB</b> :	The aim of this doctoral dissertation is chemical synthesis of titania based catalyst in forms of thin film and powder. Catalysts in the form of a thin film were prepared by the dip coating technique using an evaporation-induced, self-assembly method (EISA), with the use of selected polymers as a template (Pluronic F127 and PSM02). Titania based catalysts in powder form were prepared by modified sol-gel method. Catalysts were then modified with a selected dopant (ZrO <sub>2</sub> ). The effects of various process parameters during the synthesis process of the catalysts were studied such as: pH value, calcination temperature etc. In addition, a number of key parameters in the preparation of TiO <sub>2</sub> in the form of thin film as well as the (gas) atmosphere for the activation of the catalyst were also considered.

	<p>A complete physico-chemical characterization of photocatalysts (investigation of textural, structural, morphological, thermal, surface properties of the catalysts) was performed.</p> <p>The catalysts were tested in the reactions of the photocatalytic degradation and/or conversion of selected dyes (methylene blue and crystal violet) and the degradation and/or conversion of the selected pesticide (2,4-dichlorophenoxyacetic acid).</p> <p>Various process parameters were investigated such as: the impact of the initial concentrations of pollutants, the number of repeated cycles of reaction, the catalyst amounts, the wavelength of radiation, duration of UV irradiation treatment, pH of the tested solution in order to optimize the process parameters.</p> <p>In addition, the antimicrobial activity, against selected bacterial species, of the synthesized TiO<sub>2</sub>-based materials in the form of powder and thin film was investigated. The obtained results were discussed in order to determine the optimum process parameters of the photocatalytic reactions, and to achieve a more favorable degradation effect or conversion of pollutants. Physico-chemical characteristics of the obtained catalyst materials have been associated (correlated) with photocatalytic efficiency/activity.</p> <p>Optimisation refers to the complete design and synthesis of (different) titania based catalysts, followed by physico-chemical properties of the catalysts and numerous process parameters of the photocatalytic process in the application of heterogeneous catalysts.</p>
Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :	12.01.2015.
Defended on, <b>DE</b> :	
Defended Board, <b>DB</b> :	
President:	
Member:	
Member:	
Member:	
Member, Mentor:	

Образац Q4.09.13 - Издање 1



## Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Александра Зарубица, редовни професор, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Оптимизација и фотокаталитичка примена наноструктурног  $\text{TiO}_2$

Резиме:

У овој докторској дисертацији извршена је хемијска синтеза катализатора на бази  $\text{TiO}_2$  у облику танког филма и праха. Катализатори у облику танког филма синтетисани су EISA методом, техником урањања/израњања из раствора прекурсора, уз коришћење полимера тзв. структурно-диригујућих агенаса (Pluronic F127 и PSM02). Катализатори у облику праха синтетисани су модификованом сол-гел методом. Поред тога, извршена је модификација катализатора на бази  $\text{TiO}_2$  у облику праха одабраним допантом ( $\text{ZrO}_2$ ).

Током синтезе катализатора испитивани су утицаји различитих процесних параметара као што су: рН вредност средине, температура калцинације и друго. Поред тога, испитиван је низ кључних параметара код припреме  $\text{TiO}_2$  у облику танког филма као и (гасна) атмосфера за активацију катализатора.

Извршена је комплетна физичко-хемијска карактеризација (фото)катализатора (анализа текстуралних, структурних, морфолошких, термичких и површинских својстава катализатора).

Катализатори су тестирани у реакцијама фотокаталитичке деградације и/или деколоризације одабраних боја (метилен плаво и кристал виолет) и деградације и/или конверзије одабраног пестицида (2,4-дихлорофеноксисирћетна киселина).

Испитивани су различити параметри процеса као што су: утицај иницијалне концентрације полутаната, број поновљених реакционих циклуса, количина/доза катализатора, таласна дужина зрачења, време реакције, рН вредност испитиваног раствора са циљем оптимизације процесних параметара.

Поред тога, испитивано је и антимикуробно дејство синтетисаних материјала на бази  $\text{TiO}_2$  у облику танког филма и праха против одабраних бактеријских врста. Добијени резултати дискутовани су у циљу утврђивања оптималних процесних параметара одвијања реакција, а ради постизања повољнијег ефекта разградње/конверзије молекула полутаната.

Физичко-хемијске карактеристике добијених каталитичких материјала су доведене у везу (корелисане) са испољеном фотокаталитичком ефикасношћу/активношћу.

Оптимизација се односи на комплетни дизајн и синтезу (различитих) катализатора на бази  $\text{TiO}_2$ , потом физичко-хемијска својства катализатора и бројне процесне параметре фотокаталитичких процеса приликом примене хетерогених катализатора.

Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Примењена и индустријска хемија
Кључне речи:	Допирање, Наноструктура, Оптимизација, Полимери, Танки филмови, Титан(IV)-оксид, Фотокатализа, Цирконијум(IV)-оксид
УДК:	544.526.5 : [66.017 + 549.514.6]
CERIF класификација:	R352, Површинска хемија и хемија танких слојева; R402, Фотохемија; T150, Технологија материјала; T153, Керамички и прашкасти материјали; T155, Превлаке и површинска обрада
Тип лиценце Креативне заједнице:	<b>CC BY-NC-ND</b>

## Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor: dr. Aleksandra Zarubica, Full professor, Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Nis

Title: Optimisation and photocatalytic application of nanostructured TiO<sub>2</sub>

Abstract: The aim of this doctoral dissertation is chemical synthesis of titania based catalyst in forms of thin film and powder. Catalysts in the form of a thin film were prepared by the dip coating technique using an evaporation-induced, self-assembly method (EISA), with the use of selected polymers as a template (Pluronic F127 and PSM02). Titania based catalysts in powder form were prepared by modified sol-gel method. Catalysts were then modified with a selected dopant (ZrO<sub>2</sub>). The effects of various process parameters during the synthesis process of the catalysts were studied such as: pH value, calcination temperature etc. In addition, a number of key parameters in the preparation of TiO<sub>2</sub> in the form of thin film as well as the (gas) atmosphere for the activation of the catalyst were also considered.

A complete physico-chemical characterization of photocatalysts (investigation of textural, structural, morphological, thermal, surface properties of the catalysts) was performed.

The catalysts were tested in the reactions of the photocatalytic degradation and/or conversion of selected dyes (methylene blue and crystal violet) and the degradation and/or conversion of the selected pesticide (2,4-dichlorophenoxyacetic acid).

Various process parameters were investigated such as: the impact of the initial concentrations of pollutants, the number of repeated cycles of reaction, the catalyst amounts, the wavelength of radiation, duration of UV irradiation treatment, pH of the tested solution in order to optimize the process parameters.

In addition, the antimicrobial activity, against selected bacterial species, of the synthesized TiO<sub>2</sub>-based materials in the form of powder and thin film was investigated. The obtained results were discussed in order to determine the optimum process parameters of the photocatalytic reactions, and to achieve a more favorable degradation effect or conversion of pollutants. Physico-chemical characteristics of the obtained catalyst materials have been associated (correlated) with photocatalytic efficiency/activity.

Optimisation refers to the complete design and synthesis of (different) titania based catalysts, followed by physico-chemical properties of the catalysts and numerous process parameters of the photocatalytic process in the application of heterogeneous catalysts.

Scientific Field: Chemistry

Scientific Discipline: Applied and Industrial Chemistry

Key Words: Doping, Nanostructures, Optimisation, Photocatalysis, Polimers, Thin films, Titan(IV)-oxide, Zirconium(IV)-oxide

UDC: 544.526.5 : [66.017 + 549.514.6]

CERIF Classification: P352, Surface and boundary layery chemistry; P402, Photochemistry; T150, Material technology; T153, Ceramic materials and powders; T155, Coatings and surface treatment

Creative Commons License Type: **CC BY-NC-ND**

*Ova doktorska disertacija je urađena u okviru istraživanja na projektu ON 172061 „Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda, modifikovanih prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

*Eksperimentalni deo ove disertacije urađen je u Laboratorijama Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Laboratorijama Departmana za biologiju i ekologiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Laboratorijama Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratoriji za Tehničku hemiju Univerziteta tehničkih nauka u Berlinu (Nemačka), Laboratoriji za termijsku analizu Fakulteta prirodnih nauka i inženjerstva Univerziteta u Griniču (Velika Britanija).*

*Ovom prilikom najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr Aleksandri Zarubica, na ukazanom poverenju, nesebičnom zalaganju i stručnoj pomoći tokom izrade disertacije, kao i na ogromnoj podršci i razumevanju tokom doktorskih studija.*

*Najsrdahnije se zahvaljujem članovima komisije, naučnom savetniku dr Jovanu Nedeljković, prof. dr Tatjani Mihajilov-Krstev, doc. dr Marjanu Randelović i doc. dr Jeleni Mitrović na korisnim sugestijama i savetima u završnoj fazi rada koji su značajno doprineli kvalitetu disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem profesoru dr. Niku Radulović, rukovodiocu projekta u okviru kojeg je urađena ova doktorska disertacija.*

*Veliku zahvalnost dugujem profesorki dr Tatjani Mihajilov-Krstev na pomoći prilikom ispitivanja antimikrobne aktivnosti.*

*Zahvaljujem se šefu Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju profesoru dr Aleksandru Bojić na korektnoj saradnji.*

*Zahvalnost dugujem i kolegama iz grupe sa Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, kolegama iz grupe za organsku sintezu i analizu i kolegama sa Departmana za biologiju i ekologiju na predusjetljivosti i saradnji tokom izrade ove doktorske disertacije, kao i na tome što su rad u laboratoriji učinili zanimljivijim i lepšim.*

*Veliku zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na nesebičnoj podršci, razumevanju i ljubavi. Najzad, posebnu zahvalnost dugujem svojoj tetki, Jelici Babić, na pruženoj podršci, pomoći i ljubavi tokom svih ovih godina.*

## Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorijski deo .....</b>	<b>5</b>
2.1. Osnovni koncept heterogene katalize .....	6
2.2. Poluprovodnici, primena poluprovodnika u fotokatalizi .....	8
2.3. Mehanizam dejstva TiO <sub>2</sub> kao fotokatalizatora .....	9
2.4. Osnovni principi fotokatalize i primena .....	10
2.5. Tradicionalni i novi katalizatori (primenjeni) u fotokatalizi .....	12
2.6. Titan(IV)-oksid kao fotokatalizator i poluprovodnik .....	14
2.6.1. Kratak istorijski osvrt-pregled.....	14
2.6.2. Osobine, struktura TiO <sub>2</sub> .....	16
2.6.3. Uticaj temperature na formiranje kristalnih faza anataz, rutil i brucit .....	23
2.7. Metode dobijanja titan(IV)-oksida .....	24
2.7.1. Sol-gel metoda.....	24
2.7.2. Hidrotermalna metoda.....	26
2.7.3. Solvotermalna metoda.....	27
2.7.4. Isparavanjem indukovano samopovezivanje – Evaporation-Induced Self-Assembly method (EISA) .....	27
2.8. Modifikovani titan(IV)-oksid .....	32
2.8.1. Modifikacija plemenitim metalima .....	33
2.8.2. Modifikacija prelaznim metalima .....	34
2.9. Titan(IV)-oksid u obliku praha i tankog filma/(prevlake).....	35
2.10. Primena TiO <sub>2</sub> u tehnologiji životne sredine i industriji.....	38
2.10.1. Primena fotokatalize za prečišćavanje voda.....	40
2.10.2. Prečišćavanje vazduha.....	42
2.10.3. Biocidno, antibakterijsko dejstvo i sterilizacija .....	42
2.10.4. Fotokatalitički tretman ćelija kancera .....	43
2.11. Procesni parametri kod primene titan(IV)-oksida za prečišćavanje voda .....	44
2.11.1. Uticaj mase/količine katalizatora .....	44
2.11.2. Uticaj inicijalne koncentracije polutanta (boje) .....	45
2.11.3. Uticaj pH vrednosti rastvora .....	46

2.11.4. Uticaj talasne dužine i intenziteta UV zračenja .....	48
2.12. Mogući polutanti i efekti primene fotokatalize .....	48
2.12.1. Metilen plavo.....	49
2.12.2. Kristal violet.....	49
2.12.3. 2,4-dihlorfenoksisirćetna kiselina (2,4-D) .....	51
2.13. Kinetički teorijski modeli u primeni foto-katalizatora .....	52
<b>3. Eksperimentalni deo .....</b>	<b>55</b>
3.1. Metodološki pristup, predmet i ciljevi realizovanog naučnog istraživanja .....	56
3.2. Sintaza katalizatora.....	57
3.2.1. Sintaza katalizatora na bazi titan(IV)-oksida u obliku praha .....	57
3.2.2. Sintaza dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha.....	58
3.2.3. Sintaza katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku tankog filma.....	58
3.3. Fizičko-hemijska karakterizacija osobina katalizatora.....	60
3.3.1. Karakterizacija teksturalnih svojstava katalizatora .....	60
3.3.2. Karakterizacija strukturnih svojstava katalizatora .....	60
3.3.3. Karakterizacija morfoloških svojstava katalizatora .....	61
3.3.4. Karakterizacija termičkih/termijskih svojstava katalizatora .....	62
3.3.5. Karakterizacija površinskih svojstva katalizatora .....	62
3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora .....	63
3.4.1. Fotokataliza odabranih boja metilen plavo (MP) i kristal violet (KV) .....	63
3.4.2. Fotokataliza odabranog pesticida 2,4-dihlorfenoksisirćetne kiseline (2,4-D).....	65
3.4.3. Masena spektrometrija – određivanje degradacionog puta organskih boja i pesticida/degradacionih intermedijera i produkata konverzije odabranih polutanata.....	66
3.4.4. Ispitivanje antimikrobne aktivnosti katalizatora .....	67
<b>4. Rezultati i diskusija.....</b>	<b>71</b>
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha.....	72
4.1.1. Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha .....	72
4.1.2. Strukturne osobine katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha.....	76
4.1.3. Morfološke karakteristike katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha .....	81
4.1.4. Površinska svojstva katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha .....	96
4.1.5. Termijska svojstva katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha.....	101

4.2.	Karakterizacija dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha .....	104
4.2.1.	Teksturalne karakteristike dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha .. .....	104
4.2.2.	Strukturne osobine dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha .....	111
4.2.3.	Morfološke karakteristike dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha .. .....	117
4.2.4.	Površinska svojstva katalizatora na bazi dopiranog $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha .....	129
4.2.5.	Termijska svojstva dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha .....	132
4.3.	Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku tankih filmova ...	134
4.3.1.	Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku tankih filmova .....	134
4.3.2.	Strukturne karakteristike katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku tankih filmova .....	135
4.3.3.	Morfološke karakteristike katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku tankih filmova .....	136
4.3.4.	Uticaj procesnog parametra – brzine uranjanja/izranjanja na debljinu katalitičkog filma .....	138
4.4.	Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha .....	139
4.4.1.	Uticaj različitih pH vrednosti korišćenih prilikom procesa sinteze katalizatora na bazi $TiO_2$ .....	139
4.4.2.	Uticaj primenjenih temperatura kalcinacije katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha .....	140
4.4.3.	Uticaj dopiranja nedopiranog katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha na efikasnost u ispitivanom fotokatalitičkom procesu/procesima .....	142
4.4.4.	Uticaj količine dopanta i temperature kalcinacije dopiranih uzoraka na bazi $TiO_2$ u obliku praha na fotokatalitičku degradaciju KV .....	144
4.4.5.	Fotokatalitička degradacija odabranog pesticida .....	147
4.4.6.	Mehanizam fotokatalitičke degradacije metilen plavo boje .....	149
4.4.7.	Mehanizam degradacije kristal violet boje .....	151
4.5.	Optimizacija procesnih parametara tokom fotokatalitičkih reakcija/procesa .....	155
4.5.1.	Uticaj količine/doze katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha .....	155
4.5.2.	Uticaj inicijalne koncentracije boje na fotokatalitički proces .....	157
4.5.3.	Ponovna upotreba katalizatora/reakcioni ciklusi .....	160
4.5.4.	Uticaj pH vrednosti rastvora boje .....	161



4.5.5.	Uticaj primenjene talasne dužine zračenja .....	162
4.5.6.	Fotokatalitička degradacija KV boje korišćenjem komercijalno dobijenog TiO <sub>2</sub> Degussa P25 i TiO <sub>2</sub> sintetisanog u laboratoriji .....	163
4.6.	Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora na bazi TiO <sub>2</sub> u obliku tankih filmova....	165
4.6.1.	Uticaj primenjenog polimera na fotokatalitičku efikasnost .....	165
4.6.2.	Uticaj debljine filma/brzine dip-coating procesa na fotokatalitičku efikasnost procesa .....	166
4.6.3.	Uticaj inicijalne koncentracije boje.....	167
4.6.4.	Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti u ciklusima .....	168
4.6.5.	Ispitivanje kinetike fotokatalitičkih reakcija na katalizatoru na bazi TiO <sub>2</sub> u obliku tankog filma .....	170
4.7.	Ispitivanje antimikrobne aktivnosti sintetisanih materijala na bazi TiO <sub>2</sub> u obliku praha i tankog filma.....	171
4.7.1.	Antimikrobna aktivnost materijala na bazi čistog TiO <sub>2</sub> i dopiranog ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> u obliku praha .....	171
4.7.2.	Antimikrobna aktivnost materijala na bazi TiO <sub>2</sub> u obliku tankih filmova.....	173
<b>5.</b>	<b>Zaključak .....</b>	<b>177</b>
<b>6.</b>	<b>Literatura.....</b>	<b>190</b>
<b>7.</b>	<b>Izvod .....</b>	<b>206</b>
<b>8.</b>	<b>Summary .....</b>	<b>210</b>
<b>9.</b>	<b>Biografija .....</b>	<b>214</b>
<b>10.</b>	<b>Bibliografija.....</b>	<b>216</b>
<b>11.</b>	<b>Izjave autora .....</b>	<b>221</b>

## **1. Uvod**

Zagađenje vode je jedan od vodećih problema od globalnog značaja. Organske boje se često koriste u tekstilnoj, štamparskoj i kozmetičkoj industriji, u industriji hrane, papira i drugim. Tom prilikom, ispušta se određena količina boja, koja dospeva u životnu sredinu putem otpadnih voda. Ove otpadne vode predstavljaju veliki ekološki problem, jer boje mogu imati karcinogeno i/ili mutageno dejstvo na vodene organizme, mogu izazvati poremećaje ekološke ravnoteže, a predstavljaju i opasnost po zdravlje ljudi.

U površinskim i podzemnim vodama neretko se mogu naći pesticidi koji potiču iz (sub)urbanih i ruralnih područja, gde se koriste u poljoprivredi. Biorazgradivost pesticida često je veoma niska. Pesticidi i proizvodi degradacije pesticida mogu biti toksični, potencijalno kancerogeni, a mogu biti i uzrok ozbiljnih zdravstvenih problema.

U protekle dve decenije traga se za adekvatnom metodom za prečišćavanje otpadnih voda koja bi bila ekonomski isplativa i istovremeno ekološki povoljna. Heterogena kataliza, smatra se jednom od obećavajućih tehnologija za tretman voda zagađenih toksičnim organskim supstancama. Fotokataliza je veoma pogodna, kako za fundamentalna istraživanja, tako i za praktičnu primenu, jer se odlikuje brojnim prednostima, kao što su: upotreba netoksičnih katalizatora i UV zračenja, mogućnost lakog i brzog uklanjanja katalizatora iz sistema (separacija faza), ponovna upotreba istog katalizatora što doprinosi povećanju ekonomičnosti procesa, te mogućnosti (kompletne) mineralizacije organskih polutanata bez stvaranja sekundarnog zagađenja.

Fotokataliza je proces koji se u poslednje vreme zbog brojnih prednosti istražuje i primenjuje u tretmanima otpadnih voda. Može se pronaći literatura koja se bavi ispitivanjem i optimizacijom fotokatalitičkih procesa sa ciljem povećanja ekonomičnosti procesa, brže i jednostavnije primene katalizatora koja bi bila povoljnija za životnu sredinu. Prilikom sinteze katalizatora mogu biti primenjene različite metode sinteze, kao i različiti prekursori, što dalje može uticati na fizičko-hemijske karakteristike dobijenog materijala, a time i na finalnu fotokatalitičku aktivnost, što je predviđeno i utvrđeno istraživanjem u okviru ove doktorske disertacije. Pored toga, naučnici su se bavili i ispitivanjem procesnih parametara fotokatalitičkih reakcija, jer oni mogu bitno uticati na katalitičku efikasnost, što je predmet istraživanja i ove doktorske disertacije.

U postojećoj naučnoj literaturi, nije u potpunosti istražena/utvrđena korelacija fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora sa ispoljenom efikasnošću katalizatora, a posebno dopiranih odabranim oksidnim formulacijama, kao i katalizatora u obliku tankih filmova na supstratu,

dobijenih primenom strukturno-dirigujućih polimera; sve navedeno je predviđeno u okviru istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji.

Pregledom literature ustanovljeno je da titan(IV)-oksid predstavlja jedan od češće korišćenih fotokatalizatora u borbi protiv zagađenja životne sredine (pokazao je visoku aktivnost u degradaciji organskih polutanata, boja i pesticida i sposobnost da deaktivira širok spektar patogenih mikroorganizama). Navedeni efekat se može dovesti u vezu sa njegovom visokom (foto)katalitičkom aktivnošću, stabilnošću, nezapaljivošću, netoksičnošću kao i biološkom i hemijskom inertnošću. Pored toga, ovaj materijal je dostupan i (relativno) jeftin.

Predmet ove doktorske disertacije je određivanje optimalnih parametara sinteze/pripreme katalizatora na bazi nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i tankog filma, kao i aktivacije katalizatora, te hemijska modifikacija istih upotrebom odabranog dopanta i/ili polimera, kompletna fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora (analiza teksturalnih, strukturnih, termijskih, morfoloških, površinskih svojstava) i ispitivanje aktivnosti u reakcijama degradacije i/ili konverzije odabranih boja (metilen plavo i kristal violet) i pesticida (2,4-dihlorfenoksisirćetna kiselina) u vodenim model sistemima, kao i ispitivanje potencijalne antimikrobne aktivnosti.

U okviru predmeta doktorske disertacije, izvršena je (hemijska) sinteza katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma uz korišćenje odabranih polimera (tzv. strukturno-dirigujućih agenasa) i u obliku praha. Izvršena je hemijska modifikacija katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha odabranim dopantom (Zr i/ili  $\text{ZrO}_2$ ). Tokom sinteze katalizatora primenjen i ispitivan je uticaj različitih procesnih parametara: pH vrednosti sredine, temperature aktivacije, količine dopanta, kao i (gasne) atmosfere za aktivaciju katalizatora uz niz dodatnih ključnih parametara prilikom sinteze/pripreme  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma.

Urađena je kompletna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih katalizatora koja daje bitne podatke o brojnim katalitičkim svojstvima, kao i o poluprovodničkim svojstvima kojima se pripisuje i potonja/posledična fotokatalitička aktivnost, koja se ispoljava kod (konkretne) primene katalizatora u test reakcijama.

Katalizatori su testirani u reakcijama fotokatalitičke degradacije i/ili dekolozacije odabranih boja (metilen plavo i kristal violet) i degradacije i/ili konverzije molekula pesticida (2,4-dihlorfenoksisirćetne kiseline). Ispitivani/praćeni su radni parametri tokom procesa fotokatalize kao što su: uticaj inicijalne koncentracije polutan(a)ta, broj ponovljenih reakcionih ciklusa, maseni

udeo katalizatora, talasna dužina zračenja, vreme reakcije i drugi procesni parametri. Pored toga, ispitivana je i antimikrobna aktivnost sintetisanih materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i u obliku tankog filma protiv odabranih gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterijskih vrsta (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* i *Staphylococcus aureus*).

Dobijeni rezultati karakterizacije katalizatora ukazuju na postojanje povoljne (razvijene) specifične površine i zapremine pora koje omogućuju nesmetan transport i difuziju reaktanata – polutanata do katalitički aktivnih centara, postojanje katalitički aktivnih kristalnih faza (anataza i/ili rutila  $\text{TiO}_2$ ) i optimalne veličine kristalita  $\text{TiO}_2$ . Variranjem parametara prilikom sinteze katalizatora u obliku tankog filma (sastav rastvora prekursora i/ili izbor prekursora, brzina uranjanja i/ili izranjanja u „dip-coating“ procesu, temperatura i slično), omogućuje se kontrolisanje fizičko-hemijskih karakteristika  $\text{TiO}_2$  katalizatora (homogenost materijala, dijametar pora, njihova međusobna povezanost u poroznom sistemu katalizatora), što dalje determiniše aktivnost i/ili efikasnost u odabranim reakcijama fotokatalize.

Rezultati ispitivanja ukazuju na to da se može očekivati viša fotokatalitička aktivnost prilikom primene veće količine/doze katalizatora  $\text{TiO}_2$  u obliku praha u test reakciji, niže inicijalne koncentracije polutanata, veće energije UV zračenja (na talasnoj dužini 254 nm), dužeg vremena reakcije (24 sata). Pored toga, može se primetiti da katalizator  $\text{TiO}_2$  u obliku filma sintetisan sa polimerom Pluronic F127, pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa katalizatorom sintetisanim sa polimerom PSM02.

Rezultati dobijeni izradom ove doktorske disertacije obezbedili su detaljnija objašnjenja povezanosti fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora sa ispoljenom fotokatalitičkom aktivnošću/efikasnošću, a posebno katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha dopiranih odabranim oksidnim formulacijama ( $\text{ZrO}_2$ ), te katalizatora u obliku tankih filmova na supstratu, dobijenih primenom strukturno-dirigujućih polimera (F127 i PSM02), kao i podatke o optimizovanim (ključnim) parametrima fotokatalitičkog procesa.

## **2. Teorijski deo**

## 2.1. Osnovni koncept heterogene katalize

Pojam kataliza odnosi se na promenu brzine (uglavnom na fenomen ubrzanja) hemijske reakcije u prisustvu hemijske supstance (katalizatora) koja na kraju reakcionog ciklusa ostaje nepromenjena. Termin „kataliza“, prvi put, uveo je 1935. god. Berzelius, a naučno definisao Oswald 1895. godine. Heterogena kataliza najčešće podrazumeva prisustvo čvrstog katalizatora i reaktanta koji mogu biti (prisutni) u gasovitoj ili tečnoj fazi. Heterogena kataliza se odlikuje nizom osobina koje je čine povoljnijom i praktičnijom u poređenju sa homogenom katalizom. Prednosti heterogene katalize su lakša i jednostavnija priprema/procesiranje, rukovanje, mogućnost odvajanja katalizatora od reakcione smeše, mogućnost ponovne upotrebe, visoka stabilnost, niska cena i mala toksičnost [1].

Heterogeni procesi mogu se klasifikovati u tri velike grupe:

- transformacije fosilnih goriva za pripremu gasa
- sinteza finih/specifičnih hemikalija
- aspekt životne sredine [2].

Uloga katalizatora jeste smanjenje energije aktivacije neophodne za konverziju reaktanata u produkte što dovodi do povećanja stepena reaktivnosti i/ili aktivnosti. Na ovaj način katalizovane reakcije mogu se odvijati kontrolisano, brže, na nižim temperaturama u poređenju sa reakcijama koje se odvijaju bez prisustva katalizatora [1]. Često je slučaj da je za odvijanje pomenutih (odgovarajućih) reakcija bez prisustva katalizatora neophodno obezbediti određene reakcione/procesne uslove, kao što su povišena temperatura i/ili pritisak. Ovakve reakcije, koje se odvijaju u uslovima povišene temperature i/ili pritiska, je teže kontrolisati što za posledicu može imati dobijanje neželjenih sporednih produkata i/ili nepoželjne degradacije nekog od reaktanata [3].

Osnovni princip heterogeno-katalizovanih reakcija, zasniva se na površinskim fenomenima, tj. na dostupnosti aktivnih centara/atoma na površini katalizatora. Kod heterogeno katalizovanih procesa, reakcija se zasniva na kontaktu površine čvrstog katalizatora sa tečnim (ili gasovitim) reagensima [2].

Heterogeni katalizatori se najčešće dobijaju/procesiraju od metala ili metalnih oksida. Pored oksida, u nekim procesima, primenu su našli i neki metalni sulfidi, nitridi, karbidi, fosfati i fosfidi, jonoizmenjivačke smole i gline, i slično [1].

Aktivacija molekula reaktanata na površini katalizatora odvija se u sledećim koracima:

- difuzija/transfer supstrata reaktanata/reaktanta do površine (katalitičkog) materijala i/ili u šupljine poroznih materijala;
- fizička adsorpcija reaktanta ili reaktanata na površini materijala, aktivacioni korak;
- hemijska reakcija na površini između adsorbovanih molekula i/ili atoma: raskidanje, formiranje i/ili premeštanje novih hemijskih veza;
- desorpcija reakcionih produkata i difuzija sa površine materijala [2].

Nakon uvođenja katalizatora u reakcioni sistem, dolazi do difuzije molekula reaktanata do blizu površine katalizatora. Prvi korak koji se tom prilikom odvija jeste adsorpcija reaktanata na/po površini katalizatora. Centri na površini katalizatora koji obezbeđuju adsorpciju (a zatim i (potencijalnu) potonju konverziju reaktanta) najčešće se nazivaju katalitički aktivni centri. Performanse/osobine katalitički aktivnih centara, zavise od strukturnih karakteristika/uređenja i elektronskih svojstava atoma katalizatora (metala). Korak koji sledi nakon adsorpcije reaktanata na katalitički aktivne centre jeste konverzija reaktanata u intermedijere i/ili finalne produkte, nakon čega dolazi do njihove desorpcije i difuzije istih sa površine katalizatora [1].

Kako bi ovaj proces mogao nesmetano da se odvija, neophodno je da veza između adsorbovanih hemijskih vrsta i aktivnih centara katalizatora bude odgovarajuće jačine. Ovo obezbeđuje mogućnost višestrukog ponavljanja katalitičkog ciklusa na svakom pojedinačnom katalitičkom centru. Ukoliko je veza previše slaba, reaktanti neće moći lako da se aktiviraju. Ukoliko je pak veza suviše jaka, bez obzira na to da li dolazi do potpune degradacije/razgradnje reaktanata na površini, proizvodi neće moći da se desorbuju sa katalitički aktivnih centara [1]. Po završetku reakcije, katalizator se vraća u svoje početno, originalno stanje i zahvaljujući tome, mala količina/doza katalizatora, može biti dovoljna za odvijanje većeg broja reakcija/procesa [3].

Jedan od često korišćenih heterogeno-katalizovanih procesa jeste fotokataliza. Prilikom aktivacije katalizatora u fotokatalizi, neophodno je prisustvo fotona svetlosti (elektromagnetnog zračenja određene talasne dužine).



## 2.2. Poluprovodnici, primena poluprovodnika u fotokatalizi

Poluprovodnici su materijali kod kojih je valentni nivo (popunjen elektronima) odvojen od provodnog nivoa tzv. zabranjenom zonom ili energetske procepe [4]. Električna provodljivost poluprovodnika i njihova osetljivost na različite talasne dužine elektromagnetnog zračenja određene su širinom energetske procepe između valentnog i provodnog nivoa [5].

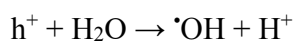
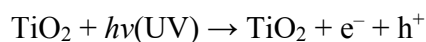
Poluprovodnici poput  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  i  $\text{ZnS}$ , karakterišu se popunjenim valentnim nivoom i praznim provodnim nivoom. Nakon ozračivanja/izlaganja fotonima svetlosti koji imaju energiju jednaku ili veću od energije energetske procepe (band-gap energy -  $E_{bg}$ ), poluprovodničkog materijala dolazi do adsorpcije fotona i pobuđivanja elektrona ( $e^-$ ). Pobuđeni elektroni tom prilikom prelaze iz valentnog u provodni nivo, za sobom ostavljajući pozitivno naelektrisanu elektronsku šupljinu ( $h^+$ ). Na ovaj način dolazi do generisanja nosioca naelektrisanja u poluprovodnicima, para elektron/elektronska šupljina ( $e^-/h^+$ ). Nakon toga, elektroni i elektronske šupljine mogu ili međusobno reagovati, što je nepoželjno jer dolazi do rekombinacije ili stupiti u reakciju sa prisutnim molekulima/hemijskim vrstama [4]. Generisani elektroni i elektronske šupljine su veoma reaktivne vrste, koje mogu da migriraju do površine katalizatora gde mogu učestvovati u oksido-redukcionim reakcijama direktno ili indirektno kroz intermedijere poput visoko reaktivnih hemijskih vrsta  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\cdot-}$  [5]. Elektronske šupljine mogu reagovati sa elektron-donorskim vrstama ili sa hidroksilnim jonima, prilikom čega se grade jaka oksidaciona sredstva, hidroksilni ili super oksidni slobodni radikali. Poznato je da hidroksil radikali imaju veoma jak oksidacioni potencijal od 2,8 V [4].

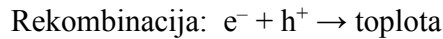
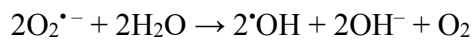
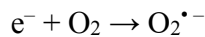
Svaki od gore navedenih poluprovodničkih materijala ima određene nedostatke, tj. ograničenja. Neki poluprovodnici, kao što su:  $\text{GaAs}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$  su nestabilni u vodenoj sredini i veoma brzo može doći do njihove korozije izazvane fotoreakcijama, pored toga mogu biti i toksični.  $\text{ZnO}$  je nestabilan, tokom fotokatalitičkog procesa dolazi do njegovog rastvaranja prilikom čega se gradi  $\text{Zn(OH)}_2$  na površini  $\text{ZnO}$  čestica i dolazi do deaktivacije katalizatora pre vremena. Istražuje se mogućnost aktiviranja titan(IV)-oksida elektromagnetnim zračenjem talasnih dužina vidljivog dela spektra i/ili sunčevim svetlom [6].

### 2.3. Mehanizam dejstva TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizatora

Fotokataliza se može definisati kao fotonima indukovana reakcija do čijeg ubrzanja dolazi usled prisustva fotokatalizatora [4]. Da bi se fotokatalizator smatrao efikasnim, neophodno je da elektronski površinski procesi, zahvaljujući kojima nastaju parovi e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, budu efikasniji u odnosu na proces rekombinacije pomenutih nosioca naelektrisanja [6]. Proces rekombinacije predstavlja glavni deaktivacioni proces fotokatalize i zato je neophodno obezbediti što duže razdvajanje naelektrisanja e<sup>-</sup> i h<sup>+</sup> [4, 6]. Pored toga, da bi poluprovodnik mogao efikasno da se koristi u fotokatalizi, neophodno je da se može jednostavno proizvesti, bude jednostavan za korišćenje, ekonomski prihvatljiv, fotostabilan, netoksičan za živa bića i životnu sredinu i da poseduje sposobnost efektivne katalize željenih reakcija [6]. Među poluprovodničkim materijalima, u fotoindukovanim katalitičkim procesima, ove uslove najbolje ispunjava (i zato se široko primenjuje) poluprovodnik na bazi titan(IV)-oksida [4]. TiO<sub>2</sub> se odlikuje brojnim prednostima kao što su hemijska i biološka inertnost, fotokatalitička stabilnost, relativno ga je lako proizvesti i primeniti ga, ima mogućnost da efikasno katalizuje različite reakcije, nije skup i nije štetan za životnu sredinu i ljude [4]. Ovaj materijal se može aktivirati korišćenjem UV zračenja, a istražuje se aktivacija dejstvom vidljive svetlosti [4].

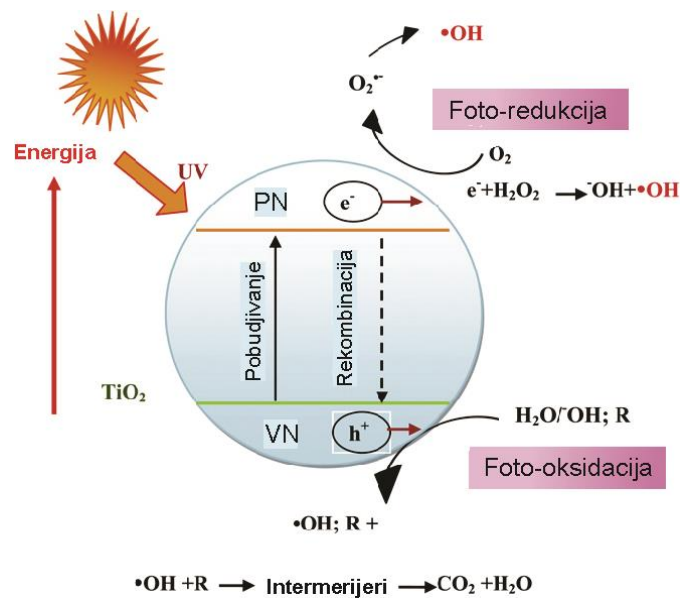
Nakon generisanja parova elektron/elektronska šupljina, pod dejstvom UV zračenja, voda i/ili hidroksilni jon (OH<sup>-</sup>) mogu predstavljati tzv. hvatače elektronskih šupljina (h<sup>+</sup>), što vodi formiranju visoko reaktivnih hidroksilnih radikala (<sup>•</sup>OH). Poznato je da je prisustvo O<sub>2</sub> neophodno za fotokatalitičku oksidaciju organskih jedinjenja, on sprečava rekombinaciju e<sup>-</sup> i h<sup>+</sup>, tako da degradacija organskih supstanci može nesmetano da se odvija. Kiseonik koji se nalazi na površini TiO<sub>2</sub> reaguje sa generisanim elektronom (e<sup>-</sup>) prilikom čega dolazi do formiranja superoksidnog radikal anjona (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), koji je nestabilan, reaktivan i vodi stvaranju novih <sup>•</sup>OH radikala. Na osnovu svega navedenog, mehanizam odgovarajućih reakcija na površini poluprovodničkog materijala TiO<sub>2</sub>, može se predstaviti na sledeći način [7]:





gde:  $h\nu$  predstavlja energiju fotona neophodnu za pobuđivanje i prelazak elektrona poluprovodnika iz valentnog u provodni nivo [4, 7].

Na Slici 2.1. data je šematska ilustracija principa fotokatalitičkog procesa u prisustvu  $TiO_2$  [8].



**Slika 2.1.** Šematski prikaz dijagrama koji ilustruje princip fotokatalize na  $TiO_2$  [8]

## 2.4. Osnovni principi fotokatalize i primena

Fotokatalitički proces/tretman može se široko primenjivati za eliminaciju zagađivača iz vazduha i vode (uklanjanje mirisa iz pijaće vode, degradaciju štetnih organskih zagađivača poput herbicida, pesticida, otpornih boja, fenola, aromatičnih jedinjenja, degradaciju nafte na sistemima površinskih voda i slično) [9, 10]. Posebno mesto u primeni fotokatalitičkih procesa, zauzima fotokatalitička oksidacija i redukcija organskih jedinjenja iz (otpadnih) voda. Ovaj proces podrazumeva oksidaciju ili redukciju organskih jedinjenja prvo do intermedijera, a zatim do

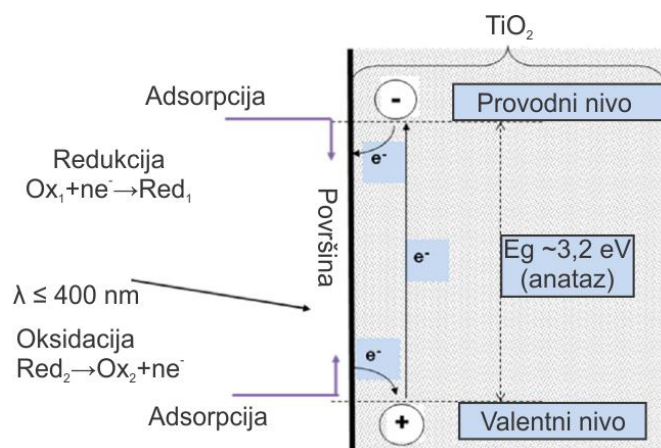
finalnih proizvoda, ugljen-dioksida i vode i ukoliko je prisutan neki heteroatom poput azota ili hlora, do mineralnih kiselina [10].

Fotokataliza se u nauci prvi put javila kao nova grana heterogenih katalitičkih procesa tridesetih godina dvadesetog veka [10]. U fotokatalitičkim procesima uglavnom se koriste poluprovodnički materijali poput oksida  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  ili sulfida  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  [11].

Prema J.M. Herrmann-u [11, 12] fotokataliza se zasniva na sposobnosti fotokatalizatora da istovremeno adsorbuje reaktante i apsorbuje efikasne fotone ( $h\nu \geq E_{bg}$ ). Mehanizam dejstva fotokatalitičke degradacije organskih jedinjenja uglavnom se odvija na sledeći način:

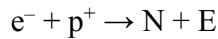
- nakon ozračivanja poluprovodničkog materijala UV svetlošću, ukoliko je energija fotona primenjene svetlosti jednaka ili veća od energije energetske procepa (energetske razlike između provodne i valentne zone) posmatranog poluprovodnika/fotokatalizatora ( $h\nu \geq E_{bg}$ ), dolazi do apsorpcije fotona, prelaska elektrona iz valentne u provodnu zonu i formiranja para elektron ( $e_{PN}^-$ )/elektronska šupljina ( $h\nu_{VN}^+$ );
- nakon toga, par elektron/elektronska šupljina migrira do površine poluprovodnika gde direktno može reagovati sa adsorbovanim hemijskim vrstama (reaktantima);
- generisani par elektron/šupljina, takođe može reagovati sa adsorbovanom vodom i kiseonikom na površini materijala i na ovaj način dolazi do formiranja/generisanja visokoreaktivnih hidroksilnih ( $\cdot\text{OH}^-$ ) i superoksidnih ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) radikala. Ovako dobijeni slobodni radikali dovode do oksidacije organskih jedinjenja [10, 11, 13].

Na Slici 2.2. prikazan je dijagram energetske raspodele nivoa  $\text{TiO}_2$ :



**Slika 2.2.** Raspodela energetske nivoa po energijama za titan(IV)-oksid [12]

Glavni nedostatak fotokatalitičkog procesa je mogućnost smanjenja efikasnosti fotona usled potencijalne rekombinacije elektronskih šupljina i elektrona:



gde je: N neutralni centar, a E energija koja se oslobađa pod uticajem svetlosti ili toplote [11].

## 2.5. Tradicionalni i novi katalizatori (primenjeni) u fotokatalizi

U novije vreme, heterogena fotokataliza se izdvojila kao jedna od superiornijih tehnika u poređenju sa konvencionalnim (tradicionalnim) metodama prečišćavanja vode i/ili vazduha, jer pruža mogućnost uspešnog uklanjanja zagađivača/polutanata, ne dovodi do generisanja policikličnih jedinjenja i predstavlja ekonomski isplativu metodu. Metalni oksidi/sulfidi koji se često koriste u fotokatalizi su: TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO, NiO, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CdS, jer su netoksični, stabilni i fotosenzitivni. Pored toga, istraživanja su pokazala da se odgovarajućim površinskim modifikacijama poluprovodnika i dopiranjem poluprovodnika odabranim metalima i/ili nemetalima mogu dobiti materijali sa povoljnijim, efektivnijim fotokatalitičkim osobinama u poređenju sa nativnim poluprovodnicima [14].

Razvoj aktivacije fotokatalitičkih materijala u vidljivoj oblasti spektra je oblast koja ima važnu ulogu u borbi protiv rastućeg globalnog problema zagađenja voda i nedostatka vodenih resursa, ova tematika može značajno unaprediti efikasnost prečišćavanja voda [15].

Među fotokatalizatorima, koji se koriste u tretmanima otpadnih voda, veliku primenu pronašli su oksidi: TiO<sub>2</sub> i ZnO [14, 15] zbog njihove sposobnosti da u fotokatalitičkim reakcijama razgrađuju organske sintetičke boje do jedinjenja manje štetnih i/ili potpuno bezbednih/benignih za otpuštanje u životnu sredinu. TiO<sub>2</sub> je privukao veliku pažnju istraživača, zbog brojnih povoljnih osobina koje ima, kao što su netoksičnost, jedinstvena fotokatalitička efikasnost u blagim reakcionim uslovima bez dodatka hemijskih aditiva, visoka stabilnost, hemijska inertnost, otpornost na koroziju i ekonomska isplativost (niska cena) [14, 15].

Jedan od najvećih nedostataka ovih poluprovodnika je nemogućnost iskorišćenja kompletnog spektra sunčeve svetlosti, već njihova aktivacija podrazumeva obavezan utrošak energije (UV zračenja) [14]. Dopiranje je jedna od važnijih metoda koja se koristi za modifikaciju

fotokatalitičkih karakteristika materijala sa ciljem dobijanja materijala/katalizatora koji se može aktivirati dejstvom vidljivog dela spektra sunčevog zračenja. Najčešće se primenjuje dopiranje nemetalima (npr. C, S, F, B i N) ili metalima (npr. Pt, Fe, Cu, Co, Zr, Al, Cr, Ce, Au, Ag i Nd) [14, 15]. Pored dopiranja, istražuju se i druge metode kao što su: kuplovanje sa poluprovodnicima užeg opsega energetskog procepa ( $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{ZnO}/\text{CdSe}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuS}/\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ), kuplovanje sa  $\pi$ -konjugovanim strukturama (grafen,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4$ , polianilin ili polipirol), i slično [15].

Binarni oksidi  $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}-\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}-\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ , pokazali su superiornije osobine u fotokatalitičkim reakcijama, kao i veću selektivnost u poređenju sa monokomponentnim fotokatalizatorima. Ovakvi sistemi omogućavaju veći stepen kontrole rekombinacije, jer sastav/smeša dva poluprovodnika sa različitim energetskim procepom sprečava rekombinaciju parova elektron/šupljina. U seriji binarnih sistema, najpovoljnije osobine, kao i mogućnost aktivacije u vidljivoj oblasti spektra, pokazao je par  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  za uspešno uklanjanje i razgradnju boja. U sistemu  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , elektroni koji se generišu u  $\text{CdS}$ -u transportuju se do čestica  $\text{TiO}_2$ , dok generisane šupljine ostaju u  $\text{CdS}$  česticama. Pored toga,  $\text{CdS}$  je kao čist poluprovodnik podložan fotokoroziji, što predstavlja ograničenje za njegovu upotrebu u fotokatalitičkim reakcijama, dok je u kombinaciji sa  $\text{TiO}_2$ , ovaj nedostatak prevaziđen [14].

U novije vreme, teži se razvijanju novih fotokatalizatora koji će imati osobinu aktiviranja dejstvom sunčevog zračenja (vidljivi deo spektra). Na ovaj način postigla bi se ušteda energije i pojeftinio proces tretmana zagađenih voda, u poređenju sa procesima koji zahtevaju prisustvo UV zračenja. Neki od fotokatalizatora koji su sintetisani kako bi se postiglo dobijanje naprednih fotokatalitičkih preformansi i otvorila mogućnost upotrebe sunčevog zračenja, su:  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{BiPO}_4$ ,  $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{Bi}_2\text{MO}_6$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ),  $\text{MWO}_4$  ( $M^{2+} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Mn}$  and  $\text{Zn}$ ),  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{MVO}_4$  ( $M = \text{Bi}, \text{Sm}$ ), nanostrukturni gvožđe(III)-oksidi i drugi [15].

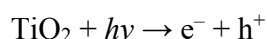
Nedavno je utvrđeno da oksidi poluprovodnika:  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiM}_{\text{ox}}\text{O}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{M}_{\text{ox}}\text{W}_{1-x}$  i  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  pokazuju fotokatalitičku aktivnost u vidljivoj oblasti spektra, jer imaju manji energetski procep od  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ -a [14].

## 2.6. Titan(IV)-oksid kao fotokatalizator i poluprovodnik

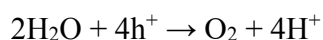
### 2.6.1. Kratak istorijski osvrt-pregled

Titan(IV)-oksid je od davnina korišćen kao beli pigment zahvaljujući svojoj hemijskoj stabilnosti, bezbednosti kod primene i niskoj ceni. Čist TiO<sub>2</sub> ne apsorbuje u vidljivom delu spektra i bele je boje. TiO<sub>2</sub> je stabilan samo u mraku obzirom na to da pod uticajem UV zračenja dolazi do određenih hemijskih reakcija. Ova aktivnost primećena je još tridesetih godina XX veka kada je primećeno da u prisustvu TiO<sub>2</sub> dolazi do beljenja/osvetljavanja boja [16]. Fotoaktivnost TiO<sub>2</sub> prvi put je primećena 1929. godine kada je korišćen kao beli pigment u građevinarstvu. Prvi naučni radovi koji govore o fotoaktivnosti TiO<sub>2</sub> objavljeni su u periodu 1932-1934. god. [17] i kasnije 1938. god. kada je objavljen rad da TiO<sub>2</sub> dovodi do fotobeljenja boja i u vakuumu i u prisustvu kiseonika [16].

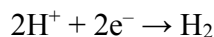
Razvijanje ove naučne oblasti krenulo je sa fotoelektrolizom vode kasnih 60-ih i početkom 70-ih godina za šta su bili zaslužni Honda i Fujsihima [16]. Pomenuti naučnici su koristeći *n*-tip poluprovodnika TiO<sub>2</sub> (rutil) i Pt elektrodu uspeli da pod uticajem UV zračenja talasne dužine od oko 415 nm (3,0 eV) izvedu reakciju oksidacije kiseonika na TiO<sub>2</sub> elektrodi i redukcije vodonika na Pt elektrodi, bez korišćenja spoljašnjeg napona prema sledećoj šemi [16]:



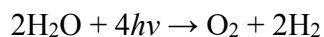
(na TiO<sub>2</sub> elektrodi)



(na Pt elektrodi)



Ukupna reakcija je:



Dalja istraživanja išla su u smeru ispitivanja mogućnosti primene anataz kristalne faze katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha (anoda), sa platinom deponovanom na TiO<sub>2</sub> kao katodnog

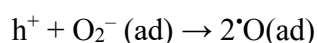
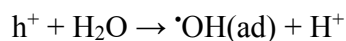
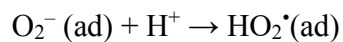
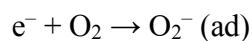
katalizatora, u fotokatalitičkom razdvajanju vode. Za razliku od dobre efikasnosti koja je postignuta kada su korišćene elektrode, prilikom korišćenja katalizatora u obliku praha, efikasnost reakcija za simultanu proizvodnju H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> je bila veoma niska. Smatralo se da najverovatnije dolazi do povratne reakcije, rekombinacije gasova H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> i regeneracije molekula vode u sistemu katalizatora u obliku praha, jer se pomenute reakcije dobijanja gasova odvijaju na malom međusobnom rastojanju [16].

Kako bi se došlo do rešenja, naučnici su dodali organska jedinjenja u reakcionu suspenziju/sistem. U ovom slučaju, došlo je do redukcije vode i generisanja H<sub>2</sub> na platini. Međutim, oksidacija vode bila je zamenjena oksidacijom organskih jedinjenja fotogenerisanim elektronskim šupljinama na aktivnim centrima TiO<sub>2</sub>, što je pokrenulo niz istraživanja u smeru oksidacije organskih jedinjenja. Ipak, imajući u vidu da TiO<sub>2</sub> može da adsorbuje samo UV zračenje, što predstavlja oko 3% celokupnog spektra zračenja, produkcija H<sub>2</sub> pomoću fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> nije bila tako privlačna [16].

Nakon toga, istraživanja su se razvijala u smeru oksidacije/destrukcije organskih polutanata pomoću TiO<sub>2</sub>. Osamdesetih godina XX počinje široko da se istražuje potencijal TiO<sub>2</sub> za prečišćavanje otpadnih voda, zagađenog vazduha i uklanjanje štetnih zagađivača [16].

Matsunaga i drugi [18] su objavili da su primetili fotokatalitičku aktivnost TiO<sub>2</sub> kao efektivnog mikrobiocida u fotouništavanju *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* i *Escherichia coli* [19].

Smatra se da se oksidacija organskih polutanata, uglavnom odvija pomoću elektronskih šupljina (h<sup>+</sup>) generisanih na TiO<sub>2</sub>. Pored toga i prisustvo nekoliko aktivnih kiseoničnih hemijskih vrsta, kao što su O<sub>2</sub><sup>-</sup>, <sup>•</sup>OH, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> i O<sup>•</sup>, takođe može voditi dekompoziciji reaktanata [16]:



Kasnih osamdesetih godina XX veka sa ciljem lakšeg procesiranja kreće razvoj imobilizacije TiO<sub>2</sub> na podlozi/supstratu. 1990-ih godina dolazi do razvoja fotokatalitičkog dejstva TiO<sub>2</sub> filmova



pod dejstvom slabog UV zračenja (počeli su da se prave materijali prevučeni TiO<sub>2</sub> filmom, koji su predstavljali takozvane samo-čisteće materijale, zahvaljujući osobinama TiO<sub>2</sub>) [16].

Nakon toga, dalja istraživanja bila su usmerena prema razvoju nanoinžinjerstva i nanotehnologije TiO<sub>2</sub> katalizatora 2000-ih godina. Primena titan(IV)-oksida u industriji kreće od kraja 1990-ih godina, a njen razvoj teče i danas [17].

### 2.6.2. Osobine, struktura TiO<sub>2</sub>

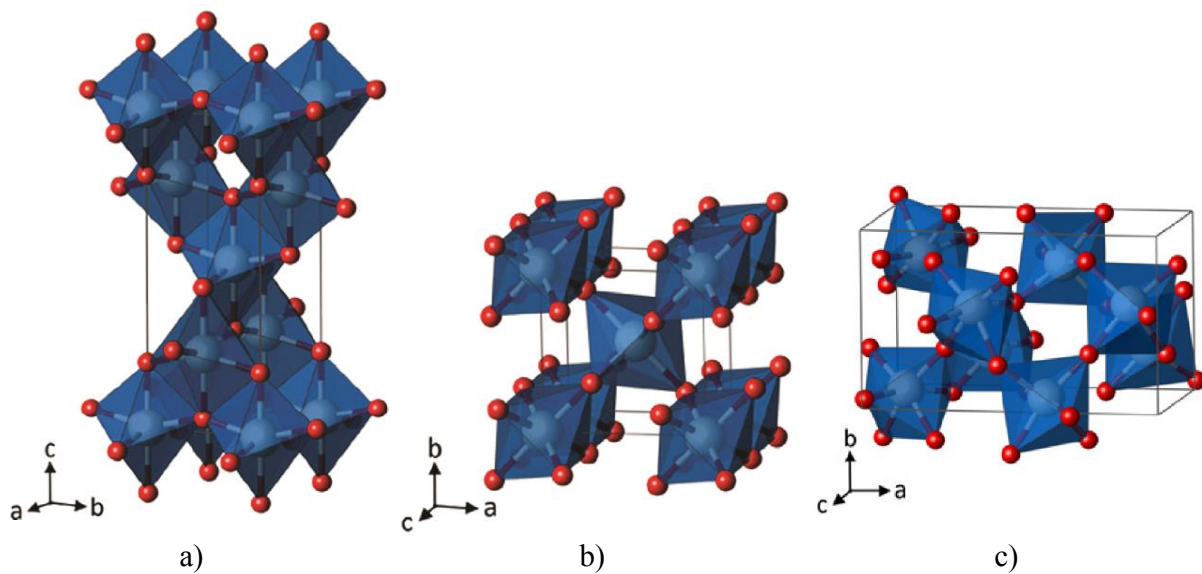
Imajući u vidu da je fotokataliza površinski proces, strukturne, morfološke i optičke karakteristike fotokatalizatora (titan(IV)-oksida) su ključni parametri za kontrolisanje fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih materijala [20].

Titan(IV)-oksid pripada oksidima prelaznih metala, ima puno polimorfnih oblika/kristalnih faza od kojih su najpoznatiji: anataz (tetragonalni) (otkriven 1801. god.), rutil (tetragonalni) (otkriven 1803. god.) i brucit (ortorombični) (otkriven 1825. god.) [19, 21]. Podaci o kristalnim strukturama/kristalnim fazama i osobinama anataza, rutila i brucita, dati su u Tabeli 2.1. [19].

**Tabela 2.1.** Podaci kristalnih struktura/kristalnih faza titan(IV)-oksida [19]

Osobina	Rutil	Anataz	Brucit
Kristalna struktura	Tetragonalna	Tetragonalna	Ortorombična
Konstanta rešetke (Å)	a = 4,5936 c = 2,9587	a = 3,784 c = 9,515	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,154
Rastojanje između grupa	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Molekul (ćelija)	2	2	4
Zapremina/molekul (Å <sup>3</sup> )	31,2160	34,061	32,172
Gustina (g·cm <sup>-3</sup> )	4,13	3,79	3,99
Dužina veze Ti–O (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87 – 2,04
ugao veze O–Ti–O	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0° – 105°

Poznato je da su anataz i brucit metastabilne faze  $\text{TiO}_2$  dok je rutil termodinamički stabilna faza. Zagrevanjem na povišenoj temperaturi, anataz i brucit  $\text{TiO}_2$  nepovratno se transformišu u rutil. Primećeno je da fotokatalitičku aktivnost ispoljavaju anataz i rutil kristalne faze, te su se istraživanja uglavnom razvijala u smeru ispitivanja osobina i uticaja ovih dveju kristalnih faza na efikasnost odvijanja željenih fotokatalitičkih procesa. Dobijanje obe faze je relativno jeftino, one su bezbedne za korišćenje, hemijski stabilne i nisu štetne za životnu sredinu [21]. Kristalne strukture anataz, rutil i brucit faza prikazane su na Slici 2.3. [21, 22].



**Slika 2.3.** Kristalografske strukture a) anataza, b) rutila i c) brucita; atomi titana (beli) i atomi kiseonika (crveni) formiraju  $\text{TiO}_6$  poliedre u rešetci [21, 22]

Kristalne faze titan(IV)-oksida najčešće se predstavljaju poput neuređenih  $\text{TiO}_6$  oktaedarskih blokova. Kristalografska struktura rutila se sastoji iz  $\text{TiO}_6$  oktaedra koji dele ivice u tetragonalnoj ćeliji [21].

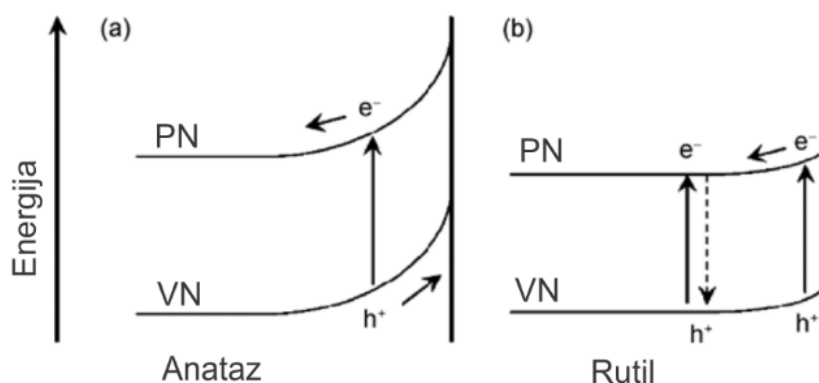
*Rutil:* Rutil ima tetragonalnu strukturu i sadrži 6 atoma po jedinici ćelije.  $\text{TiO}_6$  oktaedar je deformisan. Rutil faza je stabilna faza na skoro svim temperaturama i pritiscima do 60 kbar. Zhang i saradnici [23] su primetili da se kristalne strukture anataza i brucita transformišu u rutil fazu kada čestice dostignu određenu veličinu, kao i to da je rutil faza stabilnija od anataz faze kada su čestice veće od 14 nm. Smatra se da je fotokatalitička aktivnost čiste rutil faze generalno veoma mala.

Ipak, Sclafani i saradnici [24] su zaključili da u zavisnosti od uslova sinteze katalizatora, rutil faza može biti aktivna ili neaktivna [19].

*Anataz*: anataz kristalna faza  $\text{TiO}_2$  kao i rutil, ima tetragonalnu strukturu, ali je deformisanost  $\text{TiO}_6$  oktaedra nešto veća za anataz fazu [19]. Muscat i saradnici [25] su primetili da je anataz stabilniji od rutila na 0 K. Poznato je da je energetska razlika između ove dve kristalne faze jako mala (~2 do 10 kJ/mol). Anataz kristalna struktura odlikuje se većom pokretljivošću elektrona, nižom dielektričnom konstantom i manjom gustinom zbog čega se koristi u solarnim ćelijama. Razlog veće fotoreaktivnosti anataz kristalne faze može biti nešto viši Fremijev nivo, niži kapacitet adsorpcije kiseonika i veći stepen hidroksilacije u odnosu na rutil strukturu [19].

*Brucit*: Brucit  $\text{TiO}_2$  pripada ortorombičnim kristalnim sistemima. Njegova (jedinična) ćelija je sastavljena iz 8 oktaedara  $\text{TiO}_2$  međusobno spojenih preko (zajedničkih) ivica  $\text{TiO}_6$  oktaedara. U poređenju sa anataz i rutil kristalnim strukturama, brucit se karakteriše/odlikuje komplikovanijom strukturom. Ova kristalna faza  $\text{TiO}_2$  se ne koristi često za eksperimentalna ispitivanja [19].

Anataz se smatra fotokatalitički aktivnom komponentom na osnovu dinamike prenosa naelektrisanja, hemijskih svojstava i fotokatalitičke aktivnosti u reakcijama degradacije organskih jedinjenja [19]. Ima jedinstvenu tipičnu osobinu formiranja tzv. površinske trake, koja se savija i formira spontano u regionima niže energije sa većim razlikama potencijala u poređenju sa rutil fazom (Slika 2.4.) [26], zbog čega dominira površinsko zadržavanje (hvatanje) šupljina, jer je prostorno razdvajanje naelektrisanja postignuto transferom fotogenerisanih šupljina prema površini putem intenzivnog savijanja energetskih nivoa (na gore) [19].



**Slika 2.4.** Savijanje površinskih nivoa: a) anataz i b) rutil faze  $\text{TiO}_2$  [19]

Kod rutil kristalne faze dolazi do rekombinacije elektrona i šupljina u unutrašnjosti zapremine (bulk materijala), tako da samo one šupljine koje se nalaze (veoma) blizu površine bivaju zadržane i transportovane do površine [19].

Širine zabranjenih zona/energetskih procepa za anataz, rutil i brucit iznose 3,20; 3,02 i 2,96, respektivno [19, 21], što ukazuje na to da anataz može adsorbovati u blizini UV oblasti do oko 386 nm, dok rutil ima nešto uži energetski procep i njegova se granica adsorpcije nalazi u vidljivoj oblasti spektra na oko 416 nm [21].

Zbog svega navedenog, prilikom izlaganja  $\text{TiO}_2$  dejstvu UV zračenja talasne dužine od 280 do 400 nm, dolazi do pobuđivanja elektrona koji prelaze iz valentnog u provodni nivo, prilikom čega ostaje elektronska šupljina u valentnom nivou [21].

Pobuđeni elektroni i elektronske šupljine mogu se koristiti direktno za stvaranje električne energije u fotonaponskim ćelijama ili se mogu primeniti u fotokatalizi za odvijanje željenih hemijskih reakcija [21].

Primena foto-indukovanog  $\text{TiO}_2$  zasniva se uglavnom na reakciji adsorpcije reaktivnih hemijskih vrsta na površini  $\text{TiO}_2$ . Ukoliko nema adsorbovanih vrsta, dolazi do rekombinacije elektrona i šupljina prilikom čega se smanjuje fotokatalitičko dejstvo materijala. Adsorbovane reaktivne hemijske vrste sprečavaju rekombinaciju elektrona i šupljina, jer nakon njihove adsorpcije,  $e^-$  i  $h^+$  putuju do adsorbovanih hemijskih vrsta prilikom čega formiraju aktivne radikale poput:  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$  [8, 21].

Strukturne karakteristike površine  $\text{TiO}_2$  mogu biti različite i direktno mogu uticati na hemijske i fotohemijske osobine samog materijala. Ovo se tiče kako rasporeda atoma (fizička struktura), tako i raspodele elektronskih stanja (elektronska struktura). Najnovija istraživanja teže dizajniranju strukture  $\text{TiO}_2$  površine sa ciljem optimizacije fizičke i elektronske strukture za postizanje optimalne fotokatalitičke aktivnosti/efikasnosti [17].

Stepen kristalčnosti, takođe ima značajnog uticaja na aktivnost fotokatalitičkog materijala (ovo se odnosi na nanočestice, tanke filmove, mezoporozne materijale, nanocevi i sol-gelove). Primećeno je da materijali sa većom kristalčnošću pokazuju veću fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa amorfnim materijalima, što se može pripisati raskidanju veza i odsustvu strukture sa iskrivljenom rešetkom, koja se ponasa kao hvatač naelektrisanja i/ili mesto/lokacija na kojem se odvija rekombinacija [17].

Imajući u vidu da je teško proučiti na koji način su povezane i koja je uloga površine materijala u odnosu na kristaličnost, ovaj fenomen još uvek nije dovoljno istražen. Izazov naučnicima jeste napraviti razliku između površine i kristaličnosti strukture u tipičnim TiO<sub>2</sub> materijalima. Neophodno je istaći da je precizno upoređivanje veoma teško, jer nije moguće obaviti direktno poređenje [17].

Pored pretpostavke da glavnu ulogu u stabilnosti nosioca površinskog naelektrisanja ima sama struktura TiO<sub>2</sub>, poznato je da i mnogi drugi fenomeni, takođe mogu uticati na kristaličnost, a time i na fotoaktivnost samog materijala [17].

Poznato je da čist amorfni titan(IV)-oksid ne pokazuje fotokatalitičku aktivnost bez obzira na to da li je površina TiO<sub>2</sub> prekrivena OH grupama ili ne. U mešovitim polimorfnim sistemima, odnos faza i njihove interakcije, takođe, može umanjiti pozitivne uticaje koji potiču od povećane kristaličnosti. Rizik koji prati veću kristaličnost nanočestičnog TiO<sub>2</sub> materijala jeste smanjenje specifične površine (usled sinterovanja) i fazna transformacija (anataz kristalne faze u rutil) [17].

Često se u literaturi mogu sresti navodi da je anataz kristalna faza suštinski fotoaktivnija od rutil faze. Ova dva fazna oblika imaju različite osobine u čvrstom stanju i različita površinska svojstva, koja mogu uticati na heterogenu fotokatalizu. Prilikom upoređivanja aktivnosti ovih kristalnih faza potrebno je uzeti u obzir na koji način unutrašnjost (bulk) anataz i rutil kristalnih faza katalitičkog materijala reaguje na adsorpciju svetla i transport naelektrisanja, kako se površina anataz i rutil kristalnih faza ponaša u odnosu na tzv. hvatače nosioca naelektrisanja i njihov transfer i kako površina hemijski reaguje na prisutne adsorbovane hemijske vrste u reakcijama transfera elektrona (direktno ili indirektno) [17]. Fotoadsorpcione osobine i dinamika prenosa naelektrisanja se razlikuje za anataz i rutil. Pored unutrašnje (bulk) strukture (koja utiče na strukturu površine), najbitnija razlika između anataza i rutila leži u različitoj vrednosti njihovih (optičkih) energetske procesa [17].

Shvatanje da je anataz fotokatalitički aktivnija faza potiče od rezultata koji ukazuju na veću stabilnost anataz kristalne faze, kao i veće specifične površine nanočestica. Kao što su Addamo i saradnici [27] istakli, teško je napraviti tačno i precizno poređenje različitih polimorfa TiO<sub>2</sub> zbog različitih specifičnih površina i nedostatka znanja o tome koji deo površine nanočestica je aktivan. Nove metode pripreme/sinteze katalizatora omogućile su generisanje nanočestica rutil faze veličina manjih od 10 nm, što je pružilo mogućnost boljeg poređenja nanočestica anataza i rutila uporedivih

specifičnih površina. Brojna istraživanja ukazuju na to da su rutil nanočestice veličina sličnih anataz nanočesticama pokazale uporedivu ili čak veću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na anataz nanočestice [17].

Primećene slične reaktivnosti anataz i rutil nanočestica ukazuju na povećanu potrebu za razumevanjem na koji način morfologija, površinska struktura i površinska hemija katalitičkih materijala, zatim svojstva ciljnog molekula i ukupni mehanistički detalji fotokatalitičke reakcije dolaze do izražaja kada se upoređuju fotoreaktivnosti anataz i rutil kristalnih faza. S tim u vezi Anderson i saradnici [28] su primetili da je početna fotodegradacija fenola bila veća kod suspendovanih rutil nanočestica, nego u slučaju anataz nanočestica ekvivalentnih veličina, međutim brzina (kontinuirane) reakcije je bila veća kada je korišćen anataz. Grupa autora [28] pretpostavlja da snažno vezani intermedijeri iz reakcije ispoljavaju tendenciju da umanjuju fotoreaktivnost rutil nanočestica [17].

Brojna istraživanja došla su do zaključka da se (naj)bolji rezultati i najveća fotokatalitička efikasnost postiže kada  $\text{TiO}_2$  sadrži smešu anataza i rutila [23, 29, 30] ili anataz, brucit i rutil [31] kristalnu fazu u poređenju sa materijalima koji sadrže samo čistu anataz fazu [20]. Xie i saradnici [32] ispitivali su uticaj prisustva različitih masenih udela rutila na fotokatalitičku aktivnost degradacije benzena i zaključili da je uzorak sa najvećom koncentracijom rutila pokazao najveću fotokatalitičku aktivnost. Grupa autora smatra da je ovo posledica nižeg potencijala/energije provodnog nivoa rutila u poređenju sa anatazom, što obezbeđuje veći broj šupljina na površini anataza neophodnih za odvijanje oksidacionih reakcija [20].

Istraživanja mešoviti katalizatora koji sadrže i anataz i rutil fazu pokazala su veoma interesantna svojstva koja se ne mogu uočiti kada se posmatraju pojedinačne faze anataz ili rutil [17]. Smatra se da veća aktivnost mešavina anataza i rutila generalno leži u iz(među)površinskim osobinama između pomenutih faza, a ne zbog nekog udruženog efekta njihovih individualnih fotohemijskih svojstava (iako postoje mišljenja koja se ne slažu sa navedenim) [17].

Široko prihvaćeno objašnjenje leži u (relativnoj) poziciji energetskih procepa anataza i rutila. Pošto se energetski procepi vrlo malo razlikuju, smatra se da postoji mogućnost formiranja tzv. heterospone između anataza i rutila gde se može odigravati transfer elektrona. Na ovaj način, interfejsi (granice površina faza) ovih faza mogu potencijalno olakšati razdvajanje naelektrisanja i sprečiti pojavu rekombinacije (ili bar produžiti vreme koje je potrebno da do rekombinacije dođe).

Podeljena su mišljenja različitih grupa autora na grupu koja smatra da bi nakon usklađivanja Fermijevog nivoa, potencijal/energija provodnog nivoa za rutil trebalo da bude niža nego za anataz, što bi rezultovalo povoljnijim uslovima za prenos elektrona od anataza do rutila [17], što obezbeđuje veći broj šupljina na površini anataza [20], dok drugi smatraju da dolazi do transportovanja elektrona rutila iz provodnog nivoa do anataza [17].

Priroda kontakta na atomskom nivou između anataz i rutil kristalnih faza nije u potpunosti razjašnjena, ali je poznata činjenica da prisustvo obeju faza rezultuje u poboljšanju razdvajanja naelektrisanja, samim tim i smanjenju mogućnosti rekombinacije, što dovodi do povećane fotokatalitičke aktivnosti [17].

Intenzivna istraživanja su vršena sa ciljem ispitivanja uticaja oblika, veličine i površine čestica. Međutim, stepen heterogenosti je često veoma veliki tako da je teško okarakterisati površine čestica i napraviti direktnu korelaciju sa aktivnošću. Ostvaren je napredak u razumevanju na koji način priroda površine  $\text{TiO}_2$  čestica utiče na površinsku hemiju i fotohemiju [17].

Pored uticaja prisustva i udela kristalnih faza, na fotokatalitičku aktivnost materijala mogu uticati i oblik (oblik sfere, cevi, šipke, kocke, pločice, poliedra, kubični, piramidalni itd.), veličina i suspendovanost čestica [17].

Postoje istraživanja koja sugerišu da bi čestice zaobljenog oblika trebalo da ispoljavaju veću fotoaktivnost [33] i da se očekuje da će materijal koji sadrži smešu čestica različitih oblika ispoljiti bolje fotokatalitičke osobine i veću efikasnost [17, 34]. Različite veličine čestica imaju uticaja na specifičnu površinu, rasipanje i adsorpciju svetlosti, a time direktno i na fotokatalitičku aktivnost. Pored toga, međusobna interakcija između čestica i stepen agregacije mogu uticati na fotoaktivnost materijala [17].

Brojne grupe istraživača došle su do zaključka da suspenzije titan(IV)-oksida pokazuju drugačije ponašanje u odnosu na imobilisane sisteme [35, 36, 37, 38, 39]. Postoje istraživanja koja ukazuju na veću fotokatalitičku aktivnost imobilisanih sistema [35], što se može povezati sa boljim kontaktom koji je ostvaren između ciljnih molekula i katalizatora. Nasuprot tome, postoje istraživanja u kojima je primećena zanemarljiva ili nikakva razlika između suspendovanih sistema i sistema imobilisanih na podlozi [37, 40, 41]. Grupe naučnika ističu da iako je primećena nešto veća fotoaktivnost suspendovanih sistema, postoji negativna strana korišćenja suspendovanih sistema, a to je neophodnost odvajanja katalizatora nakon fotokatalize, što povećava cenu

celokupnog procesa [42]. Kod imobilisanih sistema pored toga što ne mora da se vrši odvajanje čestica, pruža se mogućnost efikasnije ponovne upotrebe i regeneracije katalitičkog materijala [17]. Međutim, pored toga što suspendovani sistemi nisu uvek praktični, Geissen i saradnici [42] ukazuju na to da, iako su imobilisani sistemi povoljniji za korišćenje zbog bolje regeneracije materijala i lakšeg, jeftinijeg odvajanja faza, veća aktivnost koja se postiže korišćenjem suspendovanih sistema, prevazilazi uštedu koja se postiže korišćenjem imobilisanih sistema [17].

### ***2.6.3. Uticaj temperature na formiranje kristalnih faza anataz, rutil i brucit***

Temperaturni tretman ima ključnu ulogu u sintezi nanočestica  $\text{TiO}_2$ , jer utiče na morfologiju, kristaličnost, poroznost sistema, veličinu specifične površine, gubitak površinski vezanih hidroksilnih grupa i indukuje faznu transformaciju. Na temperaturama jednakim ili većim od 400 °C dolazi do uklanjanja organskih materija. Sa porastom temperature kalcinacije, smanjuje se specifična površina katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  usled smanjenja pora katalizatora, jer amorfni  $\text{TiO}_2$  dobija kristalnu strukturu anataz faze. Temperaturni režim sporog porasta temperature obezbeđuje relativno blage uslove za faznu transformaciju [43]. Hu i saradnici [44] su publikovali rezultate koji ukazuju na to da  $\text{TiO}_2$  podleže faznoj transformaciji anataz u rutil kristalnu fazu na temperaturama između 600 i 700 °C [19]. Anataz je stabilizovan na temperaturama između 400 i 600 °C, dok je rutil, termodinamički stabilna kristalna faza  $\text{TiO}_2$ , stabilizovan na 900 °C. Na temperaturama između 600 i 900 °C postoje i anataz i rutil faza (ko-egzistiraju) [20].

Na faznu transformaciju mogu uticati i drugi faktori poput uslova pripreme/sinteze katalizatora, izbora prekursora, prisustva nečistoća, kiseonične šupljine i veličina primarnih čestica anataz faze [19].

Za postizanje zadovoljavajuće fotokatalitičke efikasnosti neophodno je sintetisati materijal sa što većom specifičnom površinom kako bi se postigla bolja adsorpcija supstrata i sa što boljom kristaličnošću kako bi se sprečila/redukovala rekombinacija para elektron/šupljina [19]. Sa porastom temperature kalcinacije, raste kristaličnost materijala, ali istovremeno dolazi do smanjenja specifične površine. Podešavanjem optimalne temperature kalcinacije, optimalnog vremena trajanja termijskog tretmana i odgovarajućeg porasta temperature u jedinici vremena može se dobiti materijal sa optimalnom specifičnom površinom i kristaličnošću [19].



## 2.7. Metode dobijanja titan(IV)-oksida

Prilikom sinteze  $\text{TiO}_2$  mogu se koristiti različite metode, kao što su: sol-gel, hidrotermalna, anodizacija, metod mikrotalasnog zagrevanja, metoda zasnovana na lučnom pražnjenju [45], solvotermalna metoda, reverzna micelarna metoda i druge [46].

Prilikom sinteze materijala, neophodno je odabrati odgovarajuću metodu, kao i optimalne eksperimentalne/radne uslove sinteze katalizatora, jer oni mogu značajno uticati na fizičko-hemijske karakteristike katalizatora, a time i na njegovu aktivnost/efikasnost u fotokatalitičkim reakcijama.

Veličina čestica, kristalna struktura materijala, prisustvo/udeo određene faze, poroznost, veličina specifične površine značajno mogu uticati na aktivnost  $\text{TiO}_2$  [46].

### 2.7.1. Sol-gel metoda

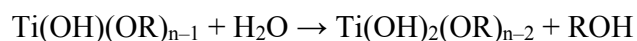
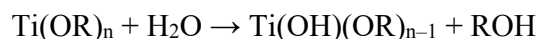
Sol-gel metoda se često primenjuje za sintetisanje različitih fotokatalitičkih materijala, poput  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  i  $\text{TiO}_2$ , jer predstavlja jednostavnu i isplativu metodu koja ne zahteva primenu visokih temperatura prilikom procesa sinteze. Pored toga, pruža mogućnost sinteze katalizatora visoke čistoće, homogenosti, kontrolisane morfologije, kao i mogućnost sinteze nanomaterijala [46].

Ova metoda se može koristiti kako za dobijanje prah nanostrukturnih katalizatora, tako i za dobijanje katalizatora u obliku tankog filma.

U tipičnom sol-gel procesu kao prekursori najčešće se koriste neorganske soli ili organska jedinjenja metala kao što su alkoksidi metala. U procesu sol-gel sinteze formira se koloidna suspenzija ili sol u reakcijama hidrolize i kondenzacije/polimerizacije prekursora. Kompletna kondenzacija/polimerizacija i gubitak rastvarača dovode do pretvaranja tečnog sola u čvrstu gel fazu [47]. Tanki film može biti napravljen na određenom supstratu tehnikama uranjanja ili rotiranja supstrata, tzv. spin-coating or dip-coating tehnikama [47].

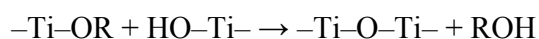
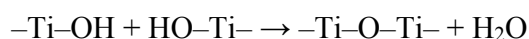
Sol-gel procedura podrazumeva proces hidrolize i (poli)kondenzacije, prilikom čega dolazi do formiranja mostova M-OH-M ili M-O-M između atoma metala (M) iz molekula prekursora, što

na kraju rezultuje u formiranju hidroksida ili oksida. Prilikom sinteze  $\text{TiO}_2$  najčešće se u reakcionom sistemu unose izabrani titan(IV)-alkoksid (poput titan(IV)-izopropoksida, titan(IV)-butoksida), alkohol i voda/kiselina. Nakon mešanja koje obično traje nekoliko sati, dolazi do formiranja gusto umreženih trodimenzionalnih struktura i na kraju do formiranja  $\text{TiO}_2$  gela. Reakcioni mehanizam hidrolitičkih reakcija može se predstaviti na sledeći način [46]:



Reakcija se kontinuirano odvija:  $\dots \rightarrow \text{Ti(OH)}_n$

Reakcije (poli)kondenzacije:



Imajući u vidu da se reakcijom esterifikacije između alkohola i kiseline, formiraju molekuli vode, što može usporiti reakciju hidrolize, u reakcionom sistemu se dodaju etanol i kiselina. Parametri procesiranja poput molarnog odnosa reaktanata, pH vrednosti reakcionog sistema, reakcione temperature i vremena procesiranja (vremena trajanja reakcije) određuju finalnu morfologiju i strukturu materijala. Nakon sol-gel procesa, pristupa se procesu starenja gela, filtraciji, ispiranju, sušenju i kalcinaciji materijala kako bi se dobio konačni  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator [46].

Hidroliza (između) upotrebljenog prekursora i smeše voda/alkohol je kritičan korak tokom sol-gel procesa. Različiti molarni odnosi mogu rezultovati u različitim brzinama hidrolize, a time mogu voditi i formiranju katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  različitih struktura i osobina [46].

Veličina i oblik čestica, raspodela čestica po veličini, struktura/veličina kristalita, prisustvo/udeo određene faze, poroznost, veličina specifične površine i drugo, mogu se kontrolisati pomenutim procesnim parametrima tokom sinteze materijala. Ove fizičko-hemijske osobine, imaju značajan uticaj na fotokatalitičku aktivnost  $\text{TiO}_2$  [45, 46].

U početku se primenjivao jednostepeni proces sol-gel sinteze. Na ovaj način, dobijani su materijali koji su uglavnom bili lošijih karakteristika u smislu manje specifične površine i relativno velikih čestica. Kasnije je počeo da se primenjuje dvostepeni proces, koji se koristi i danas.

Dvostepeni proces omogućava sintezu materijala različitih oblika čestica, dobro distribuiranih i pruža mogućnost dopiranja različitim metalima ili nemetalima tokom dvostepenog procesa sol-gel sinteze [46].

Sa ciljem dobijanja  $\text{TiO}_2$  čestica određene morfologije, često se u reakcionim sistemima dodaju aditivi i tzv. „kontrolori” oblika, poput soli, polimera, diblok-kopolimera, triblok-kopolimera i slično [46].

Filmovi  $\text{TiO}_2$  mogu se sintetisati deponovanjem viskozničkih soli prekursora na odabranom supstratu kao što su: staklene ploče, ploče od nerđajućeg čelika i optičkih vlakana korišćenjem različitih tehnika nanošenja filma (tzv. film coating techniques) [46].

### **2.7.2. Hidrotermalna metoda**

Prilikom izvođenja hidrotermalnog postupka sinteze materijala (uglavnom) se koristi autoklav napravljen od nerđajućeg čelika sa ili bez teflonske obloge. Reakcija se odvija u vodenom rastvoru u uslovima kontrolisanog (povišenog) pritiska i temperature. Temperatura može biti podešena na vrednost veću od tačke ključanja vode, prilikom čega se dostiže pritisak zasićenja pare. Primenjena temperatura i zapremina rastvora koja se koristi u autoklavu određuju unutrašnji pritisak. Ova se metoda široko primenjuje za sintetisanje sitnih čestica u industriji keramike [47], kao i za sintetisanje naprednih nanostrukturnih materijala (katalizatora) [46]. Hidrotermalna metoda se definiše kao bilo koja heterogena hemijska reakcija koja se odvija u prisustvu (vodenog) rastvarača na (povišenoj) temperaturi iznad sobne temperature i na povišenom pritisku, većem od 1 atm u zatvorenom sistemu. Hidrotermalna metoda sinteze materijala obuhvata rast kristala, kristalne transformacije, faznu ravnotežu i na kraju vodi formiranju finih i ultra finih kristala [46].

U tipičnim sistemima/primerima nanočestice  $\text{TiO}_2$  ili titan(IV)-alkoksidi se snažno mešaju sa 10-15 mol/dm<sup>3</sup> NaOH, nakon čega se dalja reakcija izvodi u autoklavu pri kontrolisanim temperaturama (višim od 200 °C) i pritiscima (većim od 10 MPa) [46]. Nakon tretmana, dobijeni precipitat se ispira dejonizovanim vodom, a zatim disperguje u rastvoru HCl i nakon toga kalciniše sa ciljem dobijanja fino-definisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  materijala. Sama morfologija materijala zavisi od procesnih parametara kao što su: koncentracija baznog rastvora, struktura početnog materijala, temperatura i vreme reakcije, efekat ispiranja kiselinom, što ukazuje na to da se proces

sinteze materijala može kontrolisati/pratiti. Pored toga, podešavanjem pH vrednosti reakcione smeše može se uticati na morfologiju sintetisanog materijala [46].

Na ovaj način, pod određenim uslovima, mogu se sintetisati nanočestični TiO<sub>2</sub>, nanocevi, nanotrake i/ili nanožice [46, 47].

### **2.7.3. Solvotermalna metoda**

Solvotermalna metoda je gotovo identična hidrotermalnoj metodi, a razlika je u tome što se kod solvotermalne metode kao rastvarač ne koristi voda, već organski rastvarač [46, 47].

Prilikom primene solvotermalne metode, može se raditi u uslovima dosta većih temperatura i pritiska [46] u odnosu na hidrotermalnu metodu, jer se ovde mogu koristiti organski rastvarači sa visokom tačkom ključanja [47]. Prilikom sinteze materijala solvotermalnom metodom, moguća je bolja kontrola raspodele veličina i oblika nanočestica, kristaličnosti TiO<sub>2</sub> nanočestica i stepena aglomeracije materijala [46, 47].

Ova metoda se koristi za pripremu različitih keramičkih materijala npr. ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46]. Takođe, može se koristiti za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> sa ili bez dodatka površinski aktivnih materijala (PAM) (surfaktanata) [47].

### **2.7.4. Isparavanjem indukovano samopovezivanje – Evaporation-Induced Self-Assembly method (EISA)**

Prema IUPAC-ovoj nomenklaturi porozni materijali se dele na mikroporozne (sa porama prečnika < 2 nm), mezoporozne (2 – 50 nm) i makroporozne (> 50 nm). EISA se pokazala dobrom metodom za sintezu mezoporoznih materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha i/ili tankog filma [48].

EISA proces je prvenstveno dizajniran za procesiranje tankih filmova silicijum(IV)-oksida. Poslednjih godina, veliki broj mezostrukturnih materijala sintetisano je kombinovanjem sol-gel metode sa surfaktantima. Sol-gel je jednostavna metoda za sintezu čvrstih oksida metala i hidroksida. Ukratko, u sol-gel metodi, prekursori su dispergovani u rastvaraču (uglavnom alkoholu) na relativno niskim temperaturama (ispod 100 °C), pri tome se formiraju nezavisne

koloidne čestice koje su često dobro dispergovane u rastvaraču. Na ovaj način dobijen je koloidni rastvor i/ili suspenzija koja se zove sol. Tokom vremena, dolazi do agregacije koloidnih čestica koje formiraju trodimenzionalnu mrežu koja se zove gel. Dve najbitnije (pod)reakcije u sol-gel procesu su hidroliza i kondenzacija i one vode formiranju M–OH–M ili M–O–M mostova. Amfifilni molekuli surfaktanata imaju tzv. osobinu samo-povezivanja („self-assembly“) prilikom čega mogu graditi različite strukture [48].

Self-Assembly metoda se može definisati kao spontana organizacija/tzv. strukturno-dirigovanje materijala kroz nekovalentne interakcije kao što su: vodonične veze, Van der Waals-ove sile, elektrostatičke sile,  $\pi$ - $\pi$  interakcije i slično, bez spoljašnjih uticaja. Obično se na ovaj način asimetrični molekuli reorganizuju (restruktuiraju) tako da se organizuju u dobro definisane molekularne sastave [49].

Najčešće se koriste amfifilni molekuli surfaktanata ili polimeri koji se sastoje iz hidrofobnog i hidrofilnog dela. U vodenim rastvorima iznad kritične micelarne koncentracije (KMK), surfaktanti se spajaju u micelle, tj. sferične ili cilindrične strukture koje održavaju hidrofilne delove surfaktanta u kontaktu sa vodom, dok se hidrofobni delovi nalaze zaštićeni unutar micela [49].

Predložena su dva mehanizma formiranja periodičnih mezoporoznih materijala korišćenjem jonskih surfaktanata: tzv. „the Liquid Crystal Templating“ (LCT) tokom koga se prvo formira stabilna mezofaza surfaktanta (uz mogućnost korišćenja i neorganskih anjona). Nakon toga se neorganska faza kondenzuje oko faze surfaktanta. U tzv. „Cooperative Self-Assembly“ (CSA) mehanizmu, prvo reaguju neorganske hemijske vrste i molekuli surfaktanta. Zatim, kooperativna nukleacija i agregacija vode formiranju organsko-neorganske hibridne strukture. Konačno, eliminacija molekula surfaktanata vodi formiranju mezoporoznog materijala. Smatra se da je sinteza periodičnih mezoporoznih materijala uključujući ovakve hibridne strukture, verovatno kombinacija ova dva mehanizma [48].

Prilikom formiranja tankoslojnih materijala EISA postupkom, potrebno je napraviti i obezbediti dobro mešanje homogenog rastvora u čiji sastav ulaze surfaktanti, rastvorljivi metal-alkoksid i/ili soli metala, alkohol (najčešće etanol), voda i često kiselina (obično HCl). Početna koncentracija surfaktanta je u ovom rastvoru dosta manja od KMK (kritične micelarne koncentracije). Nakon toga, rastvor se nanosi/deponuje na supstrat pomoću tehnika raspršivanja,

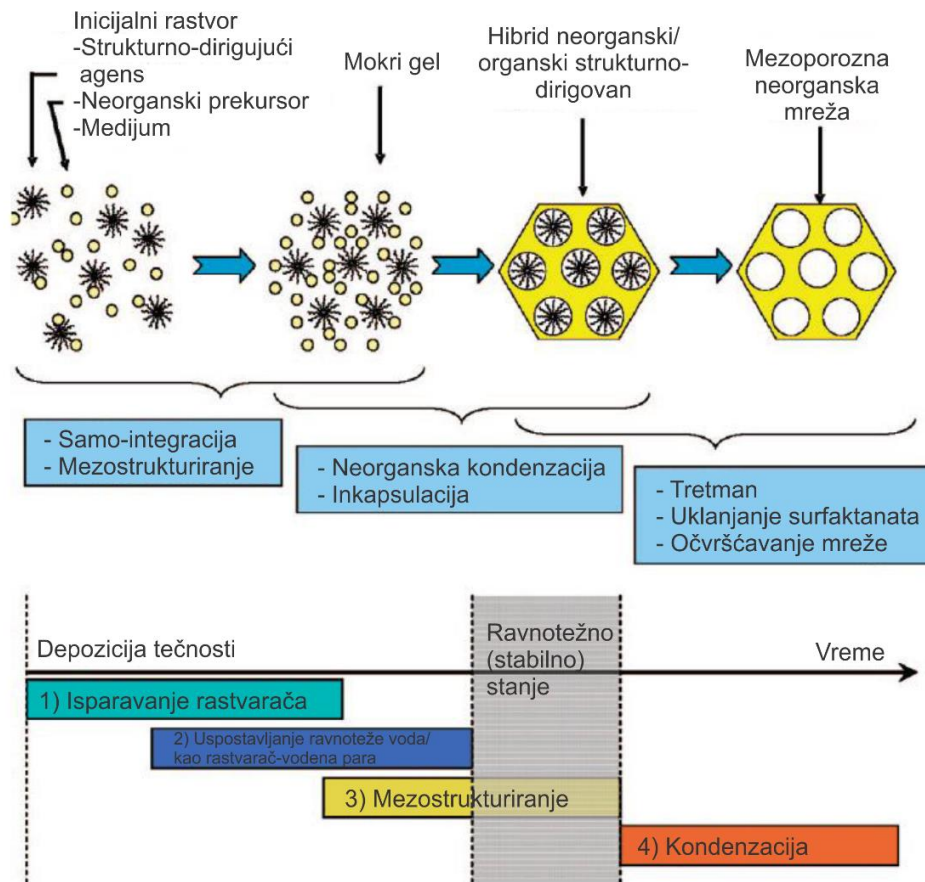
rotacije ili uranjanja/izranjanja prilikom čega dolazi do isparavanja isparljivih komponenti (alkohola, vode i HCl-a) u spoljnu atmosferu vazduha. Tokom početnih faza (10 – 30 s) kao posledica isparavanja alkohola, dolazi do povećanja koncentracija oligomera metalnih oksida i neisparljivih surfaktanata [48].

Ovaj porast koncentracije surfaktanata predstavlja pokretačku silu za samo-povezivanje/samo-organizovanje (self-assembly) organsko-neorganskih hibrida u tečnu kristalnu (LC) fazu. Dalje, sa vremenom, kako dolazi do povećanja koncentracije surfaktanata i dostizanja KMK, micide su formirane, a pored toga dolazi do formiranja organizovane tečno-kristalne mezofaze u kojoj neorganska mreža nije u potpunosti kondenzovana, te se naziva Modulable ili Tunable Steady State (stacionarno stanje koje je moguće modelovati ili podešavati) (MSS/TSS) [48]. U ovoj fazi, voda i molekuli rastvarača u filmu su u ravnoteži sa okolinom i ovde može doći ili do sjedinjavanja ili razdvajanja. Vreme MSS/TSS zavisi od relativne vlažnosti (RH) i može trajati od nekoliko sekundi ili minuta za sistem silicijum(IV)-oksida do nekoliko sati za titan(IV)-oksid. U završnom koraku tzv. templejt je eliminisan da bi se zadržala poroznost i kako bi došlo do potpune kondenzacije neorganske mreže. Nakon toga, obično se vrši kalcinacija u temperaturnom opsegu od 400 do 550 °C da bi se uklonili surfaktanti. Finalna mezostruktura zavisi od tri faktora: odnosa surfaktanta prema prekursoru metal-oksida, prirode prekursora i relativne vlažnosti [48].

Primećeno je da je kritični parametar procesiranja koji određuje formiranje mezostrukture relativna vlažnost (RH) spoljne atmosfere. Drugim rečima, zapremina vode u filmu se menja sa promenom RH i određuje finalnu mezostrukturu [50].

Na Slici 2.5., predstavljena je transformacija od inicijalnog rastvora do finalnog neorganskog mezoporoznog materijala. Prikazani su različiti koraci koji su uključeni u formiranje tankih filmova procesom/metodom EISA [48].

Procesiranje visoko uređenih mezostrukturnih filmova uključuje četiri faze: 1) isparavanje rastvarača koje započinje proces samo-sjedinjavanja/samo-organizovanja (self-assembly), 2) uspostavljanje ravnoteže između vode i rastvarača iz filma sa okolinom, 3) formiranje organsko-neorganske mezostrukture i 4) kondenzacija neorganskog prekursora prilikom čega se formira mezoporozna mreža [48].



**Slika 2.5.** Šematski prikaz različitih koraka tokom EISA procesa [48]

EISA proces predstavlja jednostavan, efikasan i brz način pripreme visoko uniformnih i robusnih filmova. Velika prednost EISA procesa postiže se kada se primenjuje uz tzv. dip-coating tehniku/metodu, jer se može kontrolisati finalna mezostruktura tankih filmova, pažljivom kontrolom procesnih parametara kao što su: temperatura, vreme, relativna vlažnost, pritisak pare i hemijski parametri kao što su: hemijski sastav i pH vrednost [48].

Ova metoda može se koristiti za sintezu  $\text{TiO}_2$ , ali i drugih oksida metala kao što su:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  i  $\text{SnO}_2$  [48].

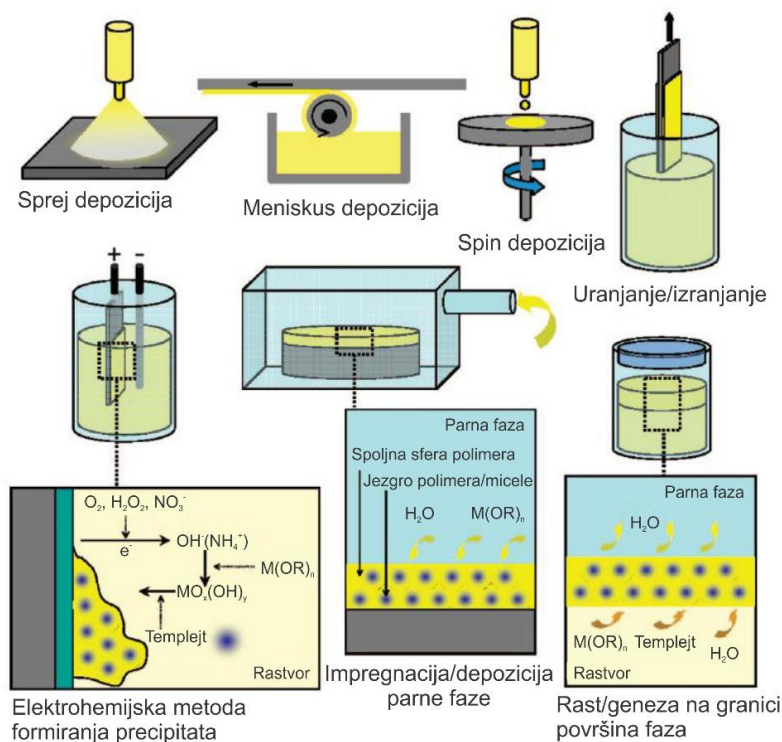
Radi kontrolisanja i dobijanja kvalitetnijih visoko-poroznih mezostrukturnih  $\text{TiO}_2$  materijala dodaju se nejonski surfaktanti. Uglavnom se koriste diblok ili triblok ko-polimerni surfaktanti. Ovi ko-polimeri mogu imati različite kombinacije hidrofilnih i hidrofobnih komponenti, tako da se njihova interakcija sa metalnim hemijskim vrstama može kontrolisati [48].

Primer hidrofilnog bloka uključuje polietilen-oksidi (PEO) i poliakrilnu kiselinu (PAA). Hidrofobne jedinice uglavnom uključuju jedan ili nekoliko blokova: polistiren (PS), polipropilen (PPO), poliizopren (PI) i/ili polivinilpirolidon (PVP) [48].

Prilikom sinteze većine mezoporoznih  $\text{TiO}_2$  materijala sa nejonskim surfaktantima koriste se: Pluronic ko-polimeri koji imaju formulu  $[\text{PEO}]_n[\text{PPO}]_m[\text{PEO}]_n$ . Često korišćeni Pluronic ko-polimeri su: P123  $((\text{PEO})_{20}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{20})$  i F127  $((\text{PEO})_{106}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{106})$ . Različita istraživanja su pokazala da se korišćenjem ovih polimera dobijaju dobro-organizovane/visokoređene  $\text{TiO}_2$  strukture [48]. Glavni tip katjonskih surfaktanata koji se koristi uključuje alkilmetilkvaternarni amonijum jon, geminalni jon itd. [48].

### Procesiranje filma

EISA metoda je pogodna i laka metoda za procesiranje mezoporoznih tankih filmova. Depozicija sola na supstrat/podlogu se može izvršiti korišćenjem nekoliko metoda/tehnika koje su prikazane na Slici 2.6. [48].



**Slika 2.6.** Šematski prikaz različitih metoda za pripremu/depoziciju uređenih mezoporoznih  $\text{TiO}_2$  struktura [48]



Tokom realizacije navedenih metoda, rastvarači se uklanjaju isparavanjem, konvekcijom, i slično. Isparavanje rastvarača podrazumeva formiranje tečnog filma. Nekoliko metoda se može koristiti u ove svrhe, uključujući tzv. dip-coating, spin-coating i film casting [48, 50].

## 2.8. Modifikovani titan(IV)-oksid

Poznato je da su, uprkos brojnim prednostima koje  $\text{TiO}_2$  ima i zbog kojih se široko primenjuje, glavni nedostaci ovog poluprovodnika/fotokatalizatora mogućnost adsorpcije u uskom opsegu talasnih dužina, mala mogućnost iskorišćenja sunčevog spektra i visok stepen rekombinacije nosioca naelektrisanja, elektrona i elektronskih šupljina [51].

Kako bi se poboljšala fotokatalitička efikasnost titan(IV)-oksida korišćene su različite metode sinteze katalizatora, dopiranje različitim elementima, površinske modifikacije, modifikacije/promene sastava kristalnih faza  $\text{TiO}_2$  (udela anataza i rutila) i drugo [51].

Novija istraživanja ukazuju na to da dopiranje može voditi dobijanju fotokatalitičkog sistema sa većom efikasnošću, jer se na ovaj način mogu menjati optičke osobine poluprovodničkog materijala  $\text{TiO}_2$  [19, 52]. Joni dopanta, mogu se ponašati kao tzv. „hvatači“ generisanih elektrona i šupljina i da na taj način mogu sprečavati ili prolongirati vreme potrebno za rekombinaciju ovih nosioca naelektrisanja. Pored toga, joni dopanta mogu pomagati površinski transfer naelektrisanja. Takozvano „dopiranje nečistoćama“ omogućuje proširenje spektralnog od(a)ziva poluprovodnika prema vidljivoj oblasti [52].

Glavni cilj dopiranja jeste dovesti do tzv. batohromnog pomeranja, tj. do smanjenja širine energetskeg procepa ili uvođenja „intra-band gap“ (međuenerski nivo) nivoa, što bi omogućilo adsorpciju fotona iz vidljive oblasti spektra. Procesom dopiranja vrše se promene u elektronskoj strukturi/konfiguraciji katalizatora, te je veoma važno voditi računa da ne dođe do promena u kristalnoj strukturi fotokatalizatora [19].

Često se prilikom dopiranja titan(IV)-oksida, koristi sol-gel metoda sa ciljem poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti. U literaturi, mogu se pronaći različita istraživanja na temu dopiranja  $\text{TiO}_2$ : a) različitim metalima (Pt, Pd, Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Mn, V, Nb, W i Al, Au, Ag; b)

lantanoidima: Nd, La i Eu, Ce; c) nemetalima: C, N, S; N–S ko-dopiranje; d) metal-nemetal ko-dopiranje: Zr-S i drugo [52].

Istraživanja ukazuju na to da je moguće izvršiti aktivaciju  $\text{TiO}_2$  dejstvom vidljivog dela elektromagnetnog spektra zračenja nakon odgovarajućih modifikacija  $\text{TiO}_2$ , što je od velikog ekološkog i ekonomskog značaja, jer se na ovaj način može koristiti sunčeva svetlost. Primećeno je da je dužina trajanja fotokatalitičkog procesa pod dejstvom vidljive svetlosti dosta veća/duža u odnosu na dužinu procesa kada se primenjuje UV zračenje. Stoga, vrši se razvijanje novih metoda za modifikaciju  $\text{TiO}_2$ , koji bi pokazali visoku efikasnost pod dejstvom vidljivog dela elektromagnetnog spektra zračenja [53].

### ***2.8.1. Modifikacija plemenitim metalima***

Postoje brojna istraživanja koja se bave modifikacijom  $\text{TiO}_2$  nanočestica plemenitim metalima sa ciljem dobijanja maksimalne fotoefikasnosti. Mehanizam se može objasniti na sledeći način [53]:

a) dolazi do poboljšanja efikasnosti razdvajanja para elektron/šupljina i promovise se prenos elektrona do površine (Au, Pt i Ag koji su deponovani na površini ili dopirani u/na  $\text{TiO}_2$  mogu da se ponašaju kao tzv. hvatači elektrona, te kao rezultat toga, dolazi do poboljšanja kvantne efikasnosti i favorizuje se oksidacija substrata, organske hemijske vrste – polutanata),

b) dolazi do smanjenja energetske procepa/širine zabranjene zone  $\text{TiO}_2$ , što olakšava transport elektrona iz valentnog u provodni nivo, te se olakšava formiranje oksidativnih hemijskih vrsta kao što su hidroksil radikali,

c) dolazi do promene površinskih svojstava  $\text{TiO}_2$  [53].

Količina dodatog dopanta je veoma važna i utiče na povišenje fotokatalitičke efikasnosti dopiranjem plemenitim metalima. Postoji optimalna količina/doza prilikom dodatka plemenitih metala, do koje oni mogu da se ponašaju kao centri za razdvajanje elektrona i šupljina, čime sprečavaju rekombinaciju naelektrisanja i time poboljšavaju fotokatalitičku aktivnost/efikasnost katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$ . Međutim, iznad optimalne doze, prisutni dopanti se mogu ponašati kao

centri na kojima se odvija proces rekombinacije elektrona i šupljina, što je nepovoljno i dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti [53].

### **2.8.2. Modifikacija prelaznim metalima**

Imajući u vidu da modifikacija  $\text{TiO}_2$  plemenitim metalima nije veoma praktična zbog visoke cene plemenitih metala, modifikacija prelaznim metalima predstavlja dobar i isplativ izbor. Neki od prelaznih metala, koji su u literaturi ispitivani za dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa ciljem povećanja fotokatalitičke aktivnosti su: Fe, Cu, Zn, Sr, Bi, V, Mo i drugi [19, 53].

Dopiranje prelaznim metalima može biti efikasan način poboljšanja fotokatalitičkih osobina katalizatora  $\text{TiO}_2$ . Prisustvo/uloga metalnog jona kao dopanta može biti dvojaka, može poboljšati adsorpciju fotona vidljive oblasti spektra i/ili se ponašati kao hvatač elektrona i elektronskih šupljina, čime sprečava ili smanjuje stepen rekombinacije para elektron/šupljina [51].

Poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti  $\text{TiO}_2$  dopiranjem jonima prelaznih metala zasniva se na tome da joni prelaznih metala mogu obezbediti dodatne energetske (pod)nivoje unutar energetskog procepa (zabranjenje zone) poluprovodnika. Za transfer elektrona iz jednog od ovih nivoa do provodnog nivoa potrebna je manja energija fotona nego kod nemodifikovanog poluprovodnika [19].

Imajući u vidu da je fotokataliza proces koji se odvija na površini čestica katalizatora, neophodno je obezbediti transport elektrona i šupljina do površine fotokatalizatora. Ovo znači da bi metalni jon/dopant trebao da se nađe blizu površine fotokatalizatora, kako bi mogao da obezbedi transfer elektrona i šupljina [19].

U hemijskom smislu, dopiranje  $\text{TiO}_2$  ekvivalentno je uvođenju defekata poput  $\text{Ti}^{3+}$  u rešetku poluprovodnika, gde je oksidacija  $\text{Ti}^{3+}$  jonskih hemijskih vrsta kinetički brža u poređenju sa oksidacijom  $\text{Ti}^{4+}$  [19].

Kao i prilikom dopiranja plemenitim metalima, količina/doza dodatog dopanta prelaznog metala, veoma je važna i neophodno je odrediti optimalnu količinu da bi se postiglo željeno poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti  $\text{TiO}_2$  [19].

Sa porastom koncentracije dopanta dolazi do sužavanja regiona/oblasti prostornog razdvajanja naelektrisanja, čime se postiže bolje razdvajanje parova elektron/šupljina pre nego dođe do njihove rekombinacije. Međutim, kada je koncentracija dopanta visoka, iznad optimalne, oblast prostornog razdvajanja naelektrisanja je veoma uzak, tako da dubina penetracije/prodiranja svetlosti do TiO<sub>2</sub> (uveliko) prevazilazi širinu sloja prostornog (razdvajanja) naelektrisanja. Kao posledica toga, stopa rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina poluprovodnika raste, jer ne postoji dovoljno jako električno polje koje će ih razdvojiti. Na osnovu toga, može se izvesti zaključak da postoji optimalna koncentracija jona dopanta pri kojoj će debljina sloja prostornog razdvajanja naelektrisanja biti slična dubini prodiranja svetlosti [19].

Za dopiranje TiO<sub>2</sub> korišćen je Zr kao dopant, što se može pripisati činjenici da Ti i Zr pripadaju istoj grupi elemenata i njihovi tetravalentni katjoni imaju uporedive vrednosti jonskih radijusa (Zr<sup>4+</sup> ima nešto veći jonski radijus u poređenju sa Ti<sup>4+</sup> jonom) [54]. Pored toga, oksidi oba elementa (TiO<sub>2</sub> i ZrO<sub>2</sub>) pripadaju *n*-tipu poluprovodnika sličnih fizičko-hemijskih osobina, što može voditi njihovoj interakciji tokom sinteze katalizatora [55, 56].

Procesom dopiranja elementima prelaznih metala, mogu nastati modifikacije na površini katalizatora, kao i kristalni defekti. Modifikacije i defekti dovode do promena fotokatalitičkih osobina. Smatra se da uvođenje Zr kao dopanta može dovesti do suzbijanja rekombinacije parova elektron/šupljina procesom „hvatanja“ (trapping) pomenutih nosioca naelektrisanja [55].

## 2.9. Titan(IV)-oksid u obliku praha i tankog filma/(prevlake)

Da bi se određeni proces prečišćavanja otpadnih voda smatrao povoljnim, neophodno je da ispuni dva glavna uslova. Prvi je da omogući potpunu mineralizaciju/uklanjanje prisutnih zagađivača, tako da nakon tretmana ne zaostanu štetna jedinjenja/polutanti ili intermedijeri, te da proces bude ekonomski povoljan [57].

TiO<sub>2</sub> heterogena fotokataliza predstavlja dobro rešenje za tretman (otpadnih) voda i uklanjanje organskih polutanata, koji u vodu dospevaju nakon različitih industrijskih procesa. Međutim, bez obzira na visoku efikasnost heterogeno (foto)katalizovanih procesa, cena procesa za kompletnu mineralizaciju prisutnih organskih polutanata je ipak visoka [57].

TiO<sub>2</sub> se može koristiti u obliku praha ili tankih filmova (prevlaka). Oba oblika imaju svoje prednosti i nedostatke. Veliki broj istraživanja se bavio proučavanjem katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha [58]. Prilikom primene katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha u prečišćavanju otpadnih voda dolazi do disperzije katalitičkog materijala u vodi koji se aktivira dejstvom UV zračenja [59]. Disperzija katalizatora u vodi može negativno uticati na stepen penetracije UV zračenja, jer usled замуćenja, može doći do takozvanog “efekta senke” i ukoliko je primenjena suviše velika količina/doza katalizatora ovaj efekat može dovesti do smanjenja fotokatalitičke efikasnosti [57]. Pored toga, nakon fotokatalitičkog procesa, neophodno je izvršiti uklanjanje dispergovanih čestica TiO<sub>2</sub> praha, što, bilo da se postiže sedimentacijom ili ultrafiltracijom [60], dodatno poskupljuje proces i zahteva utrošak dodatnog vremena. Takođe, ovo otežava proces regeneracije i smanjuje mogućnost ponovne upotrebe katalizatora [61].

Sa ciljem prevazilaženja ovih nedostataka, poboljšanja praktičnosti i efikasnosti primene katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>, u nauci se sve više pažnje poklanja istraživanju imobilisanih sistema i korišćenju TiO<sub>2</sub> u obliku tankog filma imobilisanog na (određenom) supstratu [59]. Upotreba TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova rešava problem uklanjanja katalizatora iz sistema i omogućava razvoj tzv. „samo-čistećih“ i „samo-sterilišućih površina“ [60].

Međutim, karakteristike filmova je teško evaluirati, jer ne postoji odgovarajući referentni materijal kao što je to slučaj sa katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha, gde se rezultati mogu porediti sa najčešće korišćenim konvencionalnim TiO<sub>2</sub> Degussa P25 katalizatorom [58].

Prednosti koje se mogu postići korišćenjem imobilisanih sistema su: veća specifična površina, bolje adsorpcione sposobnosti, povećan broj površinski vezanih hidroksilnih grupa i/ili smanjena rekombinacija nosilaca naelektrisanja [62].

TiO<sub>2</sub> imobilisan na mekim/tankim podlogama obično se naziva TiO<sub>2</sub> membranom ili filmom i može se koristiti u ultra-filtraciji i inaktivaciji bakterija. Imajući u vidu da sadrže TiO<sub>2</sub>, ovakvi filmovi se mogu ponašati i kao „samočisteće površine“. Za imobilizaciju na krutim/čvrstim podlogama uglavnom se koristi staklo, čija je glavna prednost transparentnost, koja, čak i nakon imobilizacije, omogućava olakšan prodor svetlosti što doprinosi fotokatalitičkoj efikasnosti. Oblast ispitivanja imobilizacije TiO<sub>2</sub> na različitim supstratima je veoma važna za primenu u vodenim tretmanima [62].

Procesiranje/dizajniranje mezoporoznih materijala kao tankih filmova je veoma bitno za dobijanje visoko kontrolisanih/visoko-organizovanih poroznih sistema. Organizovani mezoporozni TiO<sub>2</sub> filmovi sintetisani korišćenjem surfaktanata kao templejta, predstavljaju obećavajuće materijale za heterogeno-katalizovane procese jer poseduju unutrašnju aktivnost, visoku specifičnu površinu i usku distribuciju pora po veličini. Mogućnost korišćenja surfaktanata može dalje omogućiti dobijanje uniformnih filmova bez pukotina sa uređenom mezoporoznošću [62].

Međutim, pored brojnih prednosti, postoje dva glavna nedostatka u primeni mezoporoznih filmova u industriji, a to su: 1) prisustvo amorfne komponente koja se ne može eliminisati jednostavnom kalcinacijom, jer na taj način dolazi do kristalizacije u zidovima pora koja je obično praćena uništavanjem mezopora zbog razlike u zakrivljenostima između kristala TiO<sub>2</sub> i sferičnih zidova mezopora; 2) nije lako kontrolisati debljinu mezoporoznih filmova (često je neophodno pripremiti filmove sa većom debljinom kako bi se obezbedila dovoljna količina katalizatora za postizanje željene fotokatalitičke efikasnosti) [63].

Veliki broj istraživanja, bavio se proučavanjem uticaja uslova procesiranja mezoporoznih sistema na fizičko-hemijske karakteristike i uređenje mezoporozne strukture filmova (a time i fotokatalitičku efikasnost sintetisanih materijala) kao što su: starenje, ugradnja prelaznih metala, pH vrednost rastvora prekursora, temperatura kalcinacije i drugo [63, 64, 65, 66].

Problem kristalichnosti delimično se može rešiti odabirom pažljivog termalnog/termijskog tretmana pod dejstvom (relativno) niskog rezidualnog pritiska (obično 5-10 mbar) na deponovane filmove. Ova metoda naziva se odložena brza kristalizacija (delayed rapid crystallization – DRC) i sastoji se iz dva koraka. U prvom koraku, odlaže/prolongira se vreme termijskog tretmana na niskom (rezidualnom) pritisku primenom temperatura ispod temperature kristalizacije, nakon toga, u drugom koraku, primenjuje se kalcinacija na povišenoj temperaturi kako bi došlo do kristalizacije u kratkom vremenskom periodu [63].

Debljina deponovanih filmova zavisi od gustine, viskoznosti sola, kao i brzine uranjanja/izranjanja supstrata. Viskoznost sola uglavnom zavisi od koncentracije surfaktanata i temperature. Međutim, ovi parametri mogu se menjati samo u uskom opsegu kako ne bi došlo do značajnog gubitka uređene strukture filmova. Koncentracija kiseline, takođe se može menjati sa ciljem kontrolisanja viskoznosti sola. Pored toga, viskoznost sola se može menjati na kraju procesa

kondenzacije dodavanjem jedinjenja koja nisu direktno uključena u tzv. self assembly proces. Stoga, glavni parameter regulisanja debljine filmova tokom EISA procesa jeste brzina uranjanja/izranjanja supstrata [63].

U novije vreme pristupa se proizvodnji filtera na bazi titan-mreža za prečišćavanje voda i vazduha. Filteri se pripremaju oblaganjem titan-mrežica  $\text{TiO}_2$  nanočesticama, nakon čega se vrši kalcinacija. Filteri su testirani u reakcijama uklanjanja metilen plavo boje iz vode i acetaldehida iz vazduha prilikom čega su pokazali visoku fotokatalitičku efikasnost [59].

Primećena je značajna razlika između  $\text{TiO}_2$  u obliku tankih filmova i u obliku praha. Kod filmova, ne dolazi do sinterovanja što omogućava mogućnost održavanja veće koncentracije površinski aktivnih centara. Samim tim, reakcija na dejstvo fotona će pre biti pod uticajem površinskih efekata, nego efekata kvantnih veličina. Prednost filmova je što postoji mogućnost modifikacije osobina/karakteristika tankih filmova postupkom samo-organizovanja/reorganizacije uređenih  $\text{TiO}_2$  nanočestica [67].

Modifikacija fizičko-hemijskih karakteristika tankih filmova na bazi  $\text{TiO}_2$  dopiranjem prelaznim metalima je svakako jedna od bitnih metoda za buduća (dalja) istraživanja, koja se može koristiti za unapređenje procesa [67].

## 2.10. Primena $\text{TiO}_2$ u tehnologiji životne sredine i industriji

Nanočestični titan(IV)-oksid primenjuje se u različitim oblastima: u procesu tretmana vode, prečišćavanja i uklanjanja zagađujućih materija iz vazduha i vode, proizvodnji materijala koji poseduju osobinu „samočišćenja“, a kako su primećena i antibakterijska svojstva, koristi se i u medicinske svrhe [21].

Nakon otkrića Fujishima-e i Honda-e, 1972. god. [68] da se pomoću  $\text{TiO}_2$ , voda može razložiti na vodonik i kiseonik, došlo je do velikog interesovanja za ispitivanje mogućih primena titan(IV)-oksida u različitim oblastima. Mogućnost dekompozicije vode korišćenjem  $\text{TiO}_2$ , veoma je važna jer se na ovaj način može dobiti vodonik koji se dalje može koristiti za dobijanje električne energije u gorivnim ćelijama, za dobijanje takozvanog „čistog“ goriva i energije bez nastanka štetnog  $\text{CO}_2$  [59, 69]. Primećena sposobnost  $\text{TiO}_2$  da vrši oksidaciju organskih polutanata

iskorišćena je u uklanjanju/degradaciji organskih polutanata u životnoj sredini, kako u otpadnim vodama, tako i u zagađenom vazduhu [59].

Zahvaljujući ovim osobinama,  $\text{TiO}_2$  se naširoko primenjuje u medicini, arhitekturi (naročito u očuvanju kulturnog nasleđa), građevinarstvu (izgradnji fasada, boja i premaza za enterijer, tapeta, pločica), autoindustriji (čistijim tehnologijama, izradi stakala i ogledala, koja se ne magle), industriji hrane, tekstilnoj industriji, zaštiti životne sredine (prečišćavanje voda i vazduha), proizvodnji „samočišćućih materijala“ i drugo [69].

Fujishima i saradnici [70] primetili su da nakon ozračivanja UV elektromagnetnim zračenjem dolazi do promena na površini  $\text{TiO}_2$  usled kojih on postaje super-hidrofoban prema vodi, tj. postaje nekvašljiv [21].

Na Slici 2.7. prikazane su različite mogućnosti primene  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora u životnoj sredini i za dobijanje energije [71].



Slika 2.7. Različite primene  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora [71]



Osobina hidrofobnosti  $\text{TiO}_2$ , iskorišćena je za proizvodnju stakala i ogledala koja se ne magle [21]. Pored toga, istovremene sposobnosti nekvašenja i oksidativne osobine  $\text{TiO}_2$  daju jedinstvene karakteristike ovom materijalu da njegova površina, nakon izlaganja sunčevoj svetlosti, duže vreme ostane čista [59]. Ova osobina titan(IV)-oksida poznata kao „efekat samočišćenja“, iskorišćena je kroz pravljenje  $\text{TiO}_2$  prevlaka za održavanje prozora, uklanjanje mrlja sa zidova, smanjenje gustine kolonija mikroorganizama na bolničkim zidovima, oksidaciju filmova ulja koji se formiraju na vodama i drugo [21].

### **2.10.1. Primena fotokatalize za prečišćavanje voda**

Da bi se tretman prečišćavanja voda smatrao efikasnim, neophodno je obezbediti ekonomsko-isplativ proces za uklanjanje/razgradnju polutanata pri atmosferskom pritisku na sobnoj temperaturi [71]. Titan(IV)-oksid je poluprovodnik, koji je dosta istraživan u protekle dve decenije i primenjuje se u različitim oblastima [72], među kojima tretman otpadnih voda zauzima posebno mesto.

Prisustvo boja, koje potiču iz tekstilne industrije i drugih industrija, u otpadnim vodama, predstavlja veliku opasnost za životnu sredinu i jedan je od ključnih problema od globalnog značaja sa kojima se moderna nauka (današnjice) suočava [56, 73]. Otporne organske boje, široko se koriste u industriji tekstila i fotografije i predstavljaju veliki ekološki problem u svetu.

Procenjeno je da se između 1 i 20% otpadnih materija, koje nastaju prilikom procesa bojenja oslobodi u otpadne vode [74, 75]. Čak i male koncentracije tekstilnih boja, značajno utiču na vodenu sredinu [76]. One mogu imati kancerogeno i mutageno dejstvo i stoga su veoma opasni polutanti za ljude i vodene organizme [77].

Tradicionalne metode, kao što su uništavanje termijskim tretmanom [78, 79] biodegradacija [80] i različiti procesi adsorpcije [81, 82] su neefikasne kada je neophodno uklanjanje organskih polutanata iz vode. Razlog ovome su sledeće činjenice: biološki tretmani zahtevaju dugotrajne procese, termički tretmani su energetske neefikasni, dok procesi adsorpcije uključuju transfer mase polutanta iz jedne faze u drugu [80].

Heterogena fotokataliza se pokazala jednom od obećavajućih (novih) tehnologija za tretman otpadnih voda, naročito ukoliko su prisutni organski zagađivači (boje) [83]. Zahvaljujući svojim

brojnim povoljnim karakteristikama  $\text{TiO}_2$  je jedan od češće korišćenih fotokatalizatora u borbi protiv zagađenja životne sredine [73]. Titan(IV)-oksid je visoko aktivan, stabilan u širokom opsegu radnih/procesnih uslova, hemijski i biološki inertan, nekoroziivan, netoksičan i jeftin [84]. Titan(IV)-oksid se može sintetisati konvencionalnom sol-gel metodom, koja je relativno brza i isplativa sa jedne strane i pruža mogućnost za dobijanje katalizatora sa poželjnim karakteristikama sa druge strane [85].

$\text{TiO}_2$  pokazuje visoku fotokatalitičku aktivnost prilikom razgradnje i mineralizacije velikog broja različitih organskih i neorganskih zagađivača koji se mogu naći u životnoj sredini do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i bezbednih neorganskih anjona [21]. Uspešno je korišćen npr. za oksidaciju polihlorbifenila u vodi, cijanida, organohlorida i perhloretilena koji zagađuju zemljište i površinske vode [21].

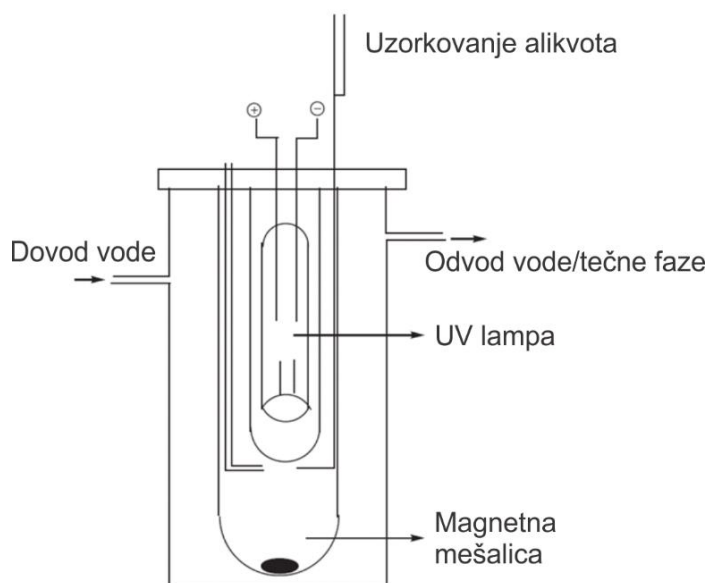
Pod dejstvom UV zračenja na površini  $\text{TiO}_2$  mogu se degradirati i/ili mineralizovati različiti zagađivači koji se mogu naći u vodenim sistemima poput haloalkana, alifatičnih alkohola, karboksilnih kiselina, aromatičnih jedinjenja, polimera, surfaktanata, pesticida i boja [86].

Titan(IV)-oksid se pokazao efikasnim u fotokatalitičkim reakcijama razgradnje velikog broja hemikalija koje se koriste u poljoprivredi, kao što su: pesticidi, fungicidi i herbicidi [87].

Pored organskih jedinjenja, istraživanja su pokazala da se  $\text{TiO}_2$  uz UV zračenje može koristiti za uspešno uklanjanje toksičnih metalnih jona kao što su:  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  i  $\text{Cr(VI)}$ . Takođe, iz vodenih rastvora moguće je redukovati i druge metalne jone poput jona  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$  i  $\text{Fe}$  [21].

Brojni toksični anjoni mogu biti oksidovani do potpuno bezbednih ili manje toksičnih jedinjenja korišćenjem  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora. Na primer, nitriti mogu biti oksidovani do nitrata; sulfidi, sulfiti i tiosulfati do sulfata; cijanid do izocijanida; azot do nitrata [88].

Na Slici 2.8. priložen je šematski prikaz fotohemijskog reaktora, koji se može koristiti u ispitivanjima fotokatalitičkih reakcija degradacije boja [89].



Slika 2.8. Šematski prikaz fotoreaktora [89]

### 2.10.2. Prečišćavanje vazduha

U novije vreme, u spoljašnji građevinski materijal koji se koristi prilikom pravljenja zgrada (cement, boje) vrši se inkorporacija/dodavanje  $\text{TiO}_2$  materijala, što značajno smanjuje koncentraciju štetnih supstanci iz vazduha kao što su:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i isparljiva organska jedinjenja [21].

Pored toga,  $\text{TiO}_2$  nanočestice mogu degradirati isparljiva organska jedinjenja poput trihloretilena, izooktana, acetona, metanola, metilen-hlorida i drugo.  $\text{TiO}_2$  poseduje visoki potencijal za primenu u industrijskim procesima i zatvorenim prostorijama za uklanjanje isparljivih organskih jedinjenja [21].  $\text{TiO}_2$  može oksidovati ugljovodonike, alkohole, CO, amonijak,  $\text{SO}_2$ , kao i bakterije na vazduhu pod dejstvom UV zračenja i/ili solarne svetlosti [21].

### 2.10.3. Biocidno, antibakterijsko dejstvo i sterilizacija

U literaturi je publikovano svojstvo  $\text{TiO}_2$  čestica na platini da uklanjaju/ubijaju neke ćelije mikroba (*Coenzyme A*, *Lactobacillus acidophilus*, *Sac-charomyces cerevisiae* i *Escherichia coli*)

u potpunosti, pod uticajem zračenja lampe halogenog elementa ili ksenonske lampe, nakon 120 min. Istraživanja su pokazala da se fotokatalitičkim dejstvom  $\text{TiO}_2$  mogu uništiti/ubiti *Escherichia coli* bakterije, *Streptococcus sobrinus* AHT bakterije, *Pseudomonas aeruginosa* protein i *Candida albicans* gljivice, čak i ćelije kancera (kao što su HeLa ćelije tumora i *Legionella pneumophila*) [21].

Pretpostavlja se da su dekompozicija ćelijske membrane i gubitak njene permeabilnosti glavni razlog uništenja bakterija ovim putem. Fotokatalitičko dejstvo  $\text{TiO}_2$  zasniva se na uništenju zida mikroorganizama, što dalje prati progresivno oštećenje ćelijske membrane i intracelularnih komponenti [21].

Pored toga, istraživanja su pokazala da  $\text{TiO}_2$  čestice i u mraku pokazuju efekat na ćelijsku membranu bakterija, što nije primećeno kada se ostvari npr. kontakt između  $\text{SiO}_2$  čestica i bakterija [90]. Grupa autora [90] je zaključila da pre ozračivanja kontakt između  $\text{TiO}_2$  nanočestica i bakterija u mraku izaziva oštećenje spoljašnje membrane i najverovatnije lipopolisaharida bakterija [86].

Osobina  $\text{TiO}_2$  nanočestica da (pod dejstvom UV zračenja) ubija mikrobe, koristi se i u operacionim salama [21].

#### **2.10.4. Fotokatalitički tretman ćelija kancera**

Sredinom 1980-ih godina Fujishima i drugi ispitivali su mogućnost primene  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora, koji je pokazao dobra oksidaciona svojstva prilikom degradacije organskih materija, u uništavanju ćelija kancera [91, 92]. Prva istraživanja pokazala su pozitivno dejstvo i efekat u uništavanju kancerogenih ćelija HeLa, kada se primeni polarizovana UV ozračena  $\text{TiO}_2$  film-elektroda i ozračena koloidna suspenzija  $\text{TiO}_2$ . Nakon toga, vršena su brojna istraživanja sa ciljem dobijanja boljih rezultata i unapređenja procesa, primećeno je da je moguće vršiti selektivno ubijanje/uništavanje (pojedinačnih) ćelija kancera korišćenjem polarizovanih, ozračenih  $\text{TiO}_2$  mikroelektroda [91].

## **2.11. Procesni parametri kod primene titan(IV)-oksida za prečišćavanje voda**

Na efikasnost fotokatalitičkog procesa, prilikom primene  $\text{TiO}_2$  za uklanjanje organskih polutanata poput boja i pesticida, nekoliko procesnih parametara imaju veliki uticaj kao što su: pH vrednost ispitivanog rastvora, inicijalna/početna koncentracija prisutnog polutanta (boje, pesticida), veličina čestica katalizatora i njihova koncentracija, tj. količina/doza dodatog katalizatora, bilo da se nalazi u obliku praha i/ili tankog filma, intenzitet zračenja, talasna dužina primenjenog zračenja, temperatura reakcionog sistema, prisustvo elektron-akceptora i drugi [93].

### ***2.11.1. Uticaj mase/količine katalizatora***

Poznato je da korišćena količina/doza katalizatora ima uticaja na fotokatalitičku efikasnost procesa. Istraživanja su pokazala da povećanje mase/količine katalizatora može voditi ka povećanju ili smanjenju stepena degradacije polutanata [93]. Vršena su brojna istraživanja na ovu temu i primećen je efekat da sa povećanjem primenjene doze/količine katalizatora dolazi do linearnog povećanja efikasnosti procesa, tj. degradacije organskih polutanata do određenog nivoa. Nakon određene vrednosti, sa daljim povećanjem količine katalizatora, istraživanja su pokazala da dolazi do smanjenja stepena degradacije [93, 94].

Ovo se može objasniti time da se sa porastom količine katalizatora povećava broj katalitički aktivnih centara, samim tim povećava se i količina adsorbovanih fotona, što ima za posledicu povećanje stepena degradacije polutanata [4, 93]. Sa daljim povećanjem količine katalizatora, dolazi do smanjenja prodora UV zračenja kroz (suspendovani) rastvor [93], jer višak  $\text{TiO}_2$  čestica može stvoriti tzv. efekat „ekranizacije“ svetlosti, koji smanjuje broj  $\text{TiO}_2$  čestica izloženih UV zračenju [94], što dalje vodi smanjenju fotokatalitičke efikasnosti. Pored toga, primećeno je da pri velikim količinama katalizatora, može doći i do aglomeracije čestica, što može rezultovati u smanjenju specifične površine katalizatora i takođe imati negativan uticaj na efikasnost procesa razgradnje [93].

Prilikom izvođenja efikasnog i optimizovanog fotokatalitičkog procesa, neophodno je odrediti optimalnu/(najpovoljniju) količinu katalizatora, kako bi se izbegao utrošak nepotrebnog viška katalizatora, koji bi onemogućio/imao negativan efekat na potpunu adsorpciju fotona elektromagnetnog zračenja [93].

### **2.11.2. Uticaj inicijalne koncentracije polutanta (boje)**

Primećeno je da se prilikom primene različitih inicijalnih koncentracija polutanta, razlikuje i vreme koje je potrebno za postizanje kompletne mineralizacije (istih) [94]. Grupe naučnika su došle do zaključka da se sa povećanjem inicijalne koncentracije polutanta, stepen razgradnje povećava (ili ostaje konstantan) do određenog nivoa, nakon čega dolazi do značajnog smanjenja efikasnosti procesa [93, 95, 96].

Sa povećanjem inicijalne koncentracije boje, povećava se i broj molekula boje koji su dostupni za pobuđivanje i energetski transfer. Ova zavisnost može biti povezana sa formiranjem nekoliko monoslojeva na površini  $\text{TiO}_2$ , koje se dešava pri višim koncentracijama boje. Sve dok se ne dostigne kritični nivo, površina katalizatora nije u potpunosti pokrivena što vodi konstantnoj brzini reakcije [93].

Smatra se da je, sa povećanjem inicijalne koncentracije polutanta, neophodno obezbediti veći broj neophodnih aktivnih centara potrebnih za degradaciju koji se nalaze na površini [93].

Međutim, pri konstantnoj količini katalizatora i konstantnom/ujednačenom intenzitetu zračenja broj formiranih radikala ( $\cdot\text{OH}$  i  $\cdot\text{O}_2^-$ ) na površini katalizatora je konstantan, tako da je sa povećanjem koncentracije polutanta (relativan) broj katalitički aktivnih centara nedovoljan/smanjen [8, 93].

Pored toga, sa povećanjem koncentracije polutanta, broj adsorbovanih molekula polutanta (boje) na površini katalizatora se povećava, kao i broj generisanih intermedijera na površini katalizatora, koji dalje sporije difunduju sa površine katalizatora [8]. Sve ovo može voditi smanjenju prodiranja svetlosti do površine katalizatora i aktivnih centara katalizatora, i smanjenju broja adsorbovanih fotona od strane čestica katalizatora, što finalno rezultuje u smanjenju fotokatalitičke efikasnosti [93]. Kao posledica toga, smanjuje se i količina generisanih hidroksil radikala, jer su aktivni centri zauzeti molekulima boje. Pored toga, pri visokoj inicijalnoj

koncentraciji boje, povećava se optička gustina i otežana je i penetracija/prodor UV zračenja kroz rastvor boje do površine katalizatora, što takođe negativno utiče na aktivaciju TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora [93].

### **2.11.3. Uticaj pH vrednosti rastvora**

Proučavanje uticaja pH vrednosti na efikasnost procesa fotodegradacije organskih polutanata (boja) je veoma zahtevno, jer pH vrednost može uticati kako na osobine (površinsko naelektrisanje) primenjenog katalizatora, tako i na osobine/naelektrisanje posmatranog organskog polutanta (protonovanje/deprotonovanje) [4].

Kada se razmatra uticaj pH vrednosti na fotokatalitičku degradaciju boja, veoma je važno uzeti u obzir tri moguća reakciona mehanizma koji se tom prilikom mogu odvijati, kao i činjenicu da oni zavise od prirode supstrata/reagujućih hemijskih vrsta i pH vrednosti rastvora. Mogući reakcioni mehanizmi su: a) napad hidroksil radikala; b) direktna oksidacija dejstvom pozitivnih šupljina i c) direktna redukcija dejstvom elektrona u provodnom nivou [93]. Smatra se da su pozitivno naelektrisane šupljine zaslužne za oksidaciju pri niskim pH vrednostima, dok su hidroksil radikali dominantne hemijske vrste pri neutralnim ili visokim pH vrednostima [8]. Sa promenom pH vrednosti rastvora menja se i stepen elektrostatičkog privlačenja/odbijanja između površine katalizatora i organskih molekula polutanata, što može rezultovati u poboljšanju ili inhibiciji fotokatalitičke efikasnosti TiO<sub>2</sub> katalizatora [8].

pH vrednost može uticati na površinsko naelektrisanje čestica katalizatora, veličinu agregata koje katalizator formira, naelektrisanje slobodno-radikalnih vrsta koje nastaju za vreme fotokatalitičke oksidacije [8, 94], položaj provodnog i valentnog nivoa [94], zatim može uticati na proces adsorpcije i desorpcije, kao i na stepen razdvajanja fotogenerisanih parova elektron-šupljina na površini čestica poluprovodnika [93]. Pored toga, promena pH vrednosti rastvora može dovesti i do protonovanja ili deprotonovanja organskih polutanata, što dalje može imati uticaja na njihovu adsorpciju i fotokatalitičku degradaciju [8].

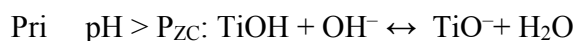
Poznato je da TiO<sub>2</sub> pokazuje amfoterne osobine [93], stoga varijacije pH vrednosti rastvora mogu uticati na izoelektričnu tačku (površinskog naelektrisanja) TiO<sub>2</sub> [94], što bi značilo da se na njegovoj površini može razviti, kako pozitivno, tako i negativno naelektrisanje u zavisnosti od pH

vrednosti sredine (može doći do promene površinskog naelektrisanja  $\text{TiO}_2$ ), što dalje može imati bitan uticaj na adsorpciju molekula polutanta (boje) na  $\text{TiO}_2$  površini [93].

U brojnim (literaturnim) istraživanjima, ispitivana je tačka nultog naelektrisanja ( $P_{ZC}$ ) sa ciljem utvrđivanja uticaja pH vrednosti na fotokatalitički proces.  $P_{ZC}$  je stanje kada je površinsko naelektrisanje  $\text{TiO}_2$  nula ili neutralno, ono se nalazi u opsegu pH vrednosti od 4,5 do 7,0 i on zavisi od upotrebljenog katalizatora [94]. Za  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 publikovano je da ima  $P_{ZC} \sim 6,25$  [8, 97].

Prilikom promene pH vrednosti reakcionog sistema i podešavanja tako da je  $\text{pH} < P_{ZC}(\text{TiO}_2)$ , površina katalizatora postaje pozitivno naelektrisana, tom prilikom dolazi do elektrostatičkog privlačenja  $\text{TiO}_2$  i negativno naelektrisanih molekula (polutanata). Ovakvo elektrostatičko privlačenje između  $\text{TiO}_2$  i naelektrisanih anjonskih organskih jedinjenja, olakšava adsorpciju anjonskih organskih polutanata na površini  $\text{TiO}_2$ . Pri  $\text{pH} > P_{ZC}(\text{TiO}_2)$  površina  $\text{TiO}_2$  katalizatora postaje negativno naelektrisana, što omogućuje lakšu adsorpciju katjonskih organskih jedinjenja/polutanata i odbijanje anjonskih vrsta [94].

Uticaj kisele i bazne sredine na gustinu površinskog naelektrisanja  $\text{TiO}_2$  katalizatora, može se predstaviti sledećim jednačinama [94]:



Uticaj pH vrednosti na distribuciju površinskog naelektrisanja (klastera)  $\text{TiO}_2$  katalizatora je veoma veliki. U literaturi je navedeno da je distribucija  $\text{TiOH} \geq 80\%$  pri  $3 < \text{pH} < 10$ ;  $\text{TiO}^- \geq 20\%$  pri  $\text{pH} > 10$  i  $\text{TiOH}_2^+ \geq 20\%$  pri  $\text{pH} < 3$ . Konstante hemijskih reakcija ovih reakcija pri različitim pH vrednostima su:  $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$  i  $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8,0$  [94, 98].

Pored toga, interakcija između samih čestica katalizatora  $\text{TiO}_2$  takođe zavisi od primenjene pH vrednosti rastvora, na šta utiče i veličina čestica. Kada je pH vrednost jednaka tački nultog naelektrisanja, površina katalizatora je neutralna, nema odbijanja između čestica koje bi izazvalo razdvajanje čvrsto-tečno faza i dolazi do agregacije čestica što vodi sedimentaciji katalizatora. Ova osobina koristi se prilikom regeneracije katalizatora nakon primene u tretmanima otpadnih voda (u reaktorima) [94]. Stoga, mora se imati u vidu da je kontrolisanje i primena optimalne pH vrednosti veoma važna za dobijanje efikasnog tretmana otpadnih voda [94].



### **2.11.4. Uticaj talasne dužine i intenziteta UV zračenja**

Poznato je da  $\text{TiO}_2$  ima široki energetski procep od 3,2 eV, tj. 3,0 eV za anataz i rutil, respektivno, što je ograničavajući faktor i dopušta aktivaciju katalizatora korišćenjem svega 4-5% (sunčevog) spektra zračenja. Zbog toga, neophodno je veštačko ozračivanje katalitičkog materijala UV lampama određenih intenziteta i talasnih dužina ispod 380 nm (UV-A svetlošću). Brojna istraživanja dokazala su da je ozračivanje  $\text{TiO}_2$  materijala UV-A svetlošću dovoljno za aktivaciju katalizatora [94].

U brojnim istraživanjima, primećeno je da je prilikom primene većeg intenziteta zračenja, dominantan proces formiranja parova elektron/šupljina, dok je proces rekombinacije istih neznatan, a kao posledica toga, povećava se stepen degradacije polutanata [93]. Često se može primetiti i linearna korelacija između stepena degradacije organskih polutanata i intenziteta zračenja [99].

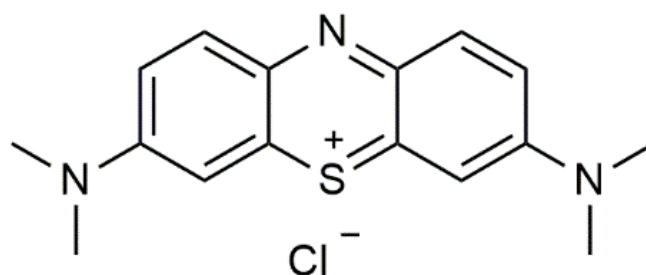
Pored intenziteta zračenja, poznato je i da talasna dužina zračenja ima uticaja na efikasnost fotokatalitičkog procesa, pri čemu se veruje da zračenje kraćih talasnih dužina (veće energije) dovodi do povećanja stepena formiranja parova elektron/šupljina što vodi poboljšanju katalitičkog procesa [93]. Međutim, neki organski molekuli/polutanti mogu adsorbovati UV zračenje manjih talasnih dužina. Venkatachalam i saradnici [100] su primetili da 4-CP pokazuje sposobnost da adsorbuje svetlost talasne dužine 254 nm, zbog čega je efikasnost procesa veća pri korišćenju UV lampe talasne dužine 365 nm [8], što može voditi nastanku neželjenih sporednih reakcija i kao posledica toga, umanjeњу efikasnosti fotokatalitičke reakcije [93].

## **2.12. Mogući polutanti i efekti primene fotokatalize**

Prisustvo boja, koje potiču iz tekstilne industrije i drugih industrija, u otpadnim vodama, predstavlja veliku opasnost za životnu sredinu i jedan je od ključnih problema sa kojima se moderna nauka (današnjice) suočava [73]. Oslobođanje otpadnih voda u ekosistem dovodi do eutrofikacije i poremećaja za vodene organizme, a predstavlja ekološki i estetski problem [101].

### 2.12.1. Metilen plavo

Metilen plavo ima heteropoliaromatičnu strukturu (heterociklično aromatično jedinjenje) koje, ukoliko se nađe u životnoj sredini, može izazvati različite poremećaje i imati veoma štetno dejstvo na vodeni svet i zdravlje ljudi [102, 103]. Na Slici 2.9. je prikazana struktura metilen plavo boje [103].



**Slika 2.9.** Hemijska struktura metilen plavo boje [103]

Metilen plavo boja je jako plavo obojena katjonska tiazinska boja, koja se široko primenjuje u tekstilnoj i brojnim drugim industrijama, u hemiji kao redoks indikator, u medicini kao antidot prilikom trovanja cijanidima, kao antiseptik u veterini i za *in vitro* dijagnostiku u biologiji, citologiji, hematologiji i histologiji [104]. Metilen plavo boja se ne smatra visoko toksičnom [103], međutim, akutno izlaganje ovoj boji, (ukoliko se udahne) može izazvati poteškoće u disanju, dok ukoliko se unese u organizam, može izazvati brojne probleme poput mučnine, povraćanja, glavobolje, izraženog znojenja, bolnog mokrenja, dezorijentisanosti i methemoglobinemije [103, 104].

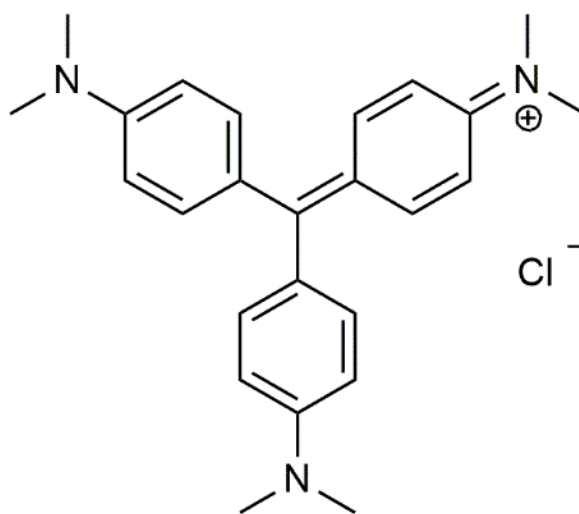
### 2.12.2. Kristal violet

Kristal violet (KV) je katjonska boja koja pripada trifenilmetanskoj (triarilmetanskoj) grupi jedinjenja. Široko se primenjuje u papirnoj industriji, industriji kože i štampe, industriji bojenja najlona, vune, pamuka i svile [101, 105, 106]. Pored toga, kristal violet neretko se koristi kao agens za bojenje u bakteriološkim i histopatološkim ispitivanjima [105], u forenzici za razvijanje otisaka prstiju, kao i u veterini [107]. Može biti kancerogena, toksična i ispoljavati mutagena svojstva za

vodene organizme i ćelije sisara (sisare i biljke). Udisanje praha ove boje može izazvati glavobolju, kašalj, otežano disanje, methemoglobinemiju i cijanozu. Ukoliko se unese u organizam (proguta) može dovesti do mučnine, povraćanja, methemoglobinemije, a uneta u većim količinama može dovesti i do prestanka rada kardiovaskularnog sistema.

U vodenim rastvorima, KV se nalazi u ravnoteži sa KV leukokarbinolom u zavisnosti od pH vrednosti sredine. Ukoliko dođe do apsorpcije od strane vodenih organizama, riba, ova jedinjenja veoma brzo prelaze putem crevne flore u leuko-kristal violet (LCV). Istraživanja su pokazala da se ovi metaboliti mogu zadržati u mišićima soma sa vremenom života od oko 10 dana, a u mastima i drugim organima mogu opstati još duže. US Nacionalni Toksikološki Program je objavio da KV pokazuje kancerogene i mutagene efekte kod glodara. Primećeno je da leuko-forme dovode do nastanka tumora bubrega, jetre i pluća kod miševa [107].

Na Slici 2.10. prikazana je hemijska struktura KV boje [106]. Ova jedinstvena struktura sadrži elektron donorske grupe što ovu boju čini veoma stabilnom [108].



**Slika 2.10.** Hemijska struktura kristal violet boje [106]

Hemijskom koagulacijom se mogu prilično dobro ukloniti boje iz vodenih sredina, međutim, na ovaj način stvara se velika količina mulja, koja i sama predstavlja problem jer se mora ukloniti iz vode. Proces uklanjanja boja iz voda aktivnim ugljem može biti efikasan, ali je ovaj način prečišćavanja skup [106]. Pored toga, korišćene su brojne druge metode sa ciljem prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže boje, kao što su hemijska precipitacija i flokulacija, fotoliza, adsorpcija, elektrohemijski tretmani i slično [105].

Fotokatalitička degradacija uz primenu  $\text{TiO}_2$  katalizatora se pokazala veoma uspešnom i povoljnom za prečišćavanje otpadnih voda i uklanjanje organskih zagađivača, posebno boja.  $\text{TiO}_2$  je netoksičan, poseduje visoku fotohemijску stabilnost i ima pristupačnu cenu što ga čini dobrim izborom [105].

### **2.12.3. 2,4-dihlorfenoksisirćetna kiselina (2,4-D)**

Pesticidima se smatraju supstance koje se koriste za uništavanje štetočina, u širem smislu. Podela pesticida može se izvršiti prema nameni (algicidi, fungicidi, insekticidi, pesticidi za uništavanje korova, glodara i drugo) i prema hemijskoj strukturi (organofosfati, karbamati, organohloridi i drugo). Problem zagađenja koje nastaje usled korišćenja pesticida u poljoprivredi je globalnog nivoa. Često koncentracija ostataka pesticida prevazilazi dozvoljenu granicu što može biti veoma opasno, kako za životnu sredinu (vazduh, vodu i zemljište), tako i za zdravlje životinja i ljudi [109].

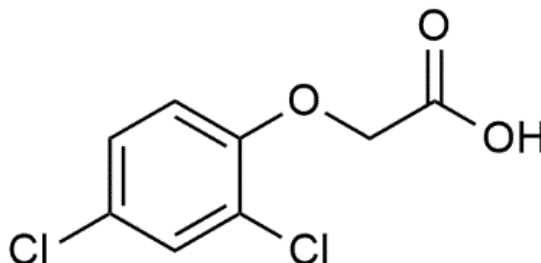
2,4-D jedan je od najčešće korišćenih herbicida na svetu, zahvaljujući svojoj efikasnosti, visokoj selektivnosti i niskoj ceni [110, 111]. Pripada grupi herbicida fenoksi kiselina. 2,4-D, njegove soli i estri se široko primenjuju u poljoprivredi za kontrolisanje rasta korova (kod pšenice, ječma, ovsa, pirinča, kukuruza i drugih žitarica [112]) i velikih listova [110].

Međutim, nakon upotrebe u poljoprivredi (obradivom zemljištu), ovaj pesticid može dospeti u vodenu sredinu što može rezultovati širenjem njegovih ostataka [110]. Često je primećeno prisustvo ostataka ovog herbicida u površinskim i podzemnim vodama [113].

Međutim, nakon upotrebe u poljoprivredi (obradivom zemljištu) za kontrolu rasta korova, ostaju depoziti na površini zemljišta [110], koji se rastvaraju u vodi [114] i veoma lako na ovaj način dospevaju u površinske i podzemne vode [113]. Čak i veoma mala količina ovih kontaminanata predstavlja veliki problem za toksikologiju voda i kvalitet pijaće vode [114].

Biološko razlaganje ovog pesticida u vodi je jako sporo, a vreme poluživota se kreće od 6 do 170 dana u zavisnosti od okolnosti [110]. Primećene su različite količine 2,4-D u površinskim i otpadnim vodama, čak i dugo vreme(na) nakon upotrebe [114]. Imajući u vidu sve navedeno, kao i to da je dobro poznato veoma štetno i opasno dejstvo po živi svet (kako životinje, tako i ljude – poznato je njegovo dejstvo kao endokrinog disruptora [112, 113]), neophodno je uklanjanje ove

supstance/hemikalije odgovarajućim tretmanima iz voda. Ukoliko se 2,4-D unese u organizam, proguta, može dovesti do povraćanja, bolova u trbuhu, dijareje, hipotenzije i brojnih drugih problema [115]. Na Slici 2.11. je prikazana hemijska struktura 2,4-D herbicida [112].



**Slika 2.11.** Hemijska struktura 2,4-dihlorfenoksisirćetne kiseline [112]

Brojne metode korišćene su za uklanjanje pesticida iz životne sredine, kao što su fotokatalitička degradacija [116, 117], napredni oksidacioni procesi [118], ozonizacija [119], adsorpcija [120] i drugo [111]. Među ovim metodama, fotokataliza najbliže zadovoljava potrebe za kompletnom degradacijom hemijske strukture pesticida, pored toga, zadovoljava i druge zahteve kao što su: niska cena, dostupnost reagenasa i jednostavnost radnih uslova [110].

### 2.13. Kinetički teorijski modeli u primeni foto-katalizatora

Za opisivanje kinetike heterogenih katalitičkih procesa, često se koristi Langmuir-Hinshelwood-ova kinetika. Langmuir-Hinshelwood-ova jednačina koja opisuje kinetiku heterogenih katalitičkih sistema je:

$$r = -\frac{dC}{dT} = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (1)$$

gde r: predstavlja brzinu reakcije koji se menja sa vremenom [121].

Veličina r u jednačini (1) je predstavljena u uslovima inicijalne brzine reakcije,  $r_0$ , kao funkcija inicijalne koncentracije boje,  $C_0$ , ili u uslovima  $C_e$ , gde je  $C_e$  ravnotežna koncentracija boje u rastvoru nakon završenog eksperimenta u mraku. Inicijalni stepen reakcije u funkciji  $C_0$  i  $C_e$ , dat je jednačinama (2) i (3), respektivno [121]:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \quad (2)$$

$$r_0 = \frac{k_r K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

Parametri  $k_r$  i  $K$  koji su funkcija  $C_0$  ili  $C_e$ , mogu se predvideti linearnizacijom jednačina (2) i (3) na sledeći način [121]:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (4)$$

Mnogi istraživači pretpostavljaju da jednačina (1) predstavlja kinetiku prvog reda za uslove  $KC \ll 1$ . Nedavno su neka istraživanja objavila da L-H kinetika data u jednačini (2), može biti kinetika nultog reda za  $KC_0 \gg 1$ . Ipak, ukoliko je L-H izraz napisan u uslovima inicijalne brzine reakcije za  $KC_0 \gg 1$ , L-H kinetika neće biti redukovana na kinetiku nultog reda [121].

U slučaju jednačine (1), konstante  $k_r$  i  $K$  mogu biti izračunate iz odgovarajućeg integracionog izraza. Ova jednačina integrisana je u granicama:  $C=C_0$ , kada je  $t=0$  i  $C=C$  kada je  $t=t$ . Integracijom se dobija jednačina [121]:

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (5)$$

Ukoliko je  $KC \ll 1$ , onda je jednačina (1) redukovana na:

$$r = k_r K C \quad (6)$$

Integracijom jednačine (6) u granicama:  $C=C_0$  kada je  $t=0$  i  $C=C$  kada je  $t=t$ , dobija se jednačina:

$$-\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = k_1 t \quad (7)$$

gde je  $k_1 = k_r K$ .

Važno je napomenuti da u uslovima  $KC \gg 1$ , jednačina (1) ne može biti redukovana na kinetiku nultog reda. Ukoliko je  $KC \gg 1$ , tada se jednačina (5), koristi za predviđanje konstanti  $k_r$  i  $K$  u L-H izrazu [121].

$C_e$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ) – ravnotežna koncentracija boje u rastvoru nakon završetka eksperimenta u mraku,

$C_0$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ) – inicijalna koncentracija boje,

$C$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ) – koncentracija boje u bilo kom vremenu  $t$  tokom procesa degradacije,

$K$  – ravnotežna adsorpciona konstanta, tj. adsorpcioni koeficijent boje na površini katalizatora,

$k_r$  – konstanta limitirajućeg stepena reakcije kada je postignut maksimum pokrivenosti pri eksperimentalnim uslovima,

$r$  ( $\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) – brzina reakcije,

$r_0$  ( $\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) – inicijalna brzina reakcije,

$t$  (min) – vreme kontaktiranja,

$k_0$  ( $\text{min}^{-1}$ ) – konstanta brzine reakcije nultog reda [121].

Za veoma male koncentracije, L-H jednačina se može pojednostaviti na jednačinu pseudo-prvog reda [122]:

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (8)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (9)$$

gde je:  $k$  konstanta pseudo-prvog reda [122].

### **3. Eksperimentalni deo**



### 3.1. Metodološki pristup, predmet i ciljevi realizovanog naučnog istraživanja

Postavljeni predmet ove doktorske disertacije je određivanje optimalnih parametara sinteze katalizatora na bazi nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i tankog filma. U okviru predmeta doktorske disertacije izvršena je sinteza  $\text{TiO}_2$ , te modifikacija katalizatora upotrebom odabranog dopanta (metala/oksida metala) i/ili polimera, kao i kompletna fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora. Degradacija i/ili konverzija polutanata (odabranih organskih boja i pesticida) u model vodenim sistemima pod uticajem UV zračenja je izabrana za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti i/ili efikasnosti sintetisanih katalizatora. Pored toga, izvršeno je i ispitivanje (potencijalne) antimikrobne aktivnosti sintetisanih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i tankog filma.

Ciljevi ove disertacije su:

- Definisanje i optimizacija uslova sinteze radi dobijanja katalizatora na bazi nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$  povoljnih fizičko-hemijskih karakteristika (izbor prekursora, primena različitih termičkih tretmana, sušenje, te kalcinacija i/ili aktivacija katalitičkih uzoraka na različitim temperaturama, pH vrednost sredine, gasna atmosfera za sintezu i/ili aktivaciju katalizatora),
- Ispitivanje uticaja modifikacije katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha ugradnjom dopanta ( $\text{ZrO}_2$ ) (u različitim masenim udelima, kalcinacija na različitim temperaturama) na fizičko-hemijska svojstva katalizatora te korelacija istih sa ispitivanom fotokatalitičkom i antimikrobnom aktivnošću,
- Ispitivanje uticaja primene/korišćenja polimera kao strukturno dirigujućih agenasa (Pluronic F127 i PSM02) prilikom sinteze katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma na teksturalna, strukturna, morfološka svojstva sa ciljem poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti u ispitivanim reakcijama fotokatalize i antimikrobne aktivnosti,
- Utvrđivanje i optimizacija procesnih parametara u reakcijama degradacije odabranih boja (metilen plavo i kristal violet) i pesticida (2,4-dihlorfenoksisirćetna kiselina), radi postizanja većeg efekta razgradnje i/ili konverzije molekula polutanata do manje štetnih ili potpuno benignih po životnu i/ili radnu sredinu,

- Ispitivanje antimikrobne aktivnosti sintetisanih materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i tankog filma protiv odabranih bakterijskih vrsta (gram-pozitivnih i gram-negativnih) (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* i *Staphylococcus aureus*).

## 3.2. Sinteza katalizatora

### 3.2.1. Sinteza katalizatora na bazi titan(IV)-oksida u obliku praha

Serijski katalizatori na bazi  $\text{TiO}_2$  sintetisani su modifikovanom sol-gel metodom korišćenjem titan(IV)-izopropoksida (Sigma Aldrich, Co.) kao prekursora. Pripremljena su dva rastvora na sledeći način: prvi rastvor napravljen je rastvaranjem stehiometrijski određene, odmerene zapremine titan(IV)-izopropoksida u 2-propanolu u inertnim uslovima, u atmosferi azota,  $\text{N}_2$ . Drugi rastvor, napravljen je mešanjem vode i 2-propanola u zapreminskom odnosu 1:3, a zatim dodat prvom u kapima uz konstantnu brzinu mešanja na magnetnoj mešalici u inertoj atmosferi azota u vremenskom periodu od jednog sata. Zapremina vode preračunata je tako da se dobije molarni odnos  $\text{Ti} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6$  [56, 123].

Nakon toga, pH vrednost ovako dobijene suspenzije podešena je korišćenjem 1 mol/dm<sup>3</sup> rastvora NaOH na 10 i/ili 13 [56, 123, 124]. Dobijeni talog/precipitat potom je filtriran, ispiran većom zapreminom destilovane vode, zatim smešom izopropanola i vode (1:1) i osušen na temperaturi 105-110 °C u periodu od tri sata u statičkim uslovima. Posle toga, izvršena je kalcinacija praškastog materijala na različitim temperaturama u opsegu od 450 do 800 °C u periodu od tri sata pod temperaturnim režimom brzine zagrevanja 10 °C u minuti. Ovako dobijeni katalizatori su označeni sa  $\text{TiO}_2\text{-Y-T}$ , gde je Y pH vrednost sredine tokom sinteze katalizatora, a T temperatura kalcinacije [56, 123, 124].

### **3.2.2. Sinteza dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha**

Dopirani katalizatori sintetisani su rastvaranjem  $ZrOCl_2 \times 8H_2O$  (Sigma Aldrich, Co.) u destilovanoj vodi do odgovarajuće koncentracije rastvora  $ZrOCl_2$  prema nominalnom masenom udelu  $ZrO_2$  koji se teži/želi ugraditi u  $TiO_2$ , i impregnacijom prethodno sintetisanih katalizatora na bazi  $TiO_2$  u obliku praha. Impregnacija na  $TiO_2$ /ugrađivanje  $ZrO_2$  dopanta na/u  $TiO_2$  je vršena korišćenjem rotacionog vakuum-uparivača. Dodata količina dopanta je preračunata tako da se dobiju dopirani katalizatori sa masenim udelom od 2,5; 5,0 i 10,0 mas. % dopanta. Ovaj maseni udeo izabran je sa ciljem dobijanja dopiranog katalizatora sa dovoljnom količinom katjona  $ZrO_2$  inkorporiranog u kristalnu rešetku  $TiO_2$  koja bi mogla pozitivno/povoljno uticati na kristalnu strukturu i poboljšati fotokatalitičku efikasnost nemodifikovanog katalizatora na bazi titan(IV)-oksida. Nakon impregnacije, uzorci su osušeni na temperaturi od 105 °C u periodu od sledeća 3 sata i kalcinirani na dve različite temperature (600 i 800 °C) u periodu od 3 sata korišćenjem temperaturnog režima uz brzinu zagrevanja 10 °C/min [56, 123].

Dobijeni uzorci su označeni: X-Zr-TiO<sub>2</sub>-Y-T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>, gde je X količina dodatog dopanta ( $ZrO_2$ ) u masenim procentima (maseni udeo), Y primenjena pH vrednost tokom procesa sinteze čistog/nemodifikovanog katalizatora na bazi  $TiO_2$  (pre procesa dopiranja), T<sub>1</sub> temperatura kalcinacije nakon sinteze, sol-gel postupkom, nemodifikovanog materijala/katalizatora na bazi  $TiO_2$  (pre procesa dopiranja) i T<sub>2</sub> temperatura kalcinacije katalizatora nakon procesa dopiranja.

### **3.2.3. Sinteza katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku tankog filma**

Kao podloga (supstrat) za nanošenje katalizatora na bazi  $TiO_2$  u obliku tankog filma, korišćene su silicijumske pločice W5 kvaliteta (dimenzija: 25 x 10 x 1,5 mm), prethodno očišćene u acetonu ili etanolu i osušene na 30 °C u periodu od 30 minuta, neposredno pre korišćenja. Sve korišćene hemikalije bile su najvećeg stepena čistoće i primenjivane su bez dodatnih modifikacija/prečišćavanja [77].

Rastvori za potapanje „dip coating“ pripremljeni su rastvaranjem 6,0 ml  $TiCl_4$  u 50 ml 98% etanola, u inertnoj atmosferi u komori za rad u inertnoj atmosferi. Tokom egzotermnog procesa koji je bio praćen porastom temperature rastvora, formirane su koloidne čestice  $TiO_2$ . Nakon

jednog sata trajanja reakcije, rastvor prekursora ohlađen je do sobne temperature, zatim je dodata smeša alkohola i vode (50 ml etanola i oko 10 ml vode), koja je sadržala jedan od dva strukturno dirigujuća agensa, Pluronic F127 tri blok kopolimer ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ; molarne mase 12.600) ili PSM02 polimer (PEO-PBD-PEO, molarne mase PBD monomera/kopolimera 10.000). Molski odnos je bio proračunat tako da između  $\text{TiCl}_4$  i F127 bude 1 : 0,001, dok je između  $\text{TiCl}_4$  i PSM02 molski odnos bio 1 : 0,01. Ovako pripremljeni rastvori mešani su na magnetnoj mešalici u periodu od 24 sata, na sobnoj temperaturi. Dodata zapremina dejonizovane vode preračunata je tako da prema ostalim konstituentima rastvora bude u molskom odnosu  $\text{TiCl}_4 : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 30 : 10$  [77].

Pripremljeni rastvori budućeg katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  sa odgovarajućim polimerima, deponovani/naneti su u obliku tankih filmova na prethodno pripremljene silicijumske podloge/supstrate tehnikom potapanja (uranjanja/izranjanja) supstrata u rastvor/sol (tzv. „dip coating“ tehnikom) u kombinaciji sa „Evaporation-Induced Self-Assembly“ (EISA) metodom. Proces uranjanja/izranjanja supstrata izvođen je u tzv. „dip-coating“ komori na 25 °C korišćenjem dve različite brzine uranjanja/izranjanja supstrata (na taj način dobija se različita količina  $\text{TiO}_2$  katalizatora u obliku filma na podlozi), 60 ili 200 mm/min kako bi tečna faza bila naneta na podloge u različitim debljinama. Relativna vlažnost vazduha u dip-coating komori podešena je na 40%. Deponovani filmovi, najpre su kondicionirani na temperaturi od 70 °C u periodu od tri sata uz protok sintetičkog vazduha brzinom 10 cm<sup>3</sup>/min. Nakon toga,  $\text{TiO}_2$  filmovi su kalcinirani na temperaturama od 400 ili 450 °C, u periodu od 30 minuta, takođe uz protok sintetičkog vazduha, pri brzini protoka vazduha 10 cm<sup>3</sup>/min (dinamički uslovi) [77]. Prilikom kalcinacije katalizatora u obliku tankog filma primenjen je temperaturni režim uz brzinu zagrevanja 1 °C/min [77]. Ovako dobijeni katalizatori su označeni sa  $\text{TiO}_2\text{-A-B}$ , gde je A polimer/strukturno dirigujući agens korišćen prilikom sinteze katalizatora, a B temperatura kalcinacije katalizatora u obliku tankog filma.

### **3.3. Fizičko-hemijska karakterizacija osobina katalizatora**

#### ***3.3.1. Karakterizacija teksturalnih svojstava katalizatora***

Za određivanje teksturalnih svojstava katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha i tankog filma (specifične površine katalizatora, zaremene pora i srednjeg prečnika pora (veličine pora)) korišćena je (Brunauer-Emmett-Teller) BET metoda, dok je (Barrett-Joyner-Halenda) BJH metoda korišćena za određivanje poroznosti ispitivanih katalitičkih sistema (distribucije pora po veličini, zapremini pora itd.). Merenja su izvedena upotrebom instrumenta Micromeritics ASAP 2010. Ova merenja, zasnovana su na principu adsorpcije i desorpcije tečnog azota pri odgovarajućim temperaturama (nižim od temperature kalcinacije) i pritiscima (LTN<sub>2</sub>AD), uz korišćenje helijuma/argona kao nosećeg gasa. Pre merenja svi uzorci su degasirani na temperaturi od 250 °C i pritisku  $3 \times 10^{-5}$  mbar u trajanju od 4 sata [56, 77, 123, 124].

Veličine/vrednosti specifičnih površina kod katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova izražene su kao BET m<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub> filma po m<sup>2</sup> planarne dimenzije supstrata [77].

#### ***3.3.2. Karakterizacija strukturnih svojstava katalizatora***

Kristalografska analiza katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha urađena je X-zračnom difrakcionom (XRD) metodom na instrumentu Philips APD-1700 difraktometru uz korišćenje bakarne antikatode i monohromatora pod operacionim uslovima radnog napona i jačine struje 40 kV i 55 mA [56, 123, 124].

Prilikom ispitivanja kristalne strukture katalizatora u obliku tankog filma na bazi TiO<sub>2</sub> korišćen je instrument Philips PW-1710 difraktometar sa bakarnom antikatodom i monohromatorom u režimu rada pri (radnom) naponu i jačini struje 40 kV i 55 mA [77].

XRD difraktogrami su snimljeni u opsegu 2θ uglova od 10 do 80° sa ciljem određivanja kristalne strukture i veličine kristalita katalizatora (dijametar kristalita) [56, 123, 124]. Srednja veličina kristalita izračunata je pomoću Šererove jednačine [125]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

gde je:  $d$  – veličina zrna kristalne faze (nm),  $\lambda$  – talasna dužina upotrebljenog X-zračenja (nm),  $K$  – Šererova konstanta, tj. dimenzioni faktor čija vrednost može varirati u zavisnosti od prirode ispitivanog materijala,  $\beta$  – širina na poluvisini pika najvećeg intenziteta (Rad) i  $\theta$  – Bragg-ov ugao difrakcije koji se čita na apscisi difraktograma (°).

Zapreminski udeli anataz ( $W_A$ ) i rutil ( $W_R$ ) kristalnih faza izračunati su pomoću jednačine (Spurr i Mayers) [126, 127]:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.265 \left(\frac{I_R}{I_A}\right)} \times 100\% \quad (2)$$

gde su:  $I_A$  i  $I_R$  – intenziteti pikova najintenzivnijih pikova za kristalne faze anataz (101) i rutil (110), respektivno.

### 3.3.3. Karakterizacija morfoloških svojstava katalizatora

Morfologija reljefa (površine) i stepen aglomeracije katalizatora na bazi  $TiO_2$  u obliku praha određivani su primenom SEM JEOL JSM-6460LV skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Uzorci su pre snimanja pripremljeni naparavanjem mikronskim slojem zlata sa ciljem povećavanja njihove provodljivosti, primenom tzv. „sputter-ing“ sistema. Operacioni uslovi prilikom snimanja bili su: jačina struje 30 mA, radno rastojanje 50 mm, vreme 180 s i ubrzanje-radni napon 25 kV. Primenjena uvećanja bila su u opsegu od 1.000 do 200.000x uz mogućnost razdvajanja od 5 nm. Korišćene brzine snimanja uzoraka nanostrukturnog materijala na bazi  $TiO_2$  su: tzv. fina, označena sa „3“ i super-fina sa „4“. Brzina „3“ ponuđena od strane SEM softvera kao „fino“ skeniranje izabrana je zbog povremenih problema u radu sa brzinom „4“, poznatom kao „super fina“ stopa skeniranja. Problem se manifestovao u vidu „plutajuće“ slike koja se javljala pri većim uvećanjima [56, 123, 124].

Za određivanje mikrostrukture i morfologije kalciniranih katalizatora na bazi  $TiO_2$  u obliku tankih filmova korišćen je instrument SEM, JEOL 7401 F pri akceleraciji elektrona od 5,0 kV [77].

Korišćenje softvera ImageJ omogućilo je određivanje (okvirne-srednje) veličine i raspodele pora (po dimenzijama) pomoću statističkog pristupa koji se bazira na merenju najmanje prečnika 100 pora [77].

### ***3.3.4. Karakterizacija termičkih/termijskih svojstava katalizatora***

Ispitivanja termičke stabilnosti katalizatora i faznih promena u funkciji od promene/porasta temperature vršena su korišćenjem: termo-gravimetrijske (TG) i diferencijalne termalne analize (DTA).

Merenja su vršena na aparatu Derivatograph MOM, M-1000 u statičkim uslovima u temperaturnom opsegu: 20-1000 °C. Korišćena je brzina zagrevanja od 10 °C/min i brzina hlađenja od 20 °C/min.

### ***3.3.5. Karakterizacija površinskih svojstva katalizatora***

Infracrvena spektroskopska metoda sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) korišćena je za procenu prisustva i broja katalitički aktivnih centara čvrstih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha (određivano je i prisustvo kiselih Bronštedovih i Luisovih centara na površini). Analize su rađene nakon što je izvršena adsorpcija/fizisorpcija piridina na uzorcima tumačenjem FTIR spektara dobijenih nakon i pre adsorpcije piridina.

Uzorci su pripremljeni za snimanje FTIR spektara KBr tehnikom za pripremu čvrstih uzoraka. Za ispitivanje površinskih svojstava katalizatora u obliku praha korišćen je Win Boem Easy FTIR spektrometar sa rezolucijom 2 cm<sup>-1</sup>. FTIR spektri su snimljeni u opsegu talasnih brojeva između 4000 i 400 cm<sup>-1</sup> [56, 123].

### 3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora

#### 3.4.1. Fotokataliza odabranih boja metilen plavo (MP) i kristal violet (KV)

Fotokatalitička aktivnost sintetisanih katalizatora na bazi titan(IV)-oksida u obliku praha i tankog filma ispitivana je u reakcijama degradacije/konverzije odabranih boja (metilen plavo i kristal violet) u stepenoj eksperimentalnoj proceduri:

1) Fotoliza – podrazumeva ispitivanje uticaja UV zračenja odabrane talasne dužine na model rastvor odabranog polutanta (boje MP i/ili KV bez prisustva katalizatora (tzv. slepa proba)),

2) Test adsorpcije – podrazumeva praćenje adsorpcije odabrane boje na površini katalizatora bez uticaja UV zračenja, u mraku,

3) Fotokatalitička degradacija – podrazumeva ispitivanje stepena degradacije odabrane boje (MP ili KV) u prisustvu sintetisanih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  (u obliku praha ili tankog filma) pod uticajem UV zračenja odabrane talasne dužine i intenziteta, nakon završetka prethodne adsorpcije polutanta na površini katalizatora u mraku.

Promena koncentracije boja u svakom od pomenutih procesa praćena je korišćenjem UV/vis spektrofotometra UV – 1650<sub>PC</sub> SHIMADZU. Apsorpcioni maksimum metilen plavo boje javlja se (praćen je) na talasnoj dužini 664 nm, a kristal violet boje na 590 nm.

Fotolitički test je izvršen/urađen u cilju razgraničenja fotolitičkog efekta od fotokatalitičkog; tj. da se ne bi eventualna fotoliza podrazumevala i tumačila u okviru fotokatalitičkog efekta.

Nakon ispitivanja procesa fotolize, ispitivana je adsorpcija odabranog polutanata (boja MP i/ili KV) na površini katalizatora tako što je odmerena određena količina katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha ili postavljen supstrat sa katalizatorom na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma određene debljine na dno reakcionog suda, a zatim u isti dodat model vodeni rastvor ispitivane boje određene koncentracije. Ovako pripremljen uzorak mešan je magnetnoj mešalici konstantnom brzinom tokom 24 sata u mraku. Proces adsorpcije boje praćen je sve do uspostavljanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže molekula boje (MP i/ili KV) na površini katalizatora. Test adsorpcije se izvodi kako bi se izbegla neželjena adsorpcija boje na površini katalizatora tokom fotokatalitičke reakcije. Nakon 24 sata, uzorcima katalizatora dodata je sveža zapremina rastvora odabrane boje



(MP i/ili KV) i praćena promena koncentracije boje narednih 12 sati snimanjem apsorbancije na UV/Vis spektrofotometru. Adsorpcija je smatrana završenom kada se koncentracija boje nije menjala sa vremenom ili kada je izmerena neznatno veća koncentracija/adsorbancija na spektrofotometru u poređenju sa test rastvorom. Ovaj efekat ukazivao je na to da je tada površina ispitivanog katalizatora bila zasićena molekulima ispitivanog polutanta (boje) pre izvođenja fotokatalitičkog procesa i proces adsorpcije je bio završen [123].

Po završetku procesa adsorpcije boje na površini katalizatora, pristupa se ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti/efikasnosti sintetisanih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> korišćenjem model rastvora odabranih polutanata, boja metilen plavo i kristal violet.

Ispitivanje fotokatalitičke degradacije/konverzije odabranih boja (MP i KV), vršeno je korišćenjem UV zraćenja u UV reaktoru (Roth Co.) pri procesnim uslovima: 16 W, 2,5 mW/cm<sup>2</sup> na talasnoj dužini zraćenja od 254 i/ili 366 nm, uz mešanje na magnetnoj mešalici konstantnom brzinom mešanja, na originalnoj pH vrednosti, ukoliko nije drugačije naznačeno. Rastojanje između reakcionog sistema (ispitivanog rastvora) i UV lampe/i u svim postavkama fotokatalitičkih eksperimenata je održavano konstantnim (10 cm) [56, 77, 123, 124].

Radi optimizacije procesa fotokatalitičke razgradnje odabranih boja (metilen plavo i kristal violet) ispitivani su uticaji sledećih procesnih parametara:

- Uticaj inicijalne koncentracije odabranog polutanta (boje), u opsegu  $5 \times 10^{-3}$  do  $10 \times 10^{-3}$  mmol/dm<sup>3</sup>
- Uticaj količine primenjenog katalizatora, u opsegu od 0,030 do 0,075 g
- Uticaj pH vrednosti model rastvora boje, pH od 5 do 9
- Uticaj talasne dužine UV zraćenja,  $\lambda$ , 254 i 366 nm
- Ponovno korišćenje katalizatora u ciklusima, od 1 do 4 ciklusa

U tačno određenim vremenskim intervalima, alikvoti su uzimani iz ispitivanih rastvora i snimani pomoću UV/Vis spektrofotometra. Prilikom korišćenja katalizatora u obliku praha, alikvoti su centrifugirani i filtrirani pre snimanja kako bi se uklonile čestice katalizatora koje bi ometale snimanje na UV/Vis spektrofotometru [56, 123, 124].

Za određivanje fotokatalitičke efikasnosti sintetisanih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> korišćena je sledeća jednačina:

$$\text{Efikasnost procesa (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

gde je  $C_0$  – inicijalna koncentracija rastvora ispitivanog polutanta (boje),  $C_t$  – koncentracija rastvora ispitivanog polutanta (boje) u određenom vremenskom intervalu [124].

### **3.4.2. Fotokataliza odabranog pesticida 2,4-dihlorfenoksisirćetne kiseline (2,4-D)**

Prilikom ispitivanja fotokatalitičke degradacije pesticida, takođe su prvenstveno ispitivani procesi fotolize (uticaja UV zračenja na model rastvor odabranog pesticida bez prisustva kazalatora) i adsorpcije pesticida na površini katalizatora na istovetan način kao što je opisano prilikom fotolize i adsorpcije ispitivanih model rastvora organskih boja kao polutanata. Ispitivana/paraćena je razgradnja/konverzija pesticida pod uticajem UV zračenja, u prisustvu vodonik-peroksida, bez katalizatora. Ispitivana je fotokatalitička degradacija pesticida u prisustvu katalizatora i UV zračenja sa i bez korišćenja vodonik-peroksida odgovarajućih koncentracija.

Prilikom ispitivanja fotokatalitičke degradacije odabranog pesticida, eksperimenti su uvek izvođeni pri identičnim uslovima, u UV reaktoru, pod uticajem dve UV lampe intenziteta zračenja  $730 \mu\text{W cm}^{-2}$  i na talasnoj dužini 254 nm, pri konstantnoj brzini mešanja na magnetnoj mešalici.

Na Slici 3.1. prikazana je slika UV fotoreaktora. Izvor UV zračenja su živine lampe niskog pritiska, snage 28 W, sa maksimumom zračenja na 254 nm, proizvođača Philips-Holandija. Na gornjoj strani komore, nalazi se deset UV lampi, koje su spreda pokrivene limom. Kako bi se osigurala sigurnost pri radu, na vratima je postavljen mikroprekidač koji isključuje lampe u slučaju otvaranja vrata u toku rada. Fotoreaktor ima tajmer koji može meriti vreme do 160 minuta. Postoji mogućnost nezavisnog uključivanja 2, 4, 6, 8 ili 10 lampi, čime se može menjati intenzitet zračenja od  $730 \mu\text{W cm}^{-2}$  do  $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ . Zbog zagrevanja lampi tokom rada, sa leve strane reaktora u visini lampi postavljeni su ventilatori za uduvanje vazduha, a sa desne strane na gornjem delu reaktora nalaze se ventilatori koji izbacuju vazduh, što omogućava hlađenje lampi. Otvori za ventilatore su pokriveni aluminijumskim plastificiranim limom, koji sprečava prolaz UV zračenja.



Slika 3.1. UV fotoreaktor

### ***3.4.3. Masena spektrometrija – određivanje degradacionog puta organskih boja i pesticida/degradacionih intermedijera i produkata konverzije odabranih polutanata***

Nakon fotokatalitičkog procesa uzorci (aliquoti) su analizirani korišćenjem masenog spektrometra LCQ Advantage (Thermo, Finnigan, USA) sa ortogonalnim elektrosprej (ESI) izvorom i jonskim trapom kao analizatorom u pozitivnom/negativnom modu rada instrumenta.

Direktno ubrizgavanje ispitivanih rastvora boje u maseni spektrometar omogućilo je dobijanje dobro razvijenih ESI masenih spektara sa niskim šumom i intenzivnim signalima (uzorci su analizirani u pozitivnom modu instrumenta). Parametri izvora bili su: napon kapilare 3000 V, izlaz kapilare -65 V, odvod 15 V, LMCO 45 Th. Azot je korišćen kao noseći gas pri brzini protoka 4,0 L/min, pritisak raspršenog gasa bio je 6 psi, a radna temperatura azota 150 °C. Rastvori uzoraka su direktno uneti u izvor ESI pomoću špric pumpe pri brzini protoka od 150 µl/h. Rezultati su dobijeni upotrebom Xcalibur softvera (Thermo, USA). Prezentovani spektri predstavljaju prosečnu vrednost dobijenu na osnovu 30 signala [128].

Proizvodi degradacije odabranog pesticida (2,4-D) su analizirani elektrosprej - jonizacionom masenom spektrometrijom u negativnom modu (ESI-MS, Thermo LCQ Advantage, USA). Uslovi snimanja spektara su: napon kapilare 3500 V, kolizionni gas helijum, protok 5  $\mu\text{L min}^{-1}$ , temperatura kapilare 200 °C, napon na sočivima 15V.

### **3.4.4. Ispitivanje antimikrobne aktivnosti katalizatora**

Za ispitivanje antimikrobne aktivnosti nanostrukturnog katalizatora na bazi titan(IV)-oksida u obliku praha i katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma, korišćeni su laboratorijski test sojevi iz ATCC kolekcije (American Type Culture Collection): *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 10031) i *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). Odabir je izvršen na osnovu činjenice da su to medicinski značajni humani patogeni i najčešće su korišćeni sojevi u istraživanjima/ispitivanjima antimikrobne aktivnosti nanomaterijala drugih autora.

#### **3.4.4.1. Antimikrobna aktivnost nanostrukturnog katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku praha**

Antimikrobna aktivnost katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha je ispitivana korišćenjem kvantitativne metode: dinamičkog šejk testa (Dynamic shake test) i mikrodilucionog testa (Microdillution test) [129, 130].

#### **Dinamički šejk test**

Dinamički šejk test (ASTM E 2149-01 - American Society for Testing and Materials) je standardni test za određivanje antimikrobne aktivnosti imobilisanog antimikrobnog agensa pri uslovima dinamičkog kontakta sa ispitivanim mikroorganizmima, sa izvesnim modifikacijama [129]. Od prekonocnih kultura ispitivanih bakterijskih sojeva, odgajanih na (Muller-Hinton agaru) MHA, napravljene su suspenzije u fosfatnom puferu koncentracije 0,3 mmol/dm<sup>3</sup> (pH 7,2), optičke gustine 0,5 McFarlanda, koja odgovara brojnosti od 10<sup>8</sup> CFU/ml (colony-forming unit, CFU). Od tako dobijenih suspenzija su pripremljene radne suspenzije brojnosti 10<sup>5</sup> CFU/ml.

(Pod)uzorak od po 1 g od svakog uzorka nanostrukturnog katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha je dodat u erlenmajere ispunjene sa po 50 ml radne suspenzije svakog bakterijskog soja. Svi erlenmajeri su šejkirani/mućkani pri 190 rpm-a u vremenskom periodu od 1 h. Nakon toga, u cilju dobijanja pojedinačnih bakterijskih kolonija za brojanje, napravljena je serija razblaženja svake šejkirane suspenzije i zasejano po 100 µL iz razblaženja 10<sup>3</sup> CFU/ml na petri ploče sa MHA. Inokulisane ploče su zatim inkubirane na 37 °C u trajanju od 24 h, preživele ćelije koje su dale/obezbedile golim okom vidljive kolonije su izbrojane. Zasejavanje je vršeno u tri nezavisna ponavljanja. Antimikrobna aktivnost je izražena kao % redukcije broja testiranih bakterija (izračunatih po 1 ml uzorka), koje su bile u kontaktu sa katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub>, u odnosu na kontrolne, koje nisu bile u kontaktu sa istim. Za izračunavanje broja kolonija u početnom uzorku, korišćena je formula:

$$N_0 = N_1 \times R \times K$$

N<sub>0</sub> - početni broj ćelija bakterija

N<sub>1</sub> – broj ćelija bakterija nakon 1 h delovanja uzorka

R – faktor razblaženja bakterijske suspenzije

K- korekcionni faktor brojnosti bakterija po 1 ml uzorka

Procenat redukcije (R - % CFU/ml) je izračunat korišćenjem formule:

$$R = \frac{N_0 - N}{N_0} \times 100$$

gde je: N<sub>0</sub> – broj kolonija (CFU/ml) u kontrolnim uzorcima, a N – broj kolonija u uzorcima, koji su bili u kontaktu sa ispitivanim katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub>.

### Mikrodiluciona metoda

Određivanje minimalne inhibitorne koncentracije (MIC) i minimalne baktericidne koncentracije (MBC) ispitivanih nanočestica je vršeno u *in vitro* uslovima prema metodi opisanoj u CLSI (2012) [130], sa određenim modifikacijama. Prekonoćne kulture testiranih sojeva, koje su

uzgajane na Muller-Hinton agaru, korišćene su za dobijanje suspenzija optičke gustine 0,5 McFarland-a, u sterilnom fiziološkom rastvoru (0,9% NaCl).

Serije od šest duplih razblaženja testiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  katalizatora su napravljene u Muller-Hinton bujonu (MHB) u koncentracijama od 0,078 do 5 mg/ml u mikrotitar pločama sa 96 tzv. bunarića. Nakon pripreme razblaženja izvršena je inokulacija tako da je finalna zapremina svakog bunarića bila 100  $\mu\text{l}$  i finalna koncentracija suspenzija  $10^6$  CFU/ml. Ploče su inkubirane u periodu od 24 h na temperaturi od 37 °C. Bakterijski porast je određivan dodavanjem 20  $\mu\text{L}$  0,5%-nog vodenog rastvora trifenil tetrazolium hlorida (TTC) u svaki bunarić mikrotitar ploče. Minimalna inhibitorna koncentracija (MIC) je definisana kao najmanja koncentracija nanočestica pri kojoj bakterije pokazuju golim okom vidljiv rast. Da bi se odredila minimalna baktericidna koncentracija (MBC) sadržaj svakog bunarića prenet je na površinu Muller-Hinton agara (MHA), koji je inkubiran u periodu od 24 h na temperaturi od 37 °C. Minimalna baktericidna koncentracija se definiše kao najniža koncentracija uzoraka koja ubija 99,9% inokuliranih mikroorganizama.

#### 3.4.4.2. Antimikrobna aktivnost katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku tankog filma

Antimikrobna aktivnost katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma je ispitivana primenom dve metode: preliminarne agar-difuzione metode i dinamičkog šejk testa (Dynamic shake test).

##### Agar-difuziona metoda

Ovo je jednostavan i brz preliminarni test za ispitivanje antimikrobne aktivnosti. Prekonoćne kulture testiranih sojeva, koje su uzgajane na Muller-Hinton agaru, korišćene su za dobijanje suspenzija optičke gustine 0,5 McFarland-a ( $10^8$  CFU/ml) u sterilnom fiziološkom rastvoru (0,9% NaCl). Po 100  $\mu\text{l}$  svake suspenzije je zasejavano na Muller-Hinton agaru u petri pločama radi dobijanja konfluentnog rasta. Na površini tako inokulisanih podloga postavljani su katalizatori u obliku tankih filmova dimenzija 1x1 cm, a zatim inkubirani na 37 °C u trajanju od 24 h. Nakon inkubacije je vršeno merenje dobijenih zona inhibicije uz pomoć nonijusa i izražavano u mm.

*Dinamički šejk test*

Dinamički šejk test za ispitivanje antimikrobne aktivnosti katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova je postavljen na identičan način kao prilikom ispitivanja antimikrobne aktivnosti katalizatora u obliku praha. Razlika je u tome što je, umesto odmeravanja 1 g uzorka katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha i kontaktiranja u erlenmajerima sa po 50 ml radne suspenzije svakog bakterijskog soja, pločica/supstrat na koju je nanet katalizator na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankog filma potapana u 10 ml radne suspenzije svakog pojedinačnog bakterijskog soja. Ostatak postupka je sproveden kao kod gore opisanog ispitivanja antimikrobne aktivnosti katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha.

## **4. Rezultati i diskusija**



## 4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha

### 4.1.1. Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha

Rezultati teksturalnih karakteristika katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha sintetisanih (kontorlisanom hidrolizom alkoksida, tzv. sol-gel sintezom) pri različitim pH vrednostima sredine i kalcinirani na različitim temperaturama (BET specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora određivana prema BJH metodi) sumirani su u Tabeli 4.1. [56, 123, 124].

**Tabela 4.1.** Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha: specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora

Uzorak	Specifična površina	Srednji prečnik	Zapremina pora
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pora (nm)	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> -10-450	34,3	8,3	0,075
TiO <sub>2</sub> -13-450	9,2	15,8	0,032
TiO <sub>2</sub> -10-600	28,1	11,2	0,070
TiO <sub>2</sub> -10-800	22,4	13,7	0,065

Određena BET specifična površina katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> sintetisanog pri pH vrednosti sredine 10 i kalcinisanog na 450 °C (TiO<sub>2</sub>-10-450) iznosi oko 35 m<sup>2</sup>/g (Tabela 4.1.), što predstavlja nešto nižu vrednost u poređenju sa vrednostima koje su ranije publikovane u literaturi [131]. Dobijena vrednost zapremine pora (0,075 cm<sup>3</sup>/g) je povoljna i može obezbediti nesmetanu difuziju/transfer reaktanata-polutanata do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju intermedijera i/ili produkata sa istih (natrag) u reakcionu smešu.

Uzorak na bazi TiO<sub>2</sub>, sintetisan pri veoma baznim uslovima sredine (pH=13) i kalcinisan na temperaturi 450 °C (TiO<sub>2</sub>-13-450), karakteriše se (relativno) niskom vrednošću specifične površine, znatno nižom u poređenju sa uzorkom katalizatora koji je sintetisan pri pH vrednosti 10 i kalcinisan na istoj temperaturi (TiO<sub>2</sub>-10-450) (Tabela 4.1.). Pored toga, sa porastom pH vrednosti tokom procesa sinteze katalizatora od 10 do 13, došlo je do porasta srednjeg prečnika pora i

značajnog smanjenja zapremine pora na  $0,032 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Tabela 4.1.). Prethodna istraživanja [132] pokazala su da se može očekivati bolja katalitička aktivnost kada se koriste katalizatori sa većom specifičnom površinom. Pored toga, veća zapremina pora olakšava proces difuzije polutanata do katalitički aktivnih centara i na taj način povećava stepen fotokatalitičke konverzije/degradacije polutanata. Iz ovih razloga, primećeno smanjenje specifične površine i zapremine pora kod katalizatora sintetisanog pri visoko baznim uslovima sredine ( $\text{TiO}_2\text{-13-450}$ ) se smatra nepovoljnim.

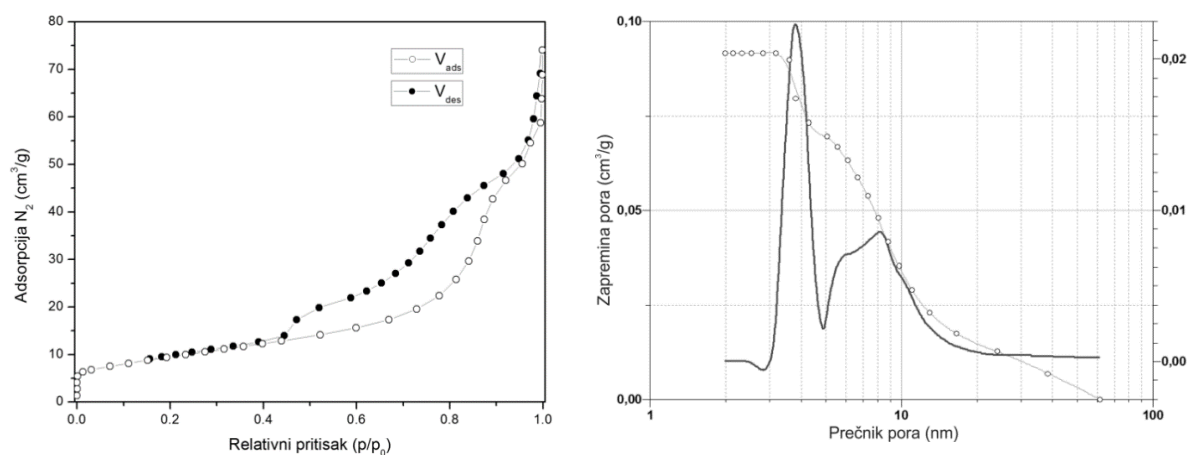
Može se primetiti da primena različitih pH vrednosti rastvora/suspenzije prekursora ima veliki uticaj na teksturalne karakteristike (BET specifičnu površinu, srednji prečnik pora i zapreminu pora) sintetisanih katalitičkih materijala, koje dalje utiču na fotokatalitičke performanse sintetisanih katalizatora.

Može se očekivati da će povoljnije teksturalne osobine (veća specifična površina, veća zapremina pora i prihvatljiv srednji prečnik pora) katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-450}$  omogućiti bolje/superiornije fotokatalitičke performanse u poređenju sa uzorkom koji je sintetisan pri visoko baznim uslovima sredine ( $\text{TiO}_2\text{-13-450}$ ) u ispitivanim reakcijama konverzije/dekompozicije organskih polutanata [124].

Porast temperature kalcinacije katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  sa 450 na 600 i 800 °C, rezultovao je u smanjenju BET specifične površine, porastu srednjeg prečnika pora i (relativno zanemarljivom) smanjenju zapremine pora (Tabela 4.1.). Ovo može biti posledica/rezultat konsolidacije materijala, usled sinterovanja čestica katalizatora, koja se dešava pri višim temperaturama kalcinacije. Dobijene vrednosti srednjeg prečnika pora, ukazuju na to da se porozni sistem sintetisanih uzoraka katalizatora može okarakterisati dominantnim prisustvom mezopora.

Dobijeni rezultati teksturalnih karakteristika mogu imati značajan uticaj na aktivnost sintetisanih katalizatora u fotokatalitičkim reakcijama degradacije organskih polutanata. Pomenute karakteristike direktno zavise od izbora prekursora, metode sinteze, te procesnih uslova sinteze katalizatora, kao i primenjenog termijskog tretmana kalcinacije i/ili dodatne aktivacije.

Na Slici 4.1. prikazane su: (a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije azota i (b) distribucija/raspodela pora po veličini za katalizator TiO<sub>2</sub>-10-450 [56, 123].

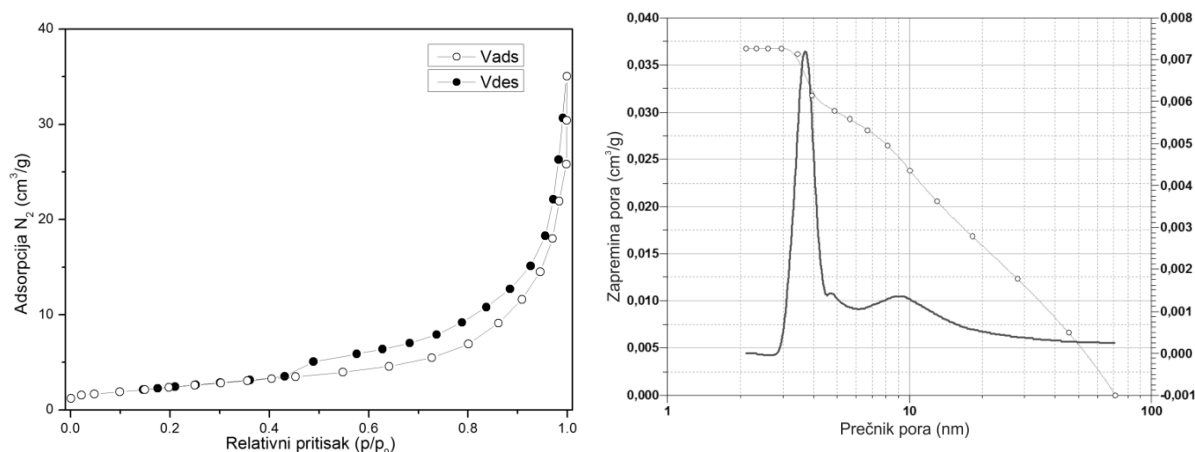


**Slika 4.1.** a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N<sub>2</sub> i b) distribucija/raspodela pora po veličini za katalizator TiO<sub>2</sub>-10-450 [56, 123]

Sa Slike 4.1. a) može se primetiti da uzorak TiO<sub>2</sub>-10-450 ima tipičan s-oblik tipa IV sorpcione izoterme sa tipom H1 histerezisa prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [133, 134, 135]. Tip IV adsorpcione izoterme i tip H1 histerezisa ukazuju na to da se dobijeni materijal karakteriše prisustvom mezopora, uglavnom uniformnog cilindričnog oblika. Mezoporoznost može biti praćena kapilarnom kondenzacijom adsorbata u (gasovitoj ili) tečnoj fazi. Sve navedeno je tipično za mezoporozne materijale [56, 123].

Posmatrajući Sliku 4.1. b), na kojoj je prikazana raspodela veličina pora katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450, može se primetiti bimodalna distribucija pora koja ukazuje na to da ovaj uzorak poseduje dva tipa pora: mikropore ili tačnije pore po dimenziji/dijametru blizu granice mikro-mezo pora i tipične mezopore sa srednjim prečnikom pora od oko 8 nm [56, 123].

Na slici 4.2. prikazane su: a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije azota i b) distribucija/raspodela pora po veličini za katalizator TiO<sub>2</sub>-13-450.



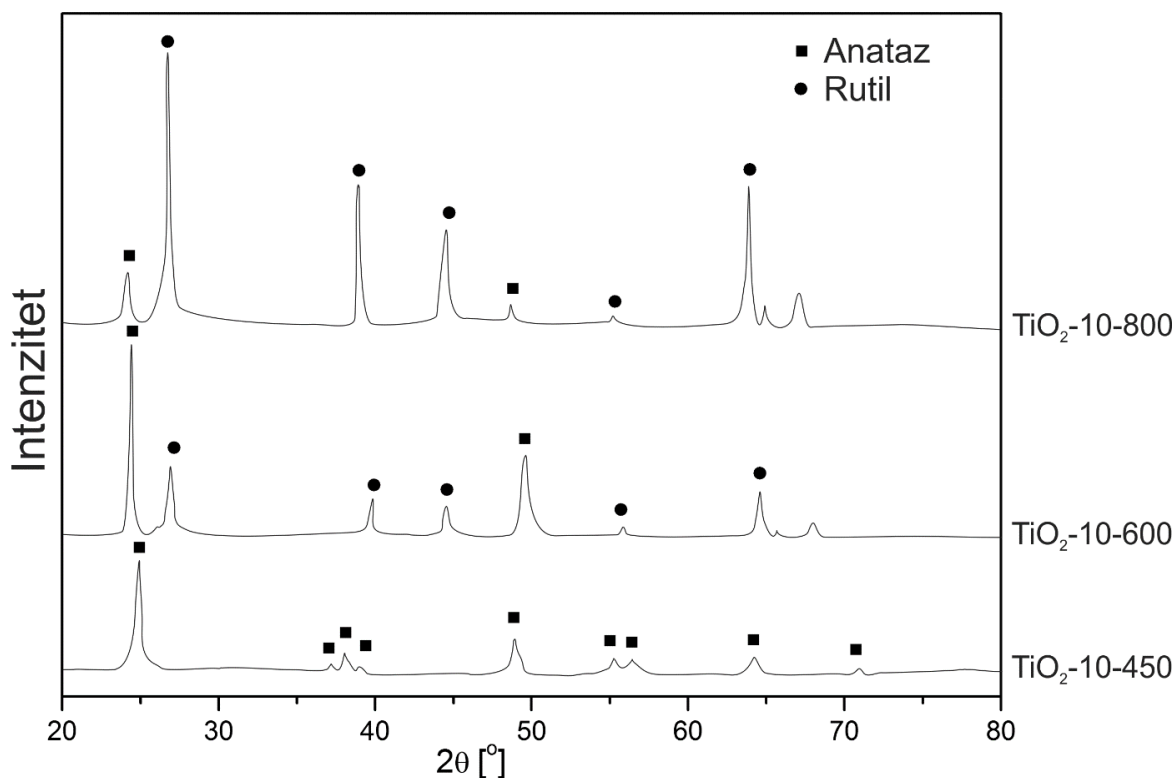
**Slika 4.2.** a) Adsorpciono-desorpciona izoterma  $N_2$  i b) distribucija/raspodela pora po veličini za katalizator  $TiO_2$ -13-450

Na osnovu dobijenih adsorpciono-desorpcionih izoterma prikazanih na Slici 4.2. a) za katalizator  $TiO_2$ -13-450, primećuje se da se pomenuti uzorak verovatno karakteriše tipom IV sorpcione izoterme sa H3 histerezisom prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [133, 134, 135], što ukazuje na prisustvo pora oblika pukotina ili pora uzanog otvora. Ovaj oblik, često se javlja kod materijala koji imaju agregate i/ili aglomerisane čestice. Dobijeni rezultati karakteristični su takođe za mezoporozne materijale.

Sa Slike 4.2. b) na kojoj je prikazana raspodela pora po veličini primećuje se da se katalizator sintetisan pri visokim pH vrednostima sredine i kalcinisan na temperaturi od  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $TiO_2$ -13-450) karakteriše bimodalnom raspodelom veličine pora. Katalizator sadrži dva tipa pora: mikropore/mezopore, tj. pore blizu granice mikro-mezo pora i mezopore sa srednjim prečnikom pora od oko 10 nm. Važno je primetiti da je kod uzorka sintetisanog pri većoj pH vrednosti ( $pH=13$ ) prisutna nešto manja zapremina/broj mezopora u poređenju sa katalizatorom koji je sintetisan pri nižoj pH vrednosti sredine ( $pH=10$ ).

#### 4.1.2. Strukturne osobine katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku praha

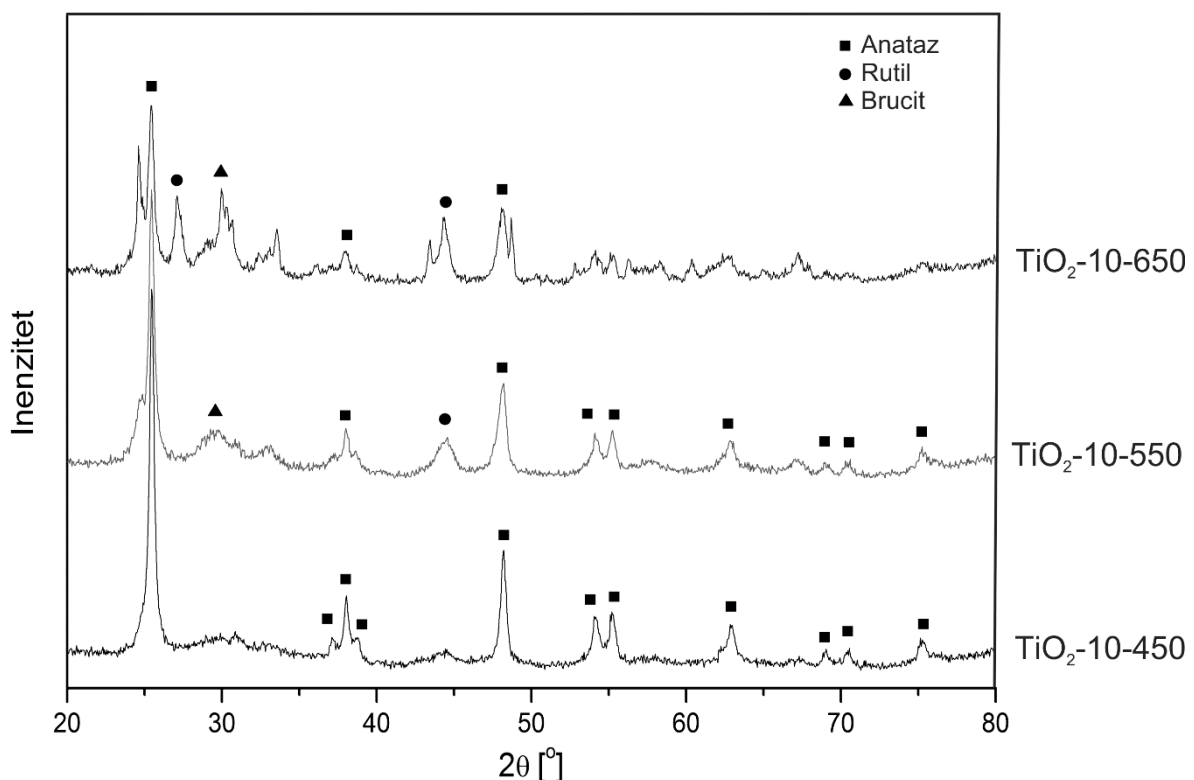
Na Slici 4.3. prikazani su XRD difraktogrami katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  koji su sintetisani pri pH vrednosti 10, te kalcinirani na tri različite temperature ( $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-600 i  $\text{TiO}_2$ -10-800) [56].



**Slika 4.3.** XR – Difraktogrami katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-600 i  $\text{TiO}_2$ -10-800 [56]

Sa difraktograma prikazanog na Slici 4.3. može se uočiti da svi registrovani pikovi katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450 ( $2\theta \sim 25,5^\circ$ ,  $37,1^\circ$ ;  $38,0^\circ$ ;  $38,7^\circ$ ;  $48,2^\circ$ ;  $55,3^\circ$ ;  $62,9^\circ$ ;  $70,5^\circ$ ) odgovaraju (dobro) poznatim difrakcionim pikovima fotokatalitički visoko aktivne anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  [136, 137, 138], a njihovi Miller-ovi indeksi su: (101), (103), (004), (112), (200), (211), (204), (220), respektivno [136, 138], (prema JCPDS 21-1272) [124, 139]. Termijski tretman sušenja katalizatora na  $105^\circ\text{C}$  pre kalcinacije i kalcinacija na temperaturi  $450^\circ\text{C}$ , obezbedili su dobijanje jasno definisanih, širokih pikova. Veličina kristalita anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$ , izračunata pomoću Šererove jednačine na osnovu najintenzivnijeg pika anataza (101), iznosi do 20 nm [123].

Povećanje temperature kalcinacije na 600 °C (uzorak TiO<sub>2</sub>-10-600) praćeno je nastajanjem pika karakterističnog za rutil kristalnu fazu. Kod uzorka koji je kalcinisan na 800 °C, TiO<sub>2</sub>-10-800, dominantno je prisustvo rutil kristalne faze [56]. Dobijeni rezultati ukazuju na to da sa porastom temperature kalcinacije dolazi do fazne transformacije anataza u rutil kristalnu fazu TiO<sub>2</sub>, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima [19, 44]. Može se primetiti da, sa porastom temperature kalcinacije od 450 do 600 i 800 °C, pikovi postaju oštriji i intenzivniji, što implicira da je sa porastom temperature došlo do povećanja veličine zrna kristalita (Tabela 4.2.), kao i izražajnijeg/većeg stepena kristaličnosti sintetisanih materijala/katalizatora. Porast temperature kalcinacije sa 600 na 800 °C praćen je daljim povećanjem zrna kristalita, kako anataz tako i rutil kristalne faze TiO<sub>2</sub>, kao i povećanjem zapreminskog udela rutil kristalne faze, koja je u uzorku koji je kalcinisan pri temperaturi od 800 °C prisutna sa najvećim udelom (oko 85%) u poređenju sa uzorcima katalizatora kalcinisanim pri nižim temperaturama kalcinacije.



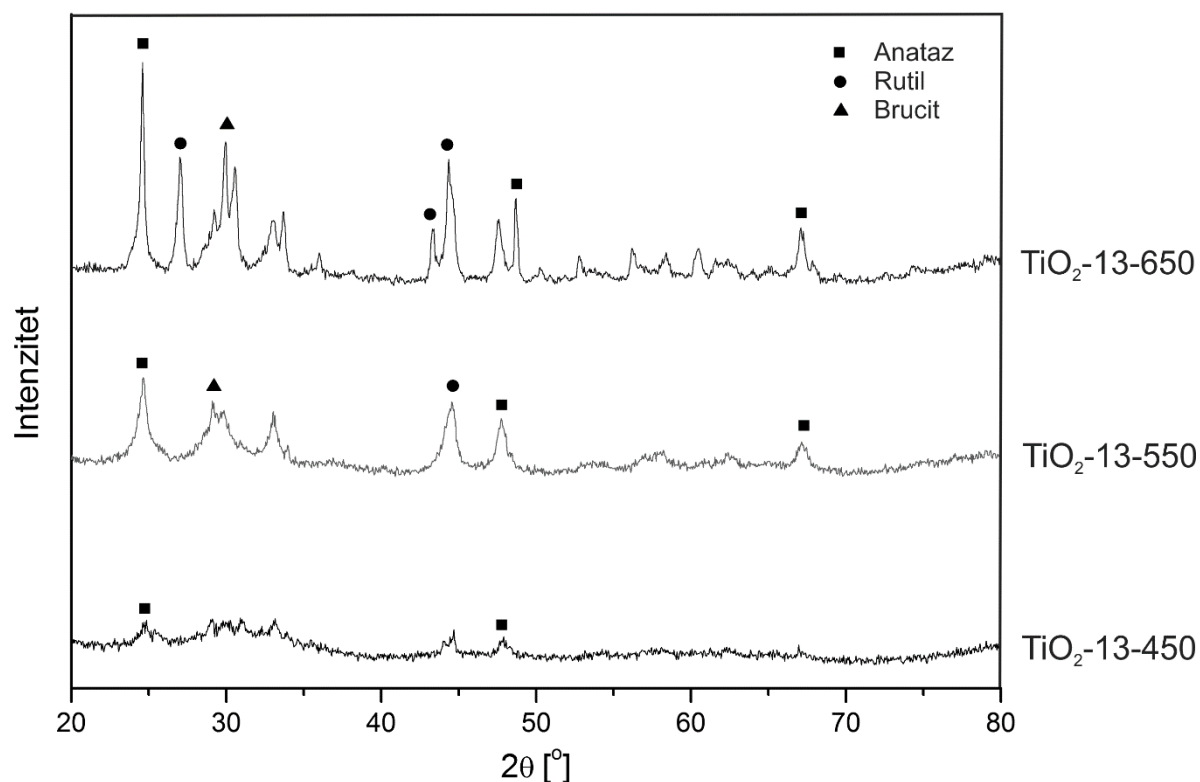
Slika 4.4. XR – Difraktogrami katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450, TiO<sub>2</sub>-10-550 i TiO<sub>2</sub>-10-650

Na Slici 4.4. prikazani su XRD difraktogrami katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  sintetisanih pri pH vrednosti 10 i kalciniranih na tri različite temperature ( $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-550 i  $\text{TiO}_2$ -10-650). XRD difraktogram uzorka kalciniranog na temperaturi od 450 °C je prikazan na Slikama 4.3. i 4.4. zbog lakšeg poređenja sa uzorcima kalciniranim na drugim (povišenim) temperaturama.

Povećanje temperature kalcinacije na 550 °C (uzorak  $\text{TiO}_2$ -10-550) praćeno je smanjenjem intenziteta najintenzivnijeg ( $25,5^\circ$ ) pika anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$ . Pored toga, dolazi do (neznatnog) početnog formiranja rutil kristalne faze u zapreminskom odnosu anataz:rutil ~ 92 : 8. Dobijeni rezultati ukazuju na to da sa porastom temperature kalcinacije, čak i za samo 100 °C, dolazi do fazne transformacije anataz u rutil kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$ . Ovaj fenomen praćen je povećanjem veličine zrna kristalita sa oko 18 na oko 20 nm anataz kristalne faze (Tabela 4.2.).

Kod uzorka koji je kalcinisan na 650 °C,  $\text{TiO}_2$ -10-650, može se uočiti definisana kristalna struktura materijala. Sa povećanjem temperature kalcinacije sa 450 na 650 °C dolazi do povećanja udela rutil kristalne faze, tako da zapreminski udeo faza anataz:rutil iznosi 76:23 (Tabela 4.2.). Pored toga, uočava se pik na oko  $2\theta \sim 30^\circ$  Bragg(ovog) ugla, za koji se pretpostavlja da verovatno pripada brucit kristalnoj fazi. Takođe, sa porastom temperature kalcinacije difrakcioni pikovi koji odgovaraju anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$  postaju širi, što ukazuje na to da je došlo do promena veličine zrna kristalita i/ili pre pokrivanja pikova pikovima koji ukazuju na druge kristalne faze. Istovremeno dolazi do porasta veličine kristalita rutil faze sa oko 9 nm za  $\text{TiO}_2$ -10-550 na oko 13 nm za  $\text{TiO}_2$ -10-650 (Tabela 4.2.).

Na Slici 4.5. prikazani su XR-difraktogrami katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha sintetisanih pri visoko baznoj pH vrednosti ( $\text{pH} = 13$ ) i kalciniranih na tri različite temperature 450 °C, 550 °C i 650 °C. Registrovani pikovi uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-450 odgovaraju anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$ . Primećuje se da katalizator sintetisan pri visoko baznim uslovima ima pikove niskog intenziteta i slabije definisane, što karakteriše lošiju kristaličnost u poređenju sa uzorkom koji je sintetisan pri pH vrednosti 10, a kalcinisan pri istoj temperaturi ( $\text{TiO}_2$ -10-450 Slika 4.4.). Pored toga, porast pH vrednosti sa 10 na 13 praćen je smanjenjem veličine kristalita anataza sa oko 18 na oko 14 nm (Tabela 4.2.) [124].



**Slika 4.5.** XR – Difraktogrami katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-450, TiO<sub>2</sub>-13-550 i TiO<sub>2</sub>-13-650

U Tabeli 4.2. prikazani su rezultati strukturnih karakteristika katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha, dobijeni odgovarajućim proračunima.

**Tabela 4.2.** XRD rezultati katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>: veličine kristalita i zapreminski udeli kristalnih faza anataza i rutila

Uzorak katalizatora	d <sub>A</sub> (nm)	d <sub>R</sub> (nm)	W <sub>A</sub> (%)	W <sub>R</sub> (%)
TiO <sub>2</sub> -10-450	18,10	/	100	/
TiO <sub>2</sub> -10-550	20,35	9,04	91,90	8,10
TiO <sub>2</sub> -10-600	23,20	12,80	81,80	18,20
TiO <sub>2</sub> -10-650	25,00	13,20	76,34	23,66
TiO <sub>2</sub> -10-800	28,10	15,10	12,85	87,15
TiO <sub>2</sub> -13-450	14,57	/	100	/
TiO <sub>2</sub> -13-550	16,27	8,59	60,40	39,60
TiO <sub>2</sub> -13-650	27,10	14,3	64,32	35,68



Na osnovu dobijenih rezultata strukturnih karakteristika katalizatora, može se očekivati povoljnija fotokatalitička aktivnost katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450 u poređenju sa katalizatorom  $\text{TiO}_2$ -13-450 kao rezultat povoljnije kristalne strukture, prisustva katalitički aktivne anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  i odgovarajuće veličine zrna kristalita, zajedno sa drugim fizičko-hemijskim karakteristikama (povoljnijim teksturalnim karakteristikama) [124].

Posmatranjem/analiziranjem uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-550, može se primetiti da sa povećanjem temperature kalcinacije sa 450 na 550 °C (slično uzorku koji je kalcinisan pri istoj temperaturi ali sintetisan pri nižoj pH vrednosti  $\text{TiO}_2$ -10-550), dolazi do tzv. fazne transformacije anataz u rutil kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$ . Pored toga, na oko 30° Bragg-ovog ugla javlja se i brucit kristalna faza  $\text{TiO}_2$  koja je prisutna u manjem zapreminskom procentu kod uzorka koji je sintetisan pri pH=10,  $\text{TiO}_2$ -10-550 (Slika 4.4.). Uzorak  $\text{TiO}_2$ -13-550 sadrži znatno veći udeo rutil kristalne faze (oko 40%), u poređenju sa uzorkom  $\text{TiO}_2$ -10-550 (oko 8%) (Tabela 4.2.). Veličine zrna kristalita su uporedivih vrednosti za rutil, dok je porast pH vrednosti praćen smanjenjem zrna kristalita kod anataz kristalne faze sa oko 20 nm za  $\text{TiO}_2$ -10-550 na oko 16 nm za  $\text{TiO}_2$ -13-550 (Tabela 4.2.). Može se primetiti neznatno manji stepen kristaličnosti uzorka sintetisanog pri visoko baznim uslovima sredine (pH = 13), što može uticati na fotokatalitičke performanse i efikasnost u testiranim reakcijama.

Katalizator  $\text{TiO}_2$ -13-650 se karakteriše prisustvom visoko aktivne anataz kristalne faze sa udelom od oko 64%. Pored rutil kristalne faze, uočava se i prisustvo brucit kristalne faze  $\text{TiO}_2$  (koje po proceni ima do/oko 10%). Slično uzorku kod koga je tokom sinteze pH vrednost podešena na 10, a koji je kalcinisan na istoj temperaturi (650 °C), sa povećanjem temperature dolazi do povećanja stepena kristaličnosti uzorka. Može se uočiti da se katalizator sintetisan pri visoko baznoj pH vrednosti i kalcinisan pri temperaturi kalcinacije 650 °C karakteriše većim vrednostima veličina kristalita anataz i rutil kristalnih faza  $\text{TiO}_2$  u poređenju sa uzorcima koji su kalcinisani na nižim temperaturama i/ili nižoj pH vrednosti (Tabela 4.2.). Važno je napomenuti da ukoliko bi se uzelo u obzir prisustvo brucit kristalne faze  $\text{TiO}_2$  kod uzoraka  $\text{TiO}_2$ -10-550,  $\text{TiO}_2$ -10-650 (Slika 4.4.),  $\text{TiO}_2$ -13-550 i  $\text{TiO}_2$ -13-650 (Slika 4.5.), podaci iz Tabele 4.2. bi se mogli korigovati na račun smanjenja prisustva zapreminskog udela anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$ . Brucit kristalna faza  $\text{TiO}_2$  nije uzeta u obzir u proračunu zapreminskog udela kristalnih faza jer su na difraktogramu pikovi za koje se pretpostavlja da odgovaraju brucit kristalnoj fazi prošireni, moguće je, prepokriveni pikovima koji mogu odgovarati drugim kristalnim fazama.

Ranije se u naučnoj literaturi smatralo da je fotokatalitička aktivnost vezana isključivo za prisustvo anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  [140], međutim, u novije vreme, istraživanja ukazuju na to da se bolja fotokatalitička aktivnost ispoljava kada u sistemu egzistiraju/kada su prisutne i anataz i rutil kristalna faza  $\text{TiO}_2$  [23, 30, 141]. Grupa autora je publikovala rezultate koji ukazuju na to da je smeša anataz, rutil i brucit kristalnih faza  $\text{TiO}_2$  pokazala veću fotokatalitičku efikasnost u poređenju sa uzorkom koji se karakteriše prisustvom isključivo anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  [31]. Pored toga, stepen kristalčnosti faza ima značajan uticaj na fotokatalitičku efikasnost. Smatra se da će veći stepen kristalčnosti pojedinih/odabranih faza obezbediti bolju aktivnost u fotokatalitičkim procesima [17, 123]. Svi pikovi, detektovani su na osnovu kartica JCPDS 21-1272, 21-1276 i 29-1360 za anataz, rutil i brucit titan(IV)-oksida, respektivno [136, 139, 142, 143].

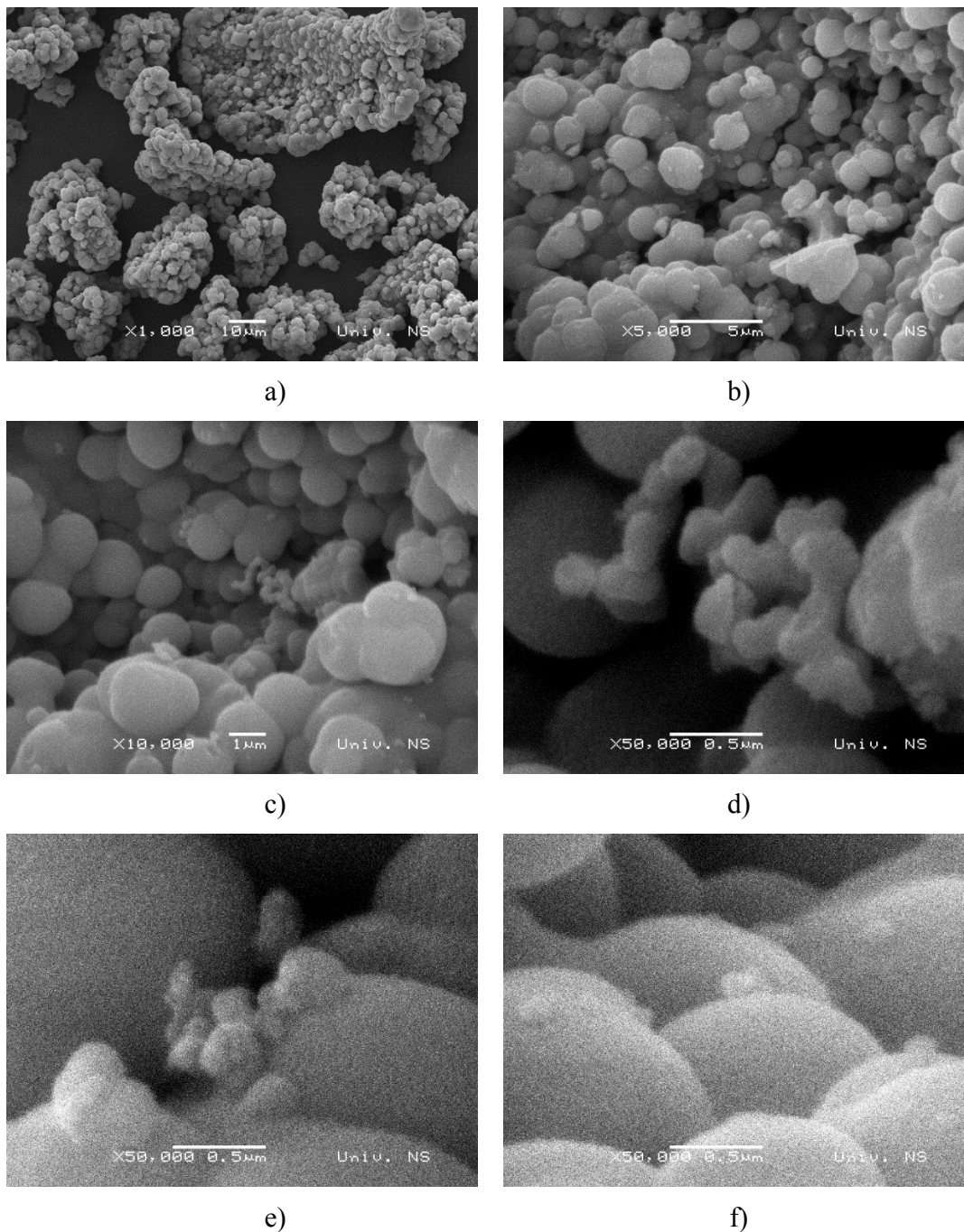
#### **4.1.3. Morfološke karakteristike katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku praha**

Na Slici 4.6. A) i B) prikazani su SEM mikrografi snimljeni pri različitim uvećanjima (od 1.000 do 100.000 puta) materijala na bazi titan(IV)-oksida sintetisanog pri pH vrednosti sredine 10 i kalcinisanog na 450 °C ( $\text{TiO}_2$ -10-450).

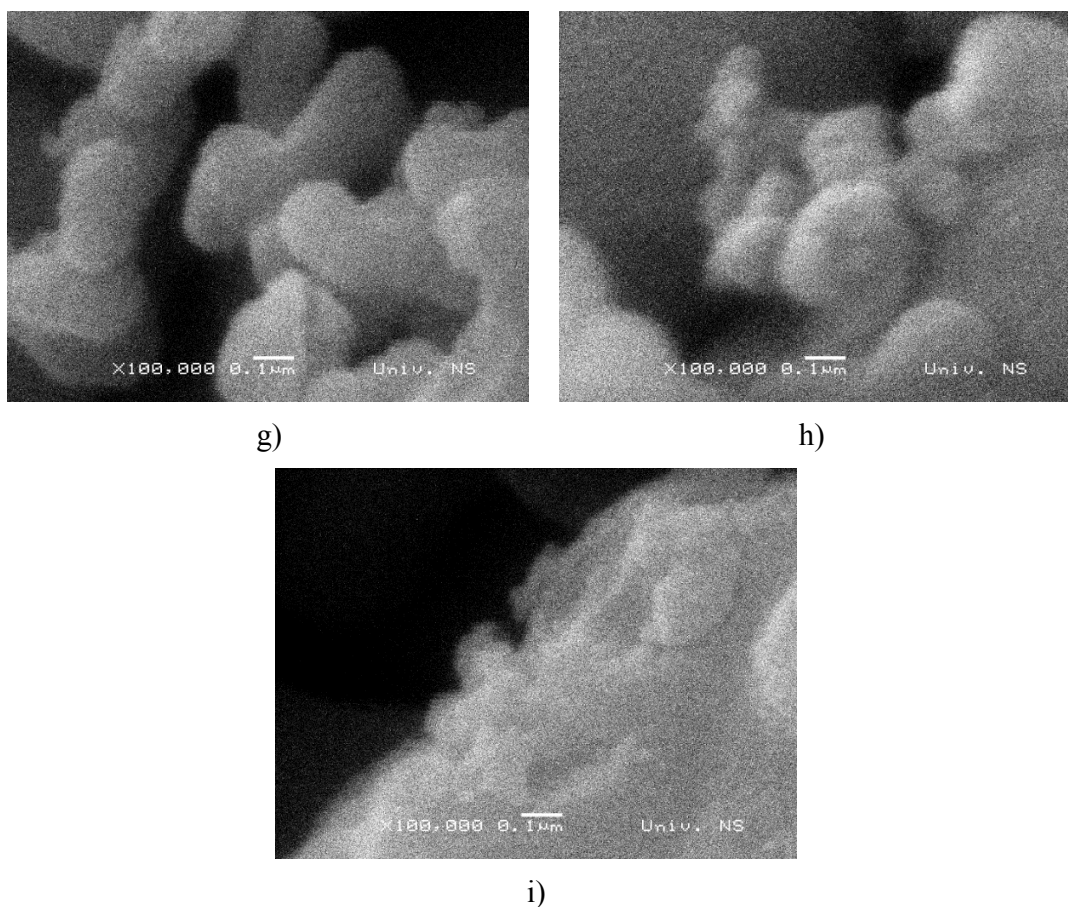
SEM snimci/mikrografi prikazuju tipičnu (gotovo idealnu) sferičnu morfologiju za  $\text{TiO}_2$  sa relativno ujednačenim/uniformnim reljefom površine koji se sastoji uglavnom od primarnih čestica uniformne veličine do oko 50 nm (Slika 4.6. A) b), c) i d)).

Ovaj materijal karakteriše se visokom poroznošću koja se lako može uočiti na SEM mikrografima pri uvećanjima 1.000, 5.000 i 10.000 puta (Slika 4.6. A) a), b) i c), respektivno) (jasno se mogu uočiti interkristaljne pore, naročito pri uvećanjima 5.000 i 10.000 puta) [123, 124]. Na Slici 4.6. A) pod d), e) i f)) prikazani su snimci različitih delova/topološke lokacije reljefa površine sintetisanog katalitičkog materijala (snimci pri uvećanju od 50.000 puta) koji pružaju potpuniji uvid u morfološke karakteristike uzorka  $\text{TiO}_2$ -10-450. Naime, posmatranjem Slike 4.6. A) d) uočava se da se katalitički uzorak sastoji uglavnom od lako/jasno uočljivih primarnih čestica dimenzija na nano-skali, veličine do oko 50 nm, sa vidljivim interaglomeratnim porama, dok se posmatranjem Slike 4.6. A) e), pored prisustva primarnih čestica sferičnog oblika, može primetiti prisustvo i aglomerisanih sekundarnih čestica, takođe sferičnog oblika. Na osnovu SEM

mikrografa prikazanog na Slici 4.6. A) f) uočava se gotovo isključivo prisustvo jasno definisanih, pravilnih sferičnih sekundarnih čestica.



**Slika 4.6. A)** SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 50.000; e) 50.000; f) 50.000 puta [123, 124]

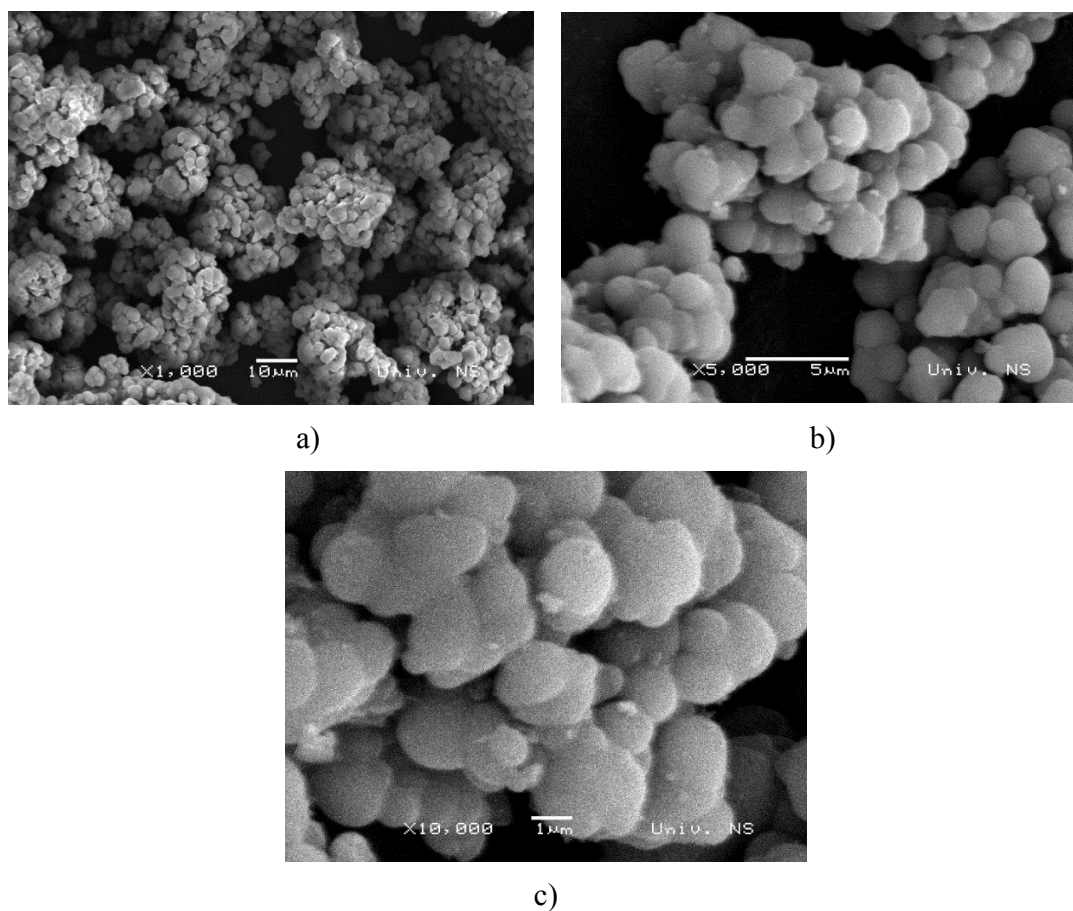


**Slika 4.6. B)** SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450 snimljeni pri različitim uvećanjima:  
g) 100.000; h) 100.000; i) 100.000 puta

SEM mikrografi dobijeni pri većem uvećanju (100.000 puta) prikazani na Slici 4.6. B) pod g), h) i i) potvrđuju da su dobijene čestice sferičnog oblika dimenzija na nano-skali (do oko 50 nm), kao i to da se dobijeni materijal karakteriše veoma razvijenim poroznim sistemom.

Rezultati teksturalnih karakteristika pokazali su da sintetisani materijal ima srednji prečnik pora od oko 8 nm (Tabela 4.1.) što predstavlja znatno nižu vrednost u odnosu na vrednost dobijenu SEM metodom, koja se smatra dopunskom metodom i manje preciznom.

Na Slici 4.7. A i B) prikazani su SEM mikrografi snimljeni pri različitim uvećanjima (od 1.000 do 100.000 puta) katalizatora na bazi titan(IV)-oksida sintetisanog pri pH vrednosti sredine 10 i kalcinisanog pri 550 °C (TiO<sub>2</sub>-10-550).

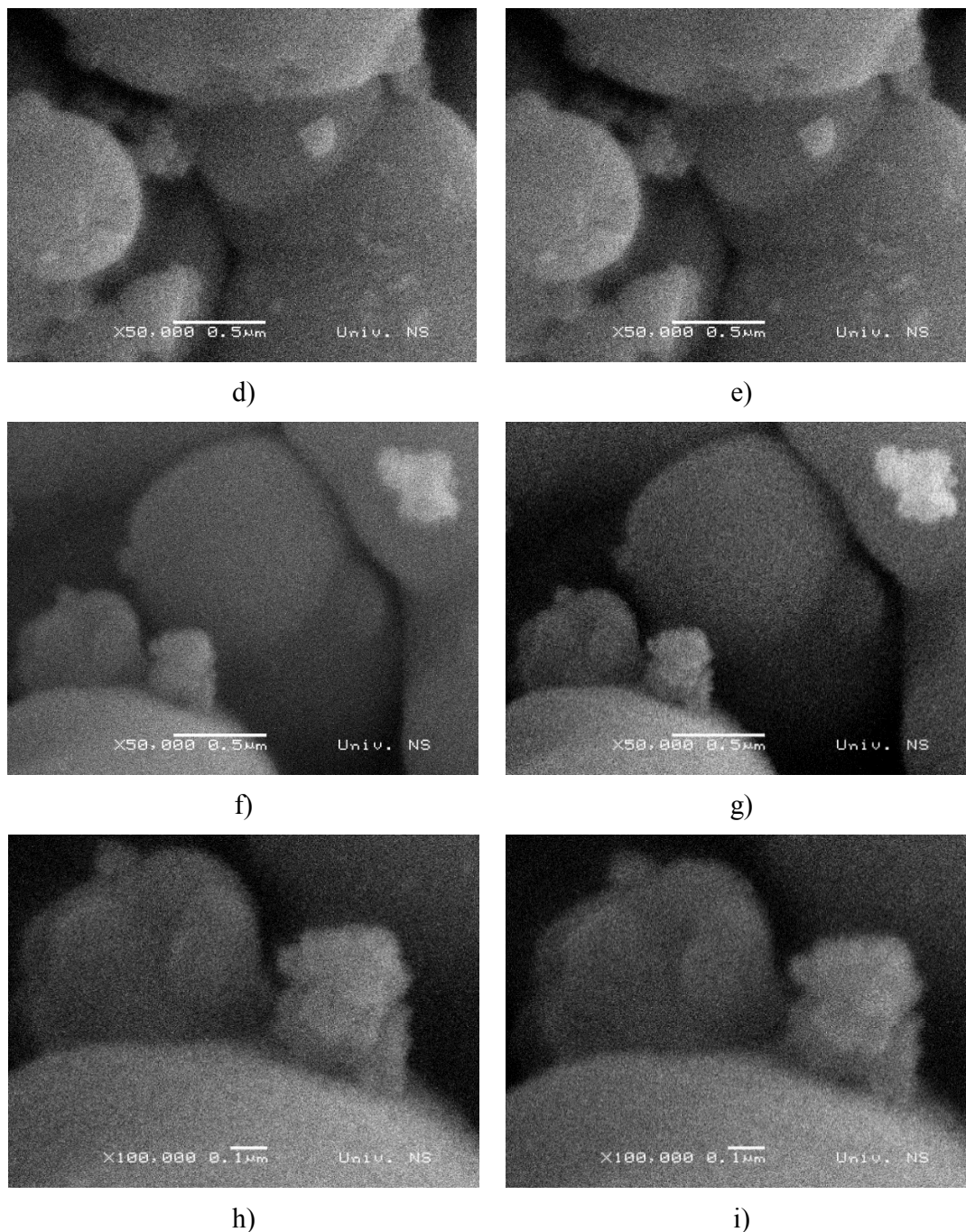


**Slika 4.7. A)** SEM mikrografi katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$  snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000 puta

Na SEM mikrografima (Slika 4.7. A) i B)) se može primetiti da se morfologija ovog katalizatora/materijala sastoji od (uglavnom) uniformnih primarnih čestica sferičnog oblika, nešto većih dimenzija (između 50 i 100 nm) u poređenju sa katalizatorom koji je kalcinisan pri  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Sa povećanjem temperature kalcinacije, primarne čestice teže formiranju sekundarnih čestica, aglomerata, veličine oko/do 100 nm. Pored toga, sa SEM snimaka, lako se može uočiti izražena poroznost materijala (Slika 4.7. A) b) i c), na kojima se jasno može uočiti prisustvo interkristalinih i interaglomeratnih pora).

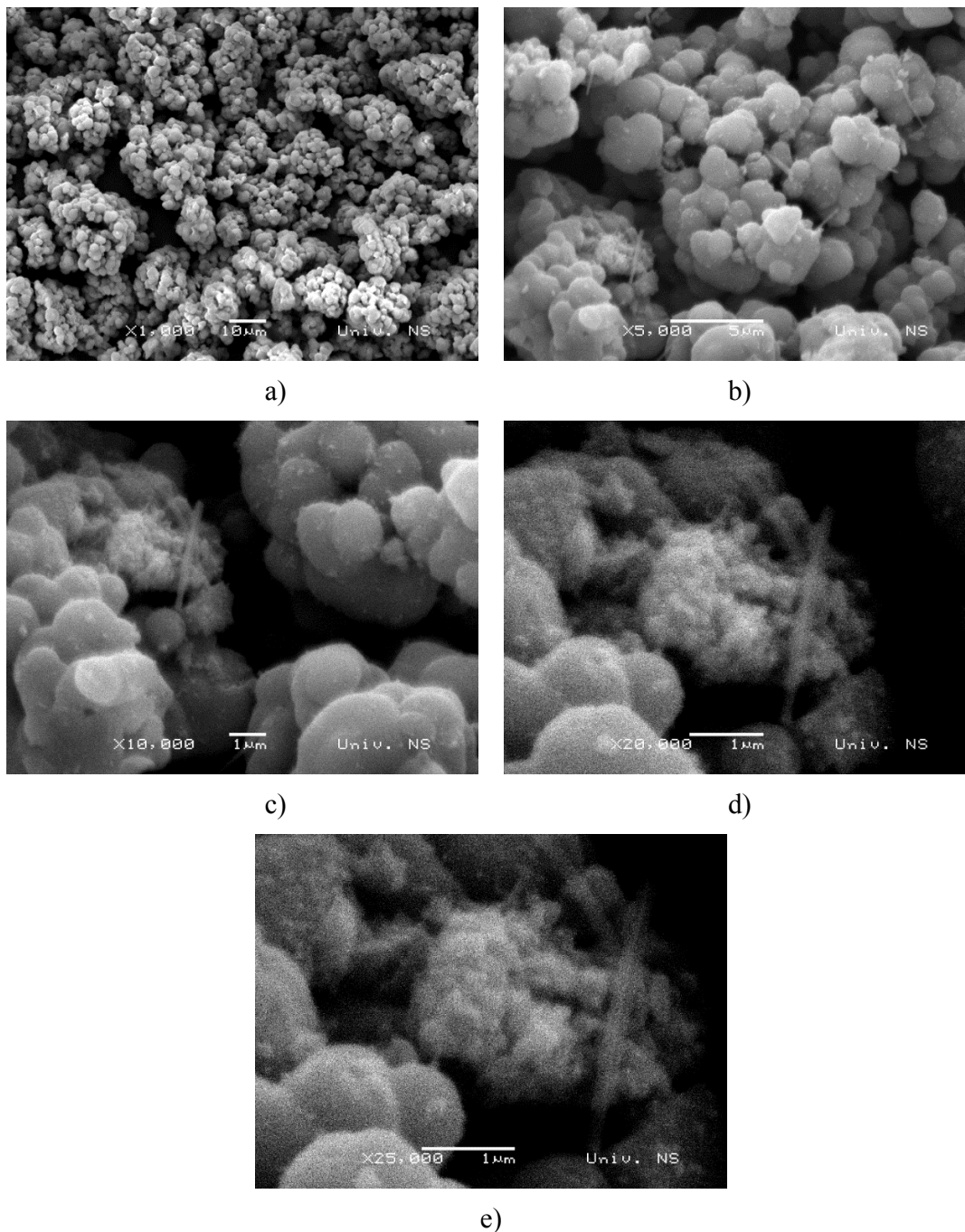
Snimci katalitičkog materijala  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$  snimljeni pri uvećanju 50.000 puta (Slika 4.7. B) d) i e)) potvrđuju da se uzorak sastoji iz aglomerisanih sekundarnih čestica sferičnog oblika, pri čemu se mogu uočiti usamljene primarne čestice na nano-skali. Formirane sekundarne čestice,

uglavnom sferičnog oblika, jasno se mogu uočiti na snimcima Slika 4.7. B) f) i g), dok se aglomerati (koji liče na grozdastu strukturu) mogu uočiti na mikrografima snimljenim pri većem uvećanju Slika 4.7. B) h) i i).

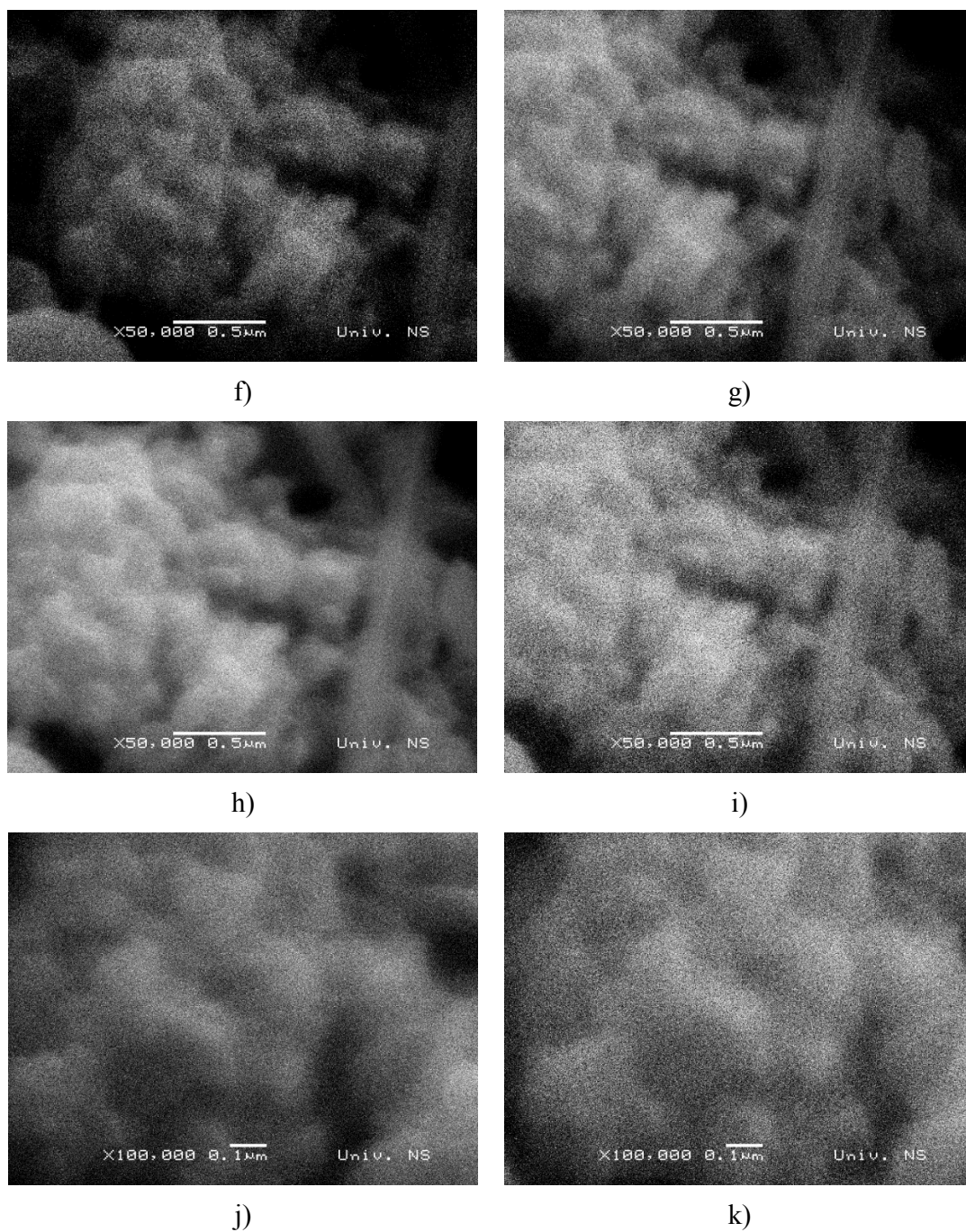


**Slika 4.7. B)** SEM mikrografi katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$  snimljeni pri različitim uvećanjima: d) 50.000; e) 50.000; f) 50.000; g) 50.000; h) 100.000; i) 100.000 puta

Na Slici 4.8. A) i B) prikazani su SEM mikrografi snimljeni pri različitim uvećanjima (od 1.000 do 100.000 puta) katalitičkog materijala  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$ .



**Slika 4.8.** A) SEM mikrografi katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$  snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000 e) 25.000 puta



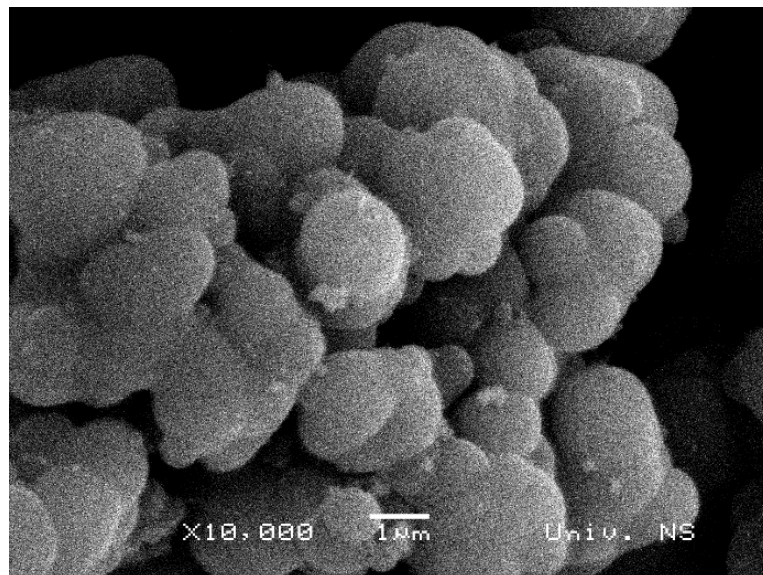
**Slika 4.8. B)** SEM mikrografi katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$  snimljeni pri različitim uvećanjima:  
f) 50.000; g) 50.000; h) 50.000; i) 50.000; j) 100.000; k) 100.000 puta

Dobijeni rezultati morfoloških karakteristika sintetisanog katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$ , ukazuju na to da sa daljim povećanjem temperature kalcinacije od 450 do 650 °C dolazi do primetnije



aglomeracije i formiranja većih sekundarnih čestica. Takođe su prisutne i primarne čestice, sferičnog oblika uniformne veličine do oko 100 nm, koje se mogu uočiti pri uvećanjima od 10.000, 20.000 i 25.000 puta (Slika 4.8. A) c), d) i e)). Na mikrografima pri uvećanjima 1.000 i 5.000 puta, jasno se mogu uočiti interkristalitne pore, dok se na mikrografima pri uvećanjima 10.000 i 20.000 puta uočavaju interaglomeratne pore.

Pored čestica sferičnog oblika, na SEM mikrografima pri uvećanju 50.000 puta (Slika 4.8. B) f), g), h) i i)), može se jasno uočiti i prisustvo čestica-kristala igličastog/štapičastog oblika, u znatno manjem broju, veličine preko 100 nm, dok se na uvećanjima od 100.000 puta (Slika 4.8. B) j) i k)) mogu uočiti samo sekundarne čestice kao rezultat nastajanja agregata na višim temperaturama kalcinacije. Materijal se karakteriše dobrom poroznošću i (relativno) ujednačenom glatkom površinom.



**Slika 4.9.** SEM mikrograf uzorka TiO<sub>2</sub>-10-800 snimljen pri uvećanju 10.000 puta [56]

Na Slici 4.9. prikazan je SEM mikrograf uzorka katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-800, sintetisanog pri pH vrednosti 10 i kalcinisanog na temperaturi od 800 °C. SEM mikrograf pokazuje tipičnu sferičnu morfologiju, karakterističnu za TiO<sub>2</sub> koja se sastoji od primarnih čestica male veličine (na nano-skali). Prisustvo pora (interkristalinitnih i interaglomeratnih) između čestica se lako može uočiti [56], što ukazuje na to da se sintetisani materijal karakteriše dobrom poroznošću. Na SEM snimku/mikrografu se mogu jasno uočiti sekundarne čestice sferičnog oblika. Procenjuje se da je

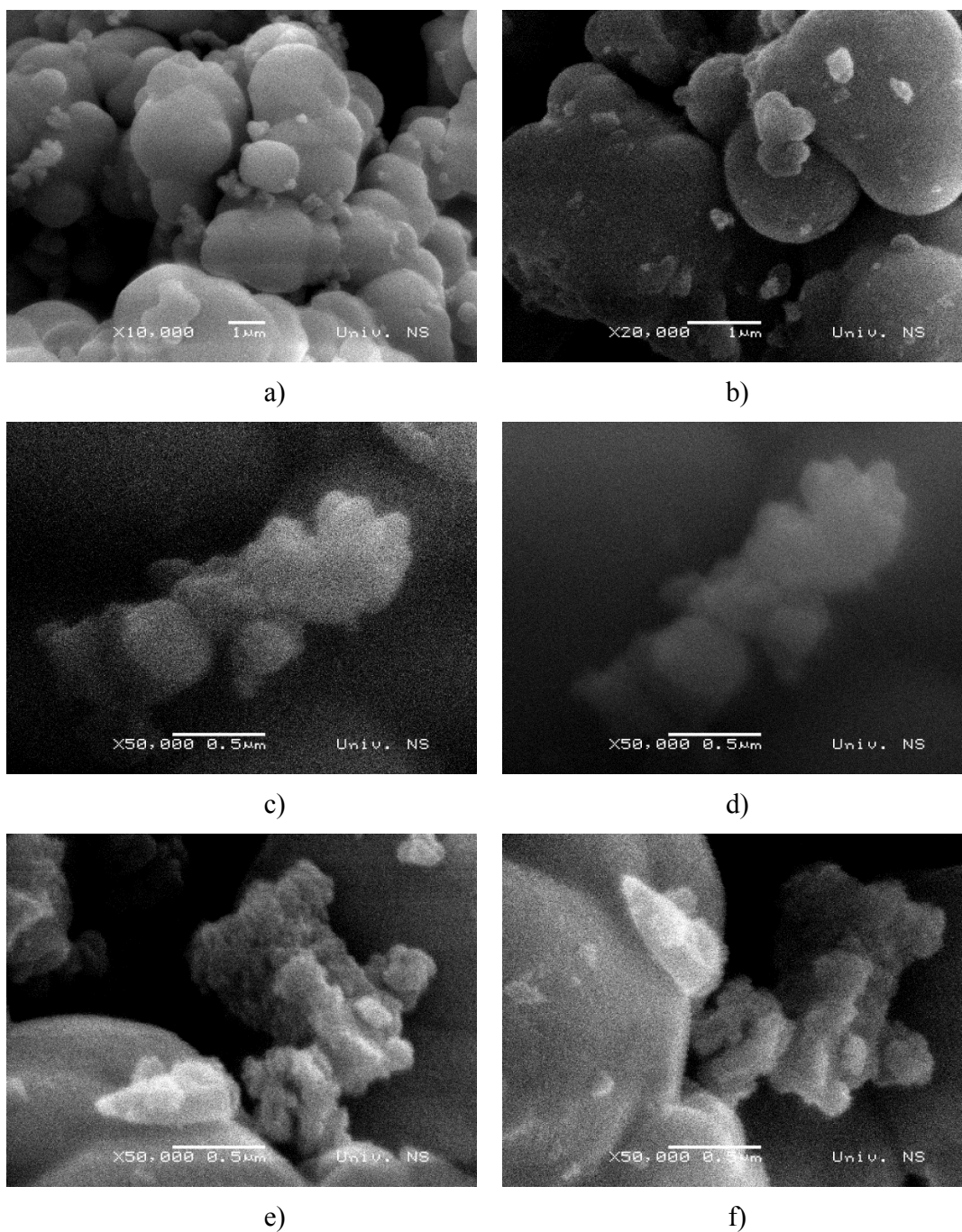
veličina čestica nešto veća u poređenju sa veličinom čestica katalizatora sintetisanih pri istoj pH vrednosti (pH=10), a kalciniranih pri nižim temperaturama, što može biti posledica (nepoželjnog) sinterovanja čestica koje se dešava na povišenim temperaturama.

Na Slici 4.10. A) i B) prikazani su SEM mikrografi pri različitim uvećanjima (od 10.000 do 200.000 puta) katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-450.

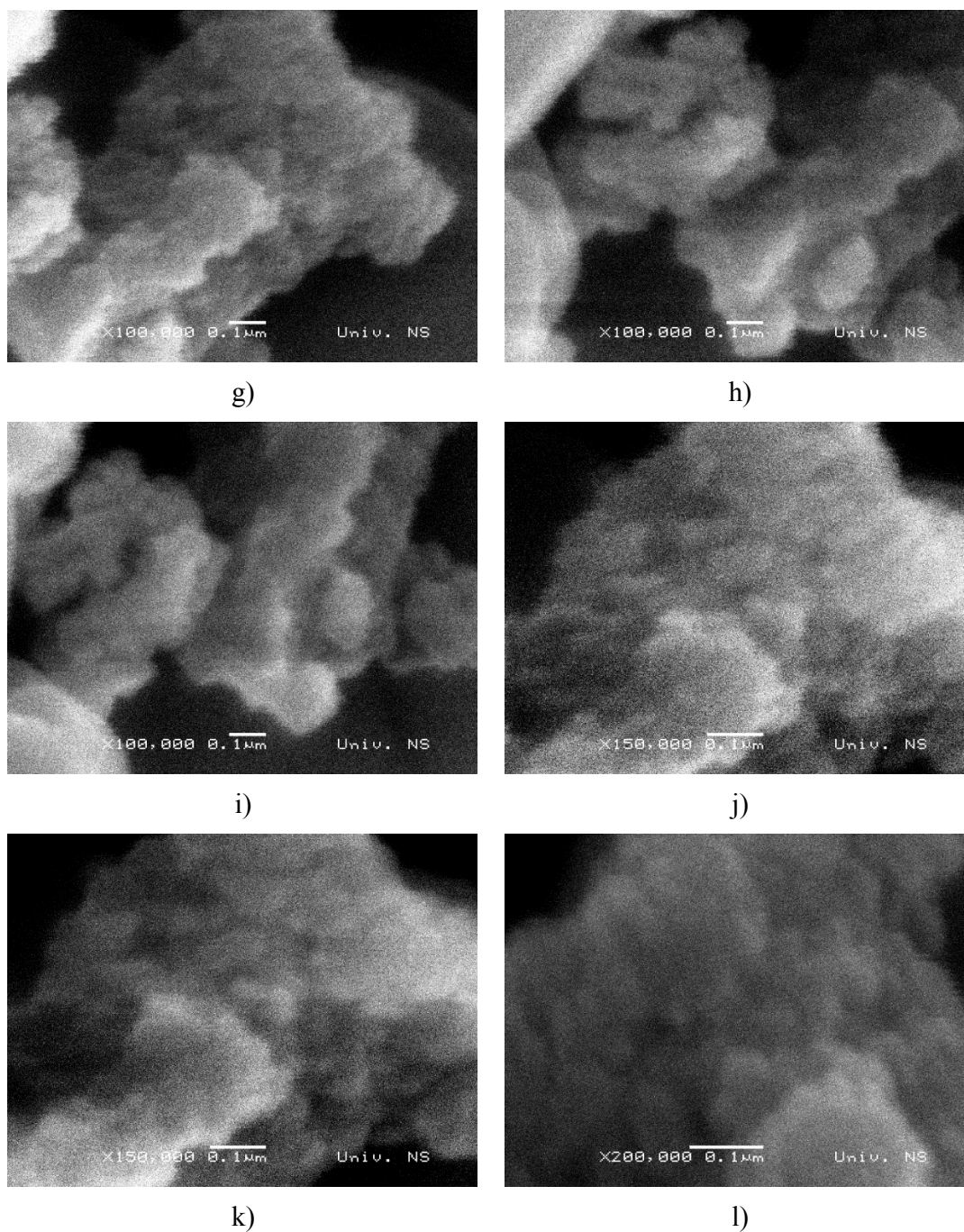
Uočava se da je primenjena različita pH vrednost tokom procesa sinteze katalizatora imala značajan uticaj na morfologiju materijala/katalizatora koji su kalcinirani pri istoj temperaturi od 450 °C. Za razliku od uzorka koji je sintetisan pri pH vrednosti sredine 10, uzorak sintetisan pri visoko baznim uslovima (pH=13) odlikuje se primetno lošijom morfologijom/poroznošću (reljefa) površine (Slika 4.10). Kod ovog materijala došlo je do primetne aglomeracije čestica, prilikom čega su formirane znatno veće sekundarne čestice (sa uočljivim interaglomeratnim porama na Slici 4.10. A) a) i b)), sferičnog i/ili nepravilnog oblika, u poređenju sa primarnim, dobro definisanim sferičnim česticama katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450 (Slika 4.6.) [124]. Dobijeni rezultati morfoloških karakteristika katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-450 su u saglasnosti sa rezultatima teksturalnih svojstava (Slika 4.2. a)) na osnovu kojih je procenjeno da materijal sadrži pore oblika pukotina ili uzanog otvora karakterističnog za materijale koji imaju agregate ili aglomerisane čestice.

Na osnovu dobijenih morfoloških rezultata prikazanih na Slici 4.10. A) a) i b) (uvećanja 10.000 i 20.000 puta, respektivno) pored aglomerisanih sekundarnih čestica, može se primetiti i prisustvo primarnih čestica do oko 100 nm. Na SEM snimcima/mikrografima pri većem uvećanju, 50.000 puta (Slika 4.10. A) c) i d)), može se uočiti formiranje sekundarnih agregata nepravilnog oblika (sličnog grozdastoj strukturi), dok se na SEM mikrografima, snimljenim takođe pri uvećanju 50.000 puta, Slika 4.10. A) e) i f) može uočiti prisustvo primarnih čestica sferičnog oblika, te sekundarnih čestica sferičnog oblika, kao i sekundarnih čestica nepravilnog oblika (koje su okružene interaglomeratnim porama).

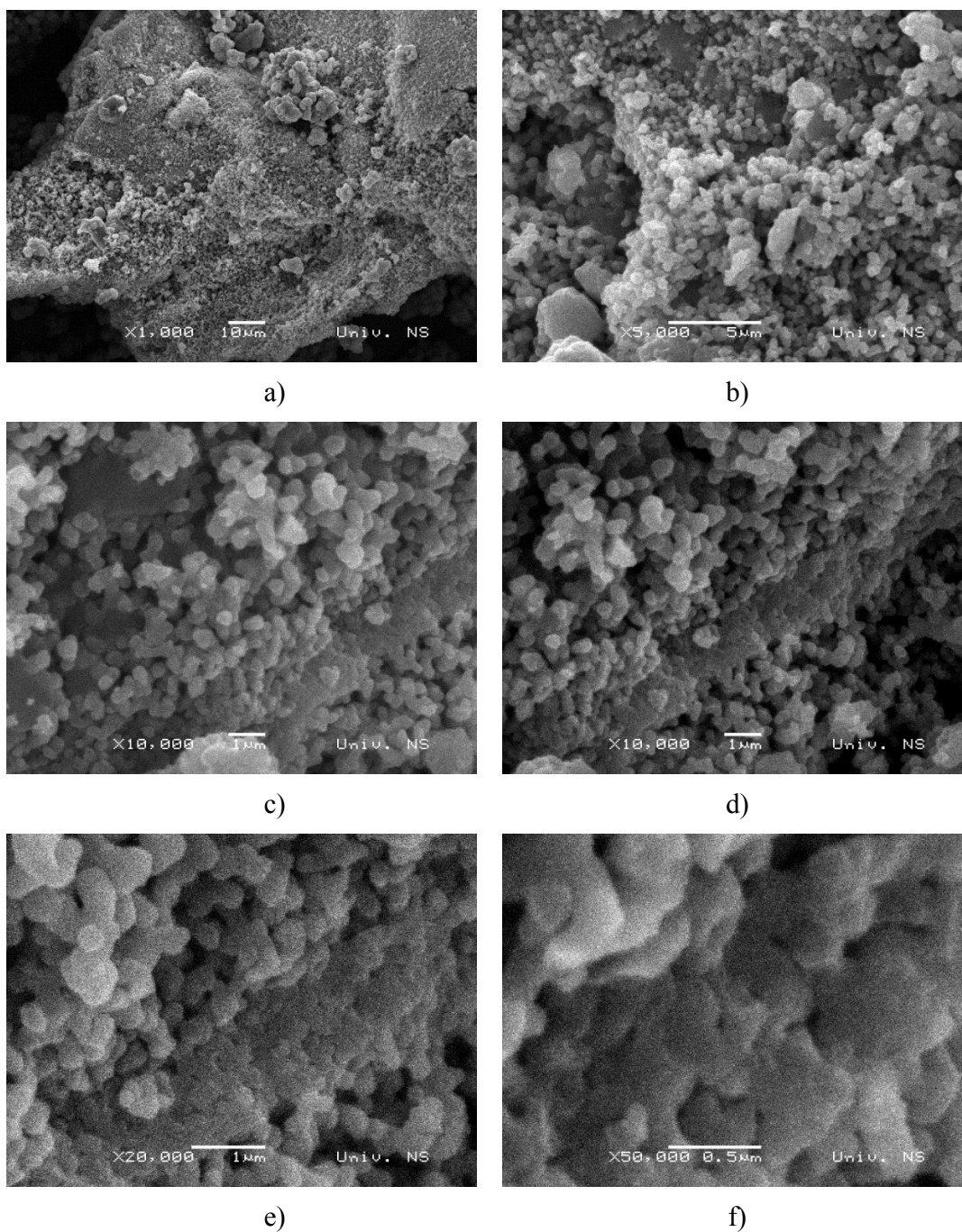
Na SEM snimcima dobijenim pri uvećanjima 100.000 puta i većim (Slika 4.10. B) g), h), i), j), k) i l)), može se primetiti poroznost i morfologija katalitičkog materijala, koja je manje izražena/lošija u poređenju sa katalizatorom sintetisanim pri nižoj pH vrednosti TiO<sub>2</sub>-10-450.



**Slika 4.10. A)** SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-450 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 10.000; b) 20.000; c) 50.000; d) 50.000; e) 50.000; f) 50.000 puta [124]



**Slika 4.10. B)** SEM mikrografi katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-13-450}$  snimljeni pri različitim uvećanjima: g) 100.000; h) 100.000; i) 100.000; j) 150.000; k) 150.000; l) 200.000 puta

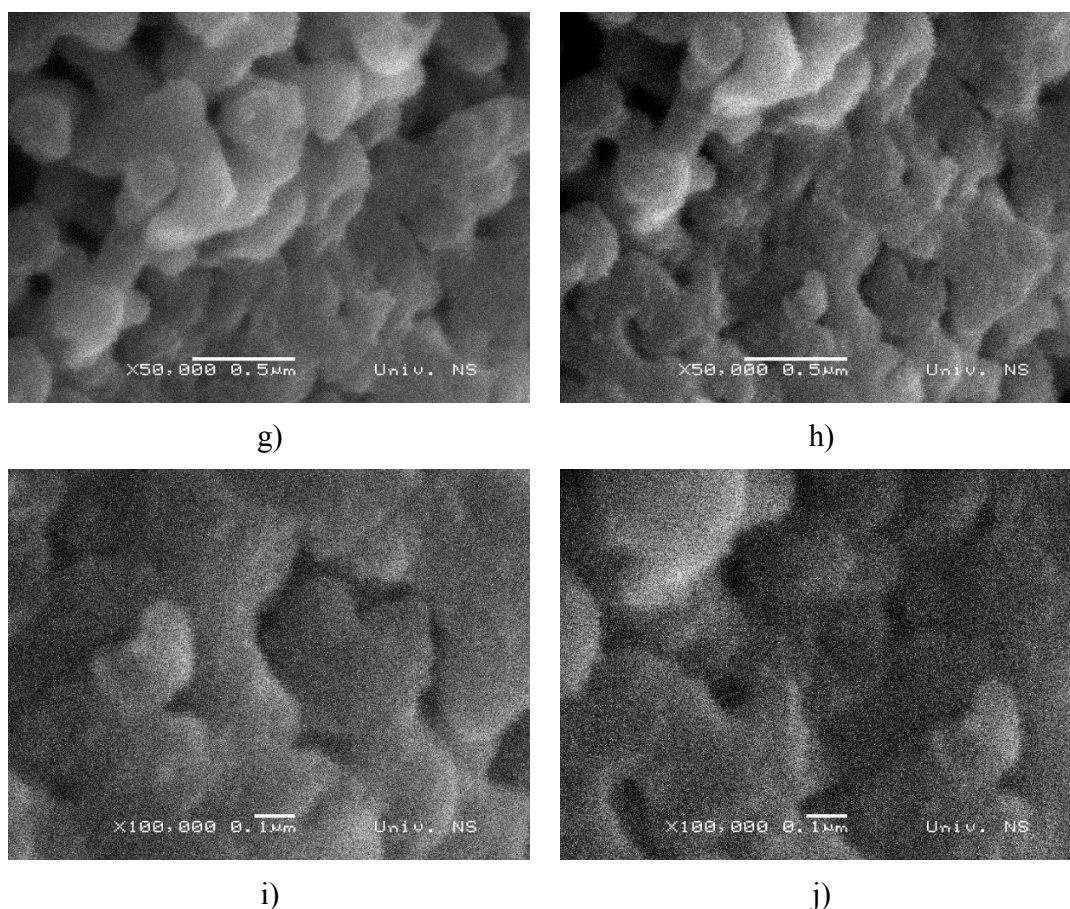


**Slika 4.11.** A) SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-550 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 10.000; e) 20.000; f) 50.000 puta

SEM mikrografi pri različitim uvećanjima uzorka TiO<sub>2</sub>-13-550 prikazani su na Slici 4.11. A) i B). Sa SEM mikrografa se može uočiti prisustvo primarnih čestica sfernog oblika, veličine od

oko 100 nm. Ovaj uzorak se karakteriše prisustvom aglomerata/agregata veličine preko 100 nm, koji su formirani kao rezultat primenjene povišene temperature kalcinacije (550 °C), kao i primenjene visoke pH vrednosti sredine tokom procesa sinteze katalizatora.

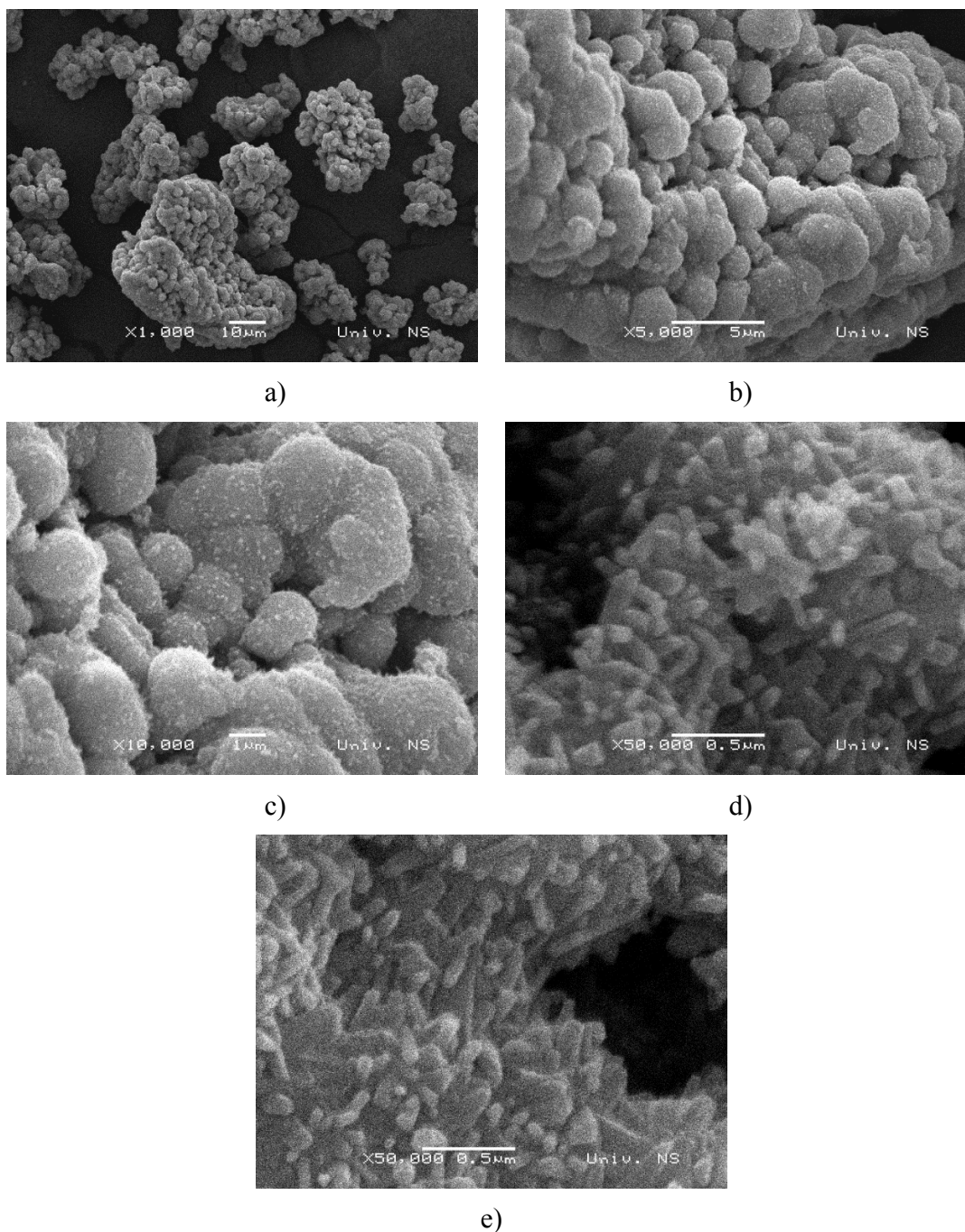
U poređenju sa katalizatorom koji je sintetisan pri nižoj pH vrednosti (10), a kalcinisan pri istoj temperaturi kalcinacije (550 °C), može se primetiti da se katalizator TiO<sub>2</sub>-13-550 karakteriše lošijom poroznošću i morfologijom reljefa površine koja se teže može uočiti na prikazanim SEM snimcima/mikrografima.



**Slika 4.11. B)** SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-550 snimljeni pri različitim uvećanjima: g) 50.000; h) 50.000; i) 100.000; j) 100.000 puta

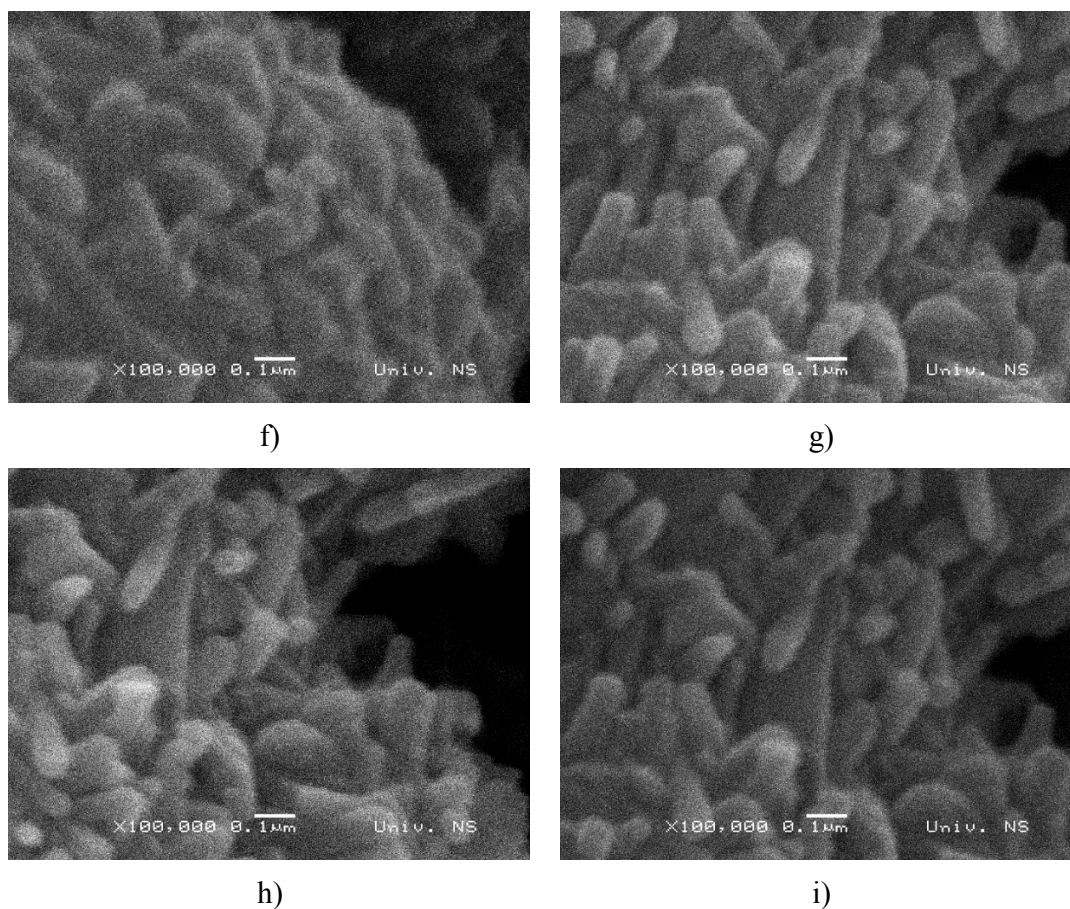
Na Slici 4.12. A) i B) prikazani su SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-650. Može se primetiti da sa porastom pH vrednosti od 10 do 13, čestice podležu većem stepenu aglomeracije i formiranju agregata veličine oko 150-200 nm tako da se morfologija ovog uzorka (TiO<sub>2</sub>-13-650)

karakteriše primetno lošijim poroznim sistemom u poređenju sa katalizatorom TiO<sub>2</sub>-10-650 (Slika 4.8.).



**Slika 4.12. A)** SEM mikrografi katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-650 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 50.000; e) 50.000 puta

Prisutne su sekundarne čestice koje se karakterišu pojavom igličastih/štapičastih oblika čestica-kristala, što se može uočiti pri (većim) uvećanjima (50.000 i 100.000 puta Slika 4.12. A) d), e) i B) f), g), h) i i)). Procenjuje se da veličine ovih čestica prevazilaze dimenzije nano-skale. Na površini agregata, mogu se uočiti pahuljaste/zrnaste primarne čestice dimenzija nano-veličine (Slika 4.12. A) b) i c)) za koje se pretpostavlja da su nastale kao posledica izražene kristalizacije materijala.



**Slika 4.12. B)** SEM mikrografi katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-13-650}$  snimljeni pri različitim uvećanjima: f) 100.000; g) 100.000; h) 100.000; i) 100.000 puta

Na osnovu dobijenih rezultata SEM snimaka/mikrografa katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha sintetisanih na pH vrednosti 10, može se primetiti da sa povećanjem temperature kalcinacije od 450 °C do 550, 650 i 800 °C (Slike 4.6., 4.7., 4.8. i 4.9., respektivno), dolazi do uglavnom pravilnog porasta stepena aglomeracije i formiranja sekundarnih čestica, većih u odnosu na



primarne čestice dobijene nakon kalcinacije na 450 °C (Slika 4.6.). Katalizator sintetisan pri pH vrednosti 10 i kalcinisan pri 450 °C odlikuje se dobrom, jasno uočljivom poroznošću (vidljivim interkristalnim i interaglomeratnim porama), koja se karakteriše prisustvom uniformnih čestica sferičnog oblika na nano-skali (Slika 4.6.).

Kod uzoraka katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha, sintetisanih pri visoko baznim uslovima sredine (pH = 13), na osnovu SEM snimaka/mikrografa (Slike 4.10., 4.11. i 4.12.), uočava se slično ponašanje kao kod katalizatora sintetisanih pri pH vrednosti 10. Katalizator kalcinisan na 450 °C (pH=13) (Slika 4.10.) karakteriše se aglomerisanim reljefom površine koji se sastoji iz pretežno sekundarnih čestica, slabije razvijenom poroznosti u poređenju sa katalizatorom kalcinisanim na istoj temperaturi, a sintetisanim pri pH vrednosti 10 (Slika 4.6.). Primarne čestice katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-450 su većih dimenzija (do 100 nm) u poređenju sa dimenzijama primarnih čestica katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450 (do 50 nm).

Sa porastom temperature kalcinacije sa 450 na 550 °C (naročito kod materijala sintetisanih pri visoko baznim uslovima sredine) (Slika 4.11.) dolazi do formiranja agregata, dok se sa daljim povećanjem temperature na 650 °C (Slika 4.12.) sintetisani materijal karakteriše većim stepenom aglomeracije i prisustvom agregata/klastera; kao posledica toga površina katalizatora ima lošiju/slabije uočljivu poroznost i veličine sekundarnih čestica prevazilaze dimenzije nano-skale. Pomenuti agregati koji se javljaju kod uzorka TiO<sub>2</sub>-13-650 se takođe mogu primetiti kod uzorka TiO<sub>2</sub>-10-650, ali su većih dimenzija kada je katalizator sintetisan pri višoj pH vrednosti. Zanimljivo je primetiti da je došlo do kristalizacije pahuljastih/zrnastih primarnih čestica nano-veličina na površini pomenutih klastera/agregata, kao i to da se sekundarne čestice katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-650 pojavljuju u igličastom/štapičastom obliku kristala.

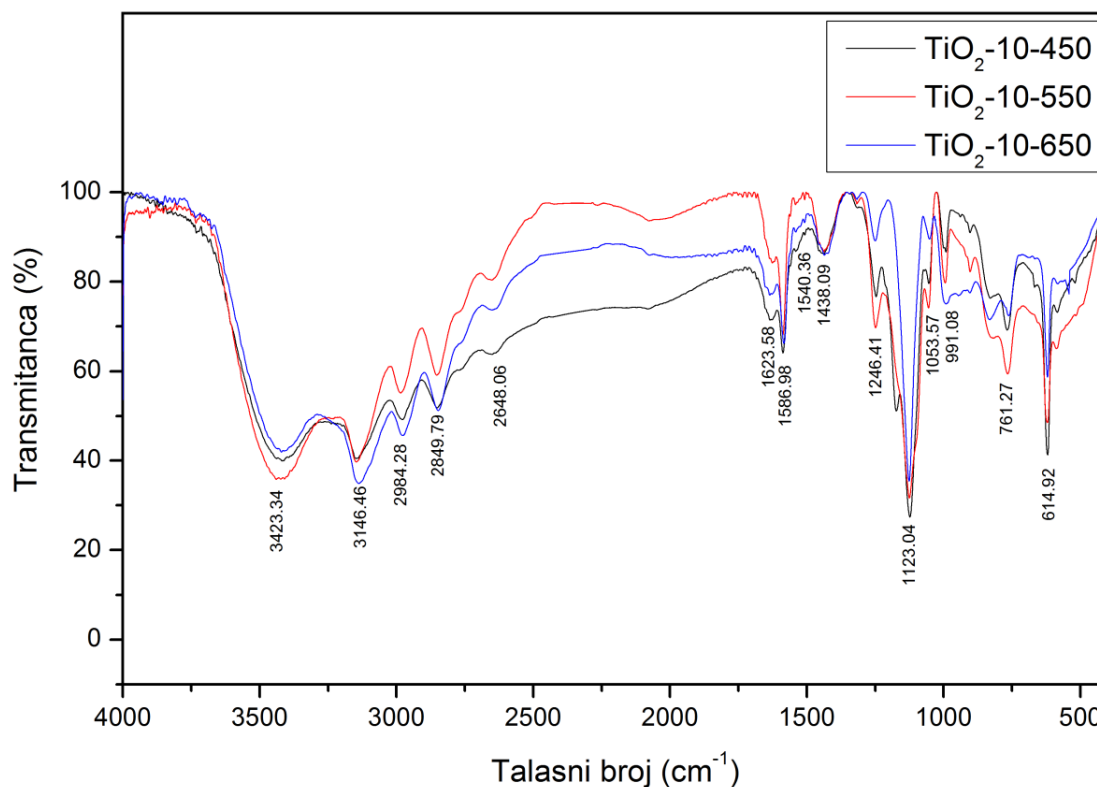
Na osnovu izvršenih procena prikazanih SEM mikrografskih snimaka (svi) sintetisani materijali/katalizatori na bazi TiO<sub>2</sub> spadaju u nano-materijale, jer dominantno sadrže čestice nano-dimenzija.

#### ***4.1.4. Površinska svojstva katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha***

Uzorci katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> sintetisani pri različitim pH vrednostima i kalcinisan pri različitim temperaturama analizirani su FTIR spektroskopskom metodom/instrumentalnom

tehtikom pre i nakon izlaganja parama piridina sa ciljem ispitivanja kiselo-baznih svojstava površine.

Na Slici 4.13. prikazani su FTIR spektri (kao rezultat oduzimanja FTIR spektara nakon i pre adsorpcije/fizisorpcije piridina) katalizatora na bazi titan(IV)-oksida ( $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-550 i  $\text{TiO}_2$ -10-650).



**Slika 4.13.** FTIR spektri katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-550 i  $\text{TiO}_2$ -10-650 [56, 123]

Na Slici 4.13. uočava se prisustvo Luisovih kiselih centara (LKC) na oko 1624 i 1587  $\text{cm}^{-1}$  kao i na 1438  $\text{cm}^{-1}$  i prisustvo Bronštedovih kiselih centara (BKC) na 1540  $\text{cm}^{-1}$  kod sva tri sintetisana katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha ( $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-550 i  $\text{TiO}_2$ -10-650). Primećena transmisiona traka na 1540  $\text{cm}^{-1}$  karakteristična je za katjon piridina (piridinijum jon) koji nastaje usled interakcije piridina sa BKC [144]. Sve registrovane karakteristične trake ukazuju na kisela svojstva katalizatora na bazi titan(IV)-oksida. Pored toga, može se uočiti široka transmisiona traka na vrednosti talasnog broja oko 3423  $\text{cm}^{-1}$ , prisutna kod sva tri katalizatora sintetisana pri pH vrednosti 10. Ova traka potiče od istežućih vibracija hidrosilnih grupa koje se

nalaze na površini titan(IV)-oksida i molekularno vezane vode i takođe se može ponašati kao slab katalitički aktivan površinski centar. Intenzivna traka koja se nalazi na vrednosti talasnog broja oko  $1120\text{ cm}^{-1}$ , karakteristična je za hidrataciju piridina na hidratiranoj anataz kristalnoj fazi titan(IV)-oksida (registrovana kod sva tri uzorka pri čemu su ove trake, kao i prethodno navedene različitog intenziteta) [56, 123].

Posmatrajući FTIR spektre katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-450}$  i  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$ , uočava se da je prisutan nešto manji broj LKC i BKC kod uzorka kalcinisanog na  $550\text{ }^\circ\text{C}$  u poređenju sa brojem LKC i BKC kod katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-450}$ , što ukazuje na nešto manju površinsku kiselost katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$ . Široka transmisiona traka koja se uočava na vrednosti talasnog broja oko  $3423\text{ cm}^{-1}$  je nešto većeg intenziteta kod uzorka  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$ , dok je intenzivna traka na vrednosti blizu  $1120\text{ cm}^{-1}$  nešto manjeg intenziteta u poređenju sa katalizatorom sintetisanim na nižoj temperaturi kalcinacije  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na osnovu napred prikazanih FTIR rezultata, može se konstatovati da uzorak katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$  sadrži manji broj LKC i BKC u poređenju sa katalizatorom kalcinisanim na  $450\text{ }^\circ\text{C}$  i neznatno (nešto) veći u poređenju sa katalizatorom kalcinisanim na  $550\text{ }^\circ\text{C}$  i sintetisanim pri pH 10. Intenzivna traka koja se nalazi na vrednosti talasnog broja oko  $1120\text{ cm}^{-1}$ , kao i široka transmisiona traka na oko  $3423\text{ cm}^{-1}$  su najmanjeg intenziteta za uzorak  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$  u poređenju sa uzorcima kalcinisanim na  $450$  i  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (Slika 4.13.).

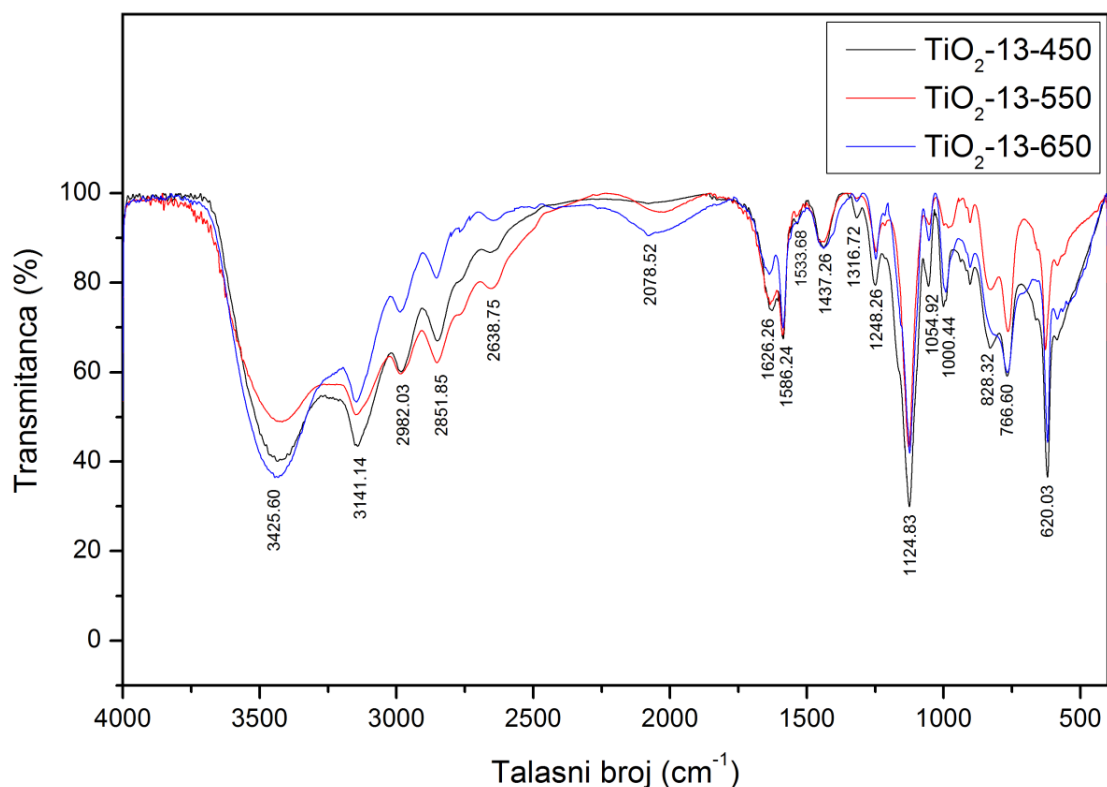
Dobijeni rezultati površinskih svojstava katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha imaju značajnog uticaja na fotokatalitičku aktivnost sintetisanih materijala u posmatranim test reakcijama fotokatalitičke konverzije/degradacije organskih polutanata. Katalizator  $\text{TiO}_2\text{-10-450}$  se karakteriše najvećom kiselošću površine u seriji sintetisanih katalizatora pri pH vrednosti 10.

Naime, na osnovu prethodno diskutovanih rezultata, koji ukazuju na prisustvo najvećeg broja Bronštedovih, a naročito Luisovih kiselih centara kod katalizatora  $\text{TiO}_2\text{-10-450}$ , može se pretpostaviti da će isti imati povoljniju fotokatalitičku efikasnost u poređenju sa katalizatorima sintetisanim pri istoj pH vrednosti i kalcinisanim na višim temperaturama ( $550$  i  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pored toga, katalizator sintetisan pri pH vrednosti 10 i kalcinisan pri temperaturi od  $450\text{ }^\circ\text{C}$  karakteriše se trakom (zadovoljavajućeg intenziteta) karakterističnom za vibracije hidroksilnih grupa na površini  $\text{TiO}_2$  i molekularno vezane vode, koja se takođe ponaša kao slab katalitički aktivan površinski centar.

Ukupnoj kiselosti sintetisanog katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450 doprinosi i prisustvo intenzivne trake koja se javlja kao posledica hidratacije fizisorbovanog piridinium jona na hidratisanjoj anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$ , što je u saglasnosti sa XRD rezultatima koji ukazuju da je u ovom uzorku gotovo isključivo prisutna anataz kristalna faza, pri čemu sve ovo implicira mogućnost povoljne fotokatalitičke aktivnosti uzorka  $\text{TiO}_2$ -10-450, jer se anataz kristalna faza  $\text{TiO}_2$  smatra fotokatalitički aktivnijom kristalnom fazom u poređenju sa rutil i brucit kristalnim fazama.

Sve navedeno, zajedno sa prethodno prikazanim i diskutovanim rezultatima teksturalnih, strukturalnih i morfoloških karakteristika materijala ukazuje na to da se može očekivati zadovoljavajuća (verovatno superiornija/povoljnija u poređenju sa katalizatorima  $\text{TiO}_2$ -10-550 i  $\text{TiO}_2$ -10-650) fotokatalitička efikasnost uzorka  $\text{TiO}_2$ -10-450 u odabranim reakcijama fotokatalize.

Na Slici 4.14. prikazani su FTIR spektri (kao rezultat oduzimanja FTIR spektara nakon i pre adsorpcije piridina) katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  sintetisanih pri visoko baznim uslovima sredine (pH=13) i kalciniranih na temperaturama 450, 550 i 650 °C.



**Slika 4.14.** FTIR spektri katalizatora  $\text{TiO}_2$ -13-450,  $\text{TiO}_2$ -13-550,  $\text{TiO}_2$ -13-650

Na osnovu prikazanih FTIR rezultata prikazanih na Slici 4.14., može se primetiti prisustvo LKC i BKC, kao i široke transmisione trake koja potiče od istežućih vibracija hidroksilnih grupa na površini titan(IV)-oksida i molekularno vezane vode ( $3425\text{ cm}^{-1}$ ). Intenzivna traka karakteristična za hidrataciju piridina na hidratisanom anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$  ( $1124\text{ cm}^{-1}$ ) javlja se kod sva tri katalizatora sintetisana pri pH vrednosti 13 ( $\text{TiO}_2$ -13-450,  $\text{TiO}_2$ -13-550 i  $\text{TiO}_2$ -13-650).

Na osnovu dobijenih FTIR spektara može se primetiti da sa povećanjem temperature sa 450 na 550 °C dolazi do značajnog smanjenja intenziteta transmisionih traka na oko  $3425$  i  $1124\text{ cm}^{-1}$ . Transmisione trake karakteristične za LKC i BKC su nešto većeg intenziteta za katalizator  $\text{TiO}_2$ -13-450 u poređenju sa katalizatorom  $\text{TiO}_2$ -13-550.

Posmatrajući dobijeni FTIR spektar uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-650 primećuje se da su trake karakteristične za LKC (na oko  $1626$  i  $1586\text{ cm}^{-1}$ ) nešto manjeg intenziteta u poređenju sa druga dva katalitička uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-450 i  $\text{TiO}_2$ -13-550. Traka karakteristična za vibracije hidroksilnih grupa je najintenzivnija za uzorak kalcinisan na 650 °C. Intenzivna traka koja je karakteristična za hidrataciju piridina na hidratisanom anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$  je za uzorak  $\text{TiO}_2$ -13-650 manjeg intenziteta u poređenju sa uzorkom  $\text{TiO}_2$ -13-450, što je u saglasnosti sa XRD rezultatima (uzorak  $\text{TiO}_2$ -13-650 se karakteriše manjim zapreminskim udelom anataz kristalne faze u poređenju sa uzorkom  $\text{TiO}_2$ -13-450). Intenziteti transmisionih traka karakterističnih za BKC su uporedivih vrednosti za uzorke katalizatora koji su sintetisani pri pH vrednosti 13 i kalcinirani pri 450 i 650 °C.

Katalizator  $\text{TiO}_2$ -13-450 se karakteriše zadovoljavajućom kiselošću površine, (nešto) većim brojem LKC u poređenju sa uzorcima kalciniranim na višim temperaturama kalcinacije, prisustvom trake karakteristične za vibracije OH grupe zadovoljavajućeg intenziteta i intenzivnijom transmisionom trakom karakterističnom za hidrataciju piridina na hidratisanom anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$ , koja doprinosi ukupnoj kiselosti površine, te se može očekivati povoljnija (foto)katalitička efikasnost ovog katalizatora u poređenju sa katalizatorima sintetisanim pri istoj pH vrednosti i kalciniranim pri višim temperaturama kalcinacije.

Dobijeni rezultati kiselobaznih svojstava površine sintetisanih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  ukazuju na postojanje zadovoljavajuće kiselosti površina sintetisanih katalizatora, kao i na prisustvo aktivnih centara neophodnih za odigravanje fotokatalitičkih procesa.

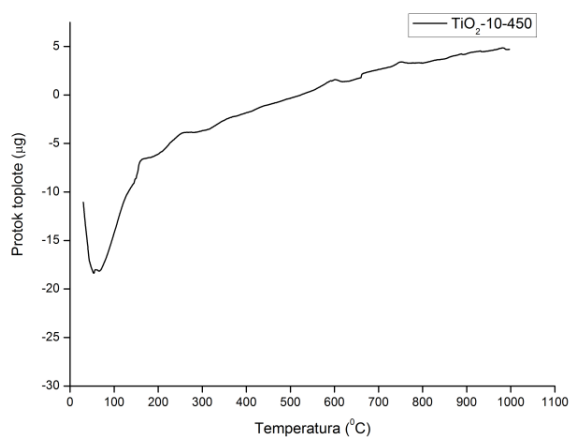
#### 4.1.5. Termijska svojstva katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku praha

U cilju ispitivanja termijskih svojstava sintetisanih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha korišćena je termogravimetrijska (TG) metoda i diferencijalna termijska analiza (DTA).

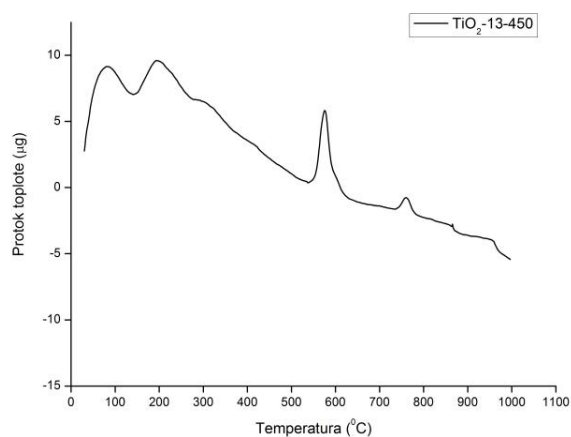
Na Slici 4.15. A), B) i C) prikazane su krive TG i DTA katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$ . Na osnovu dobijenih rezultata na krivoj DTA za uzorak  $\text{TiO}_2$ -10-450 (Slika 4.15. A) a)), može se primetiti prisustvo pika endotermnog efekta na oko 100-120 °C koji se može pripisati uklanjanju površinski vezane/fizisorbovane vode, te isparavanju rastvarača (2-propanola) ili nekih organskih intermedijernih jedinjenja koja su eventualno zaostala tokom procesa stvaranja gela (u sol-gel postupku sinteze katalizatora). Gubitak mase do koga tom prilikom dolazi je od 2 do 5% u zavisnosti od konkretnog uzorka katalizatora koji se posmatra u seriji ispitivanih katalizatora.

Kod katalizatora koji je sintetisan pri pH vrednosti 13 i kalcinisan pri temperaturi 450 °C (Slika 4.15. A) b)), detektovan je pik endotermnog efekta na temperaturi oko 120 – 150 °C, koji se takođe može pripisati uklanjanju (površinski vezane) fizisorbovane vode i/ili isparavanju organskih rastvarača. Pored toga, uočava se pik egzotermnog efekta na oko 550 °C koji nastaje zbog izdvajanja konstitucione vode jer je (verovatno) zaostao hidroksid. Kod uzorka  $\text{TiO}_2$ -450-13, može se uočiti da se DTA kriva karakteriše postojanjem tzv. „ramena“ koje odgovara temperaturnom regionu od 300 do 400 °C i uglavnom se pripisuje heterogenosti površine materijala/katalizatora.

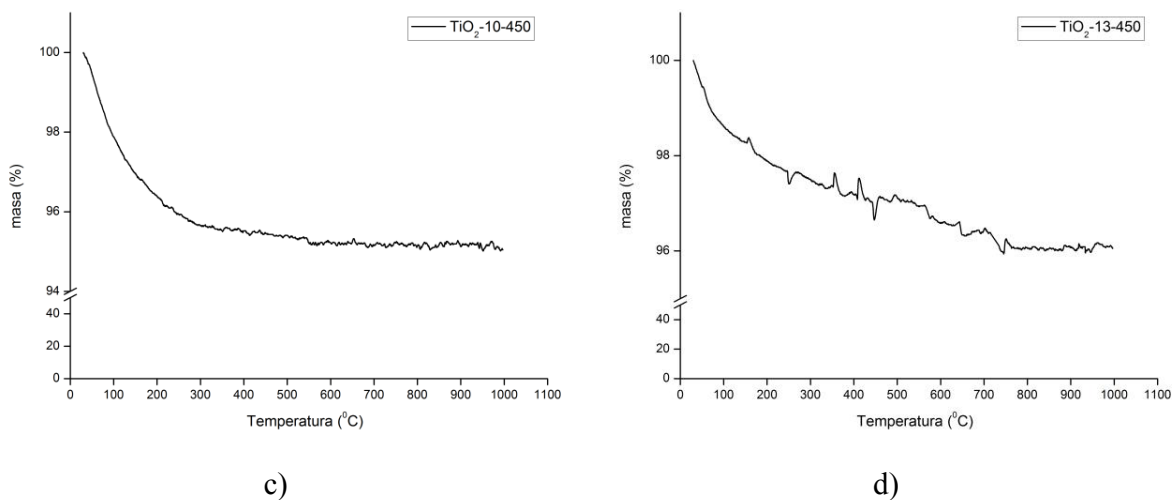
Dobijena TG kriva za katalizator  $\text{TiO}_2$ -13-450 (Slika 4.15. A) d)) potvrđuje da je došlo do ukupnog gubitka mase do oko 5%, kao i za uzorak  $\text{TiO}_2$ -10-450 (Slika 4.15. A) c)).



a)



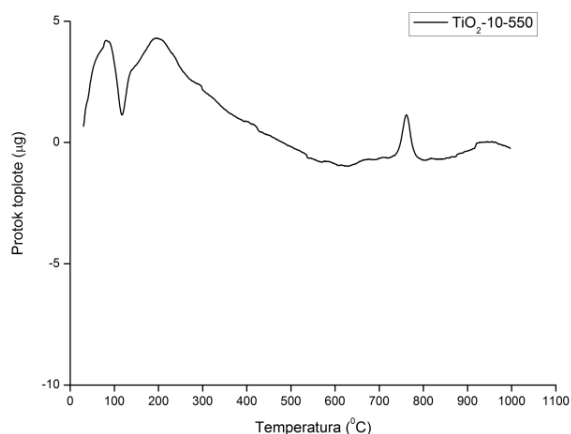
b)



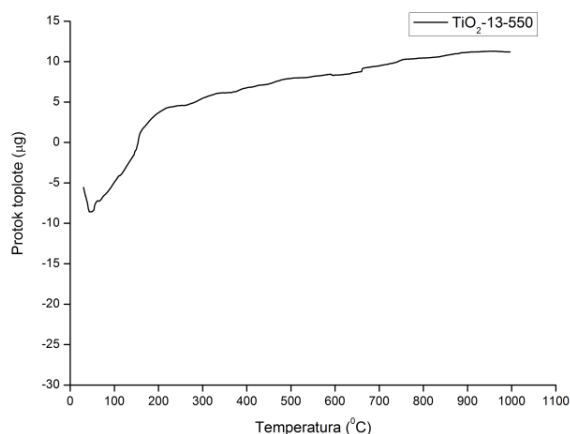
**Slika 4.15. A)** Termijska svojstva katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>: a) DTA uzorka TiO<sub>2</sub>-10-450; b) DTA uzorka TiO<sub>2</sub>-13-450; c) TG uzorka uzorka TiO<sub>2</sub>-10-450; d) TG uzorka uzorka TiO<sub>2</sub>-13-450

Na osnovu dobijenih DTA rezultata za uzorak katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-550 (Slika 4.15. B e)), može se uočiti da je došlo do pojave endoternog efekta na temperaturi od oko 120 °C, što je praćeno gubitkom mase na TG krivoj (Slika 4.15. B g)). Ovaj gubitak mase može se pripisati uklanjanju površinski vezane vode i/ili isparavanju eventualno zaostalih organskih rastvarača u katalizatoru na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha.

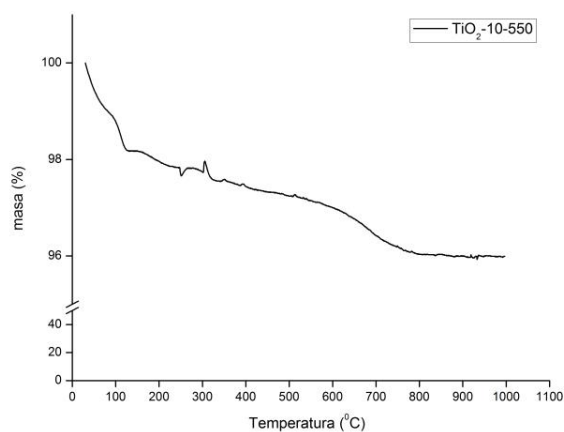
Rezultati termijskih karakteristika uzoraka katalizatora TiO<sub>2</sub>-13-550, TiO<sub>2</sub>-10-650 i TiO<sub>2</sub>-13-650 (Slika 4.15. B f) i Slika 4.15. C i) i j)), takođe prikazuju da je došlo do pojave endoternog efekta, koji je praćen gubitkom mase koji se može videti na TG krivama; ovaj pik je za pomenute uzorke, pomeren ka nešto nižim temperaturama, u poređenju sa uzorkom TiO<sub>2</sub>-10-550, registruje se na temperaturama oko 100 °C (smatra se da je ovaj pik nastao kao posledica uklanjanja fizisorbovane vode i/ili eventualno zaostalih organskih rastvarača tokom procesa sušenja materijala). Imajući u vidu da se termijska svojstva sintetisanih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> kalciniranih na temperaturi 650 °C karakterišu veoma sličnim TG krivama, ovde nisu dodatno prikazane.



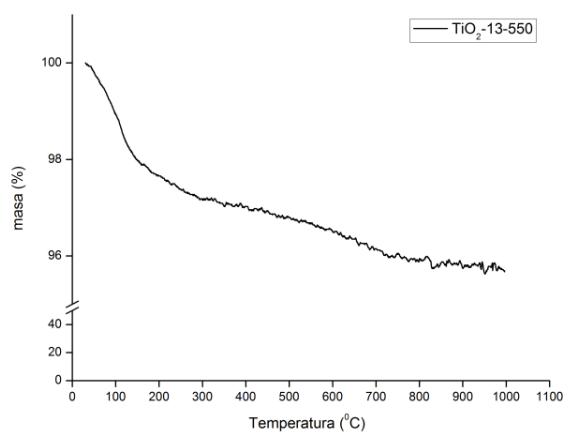
e)



f)



g)

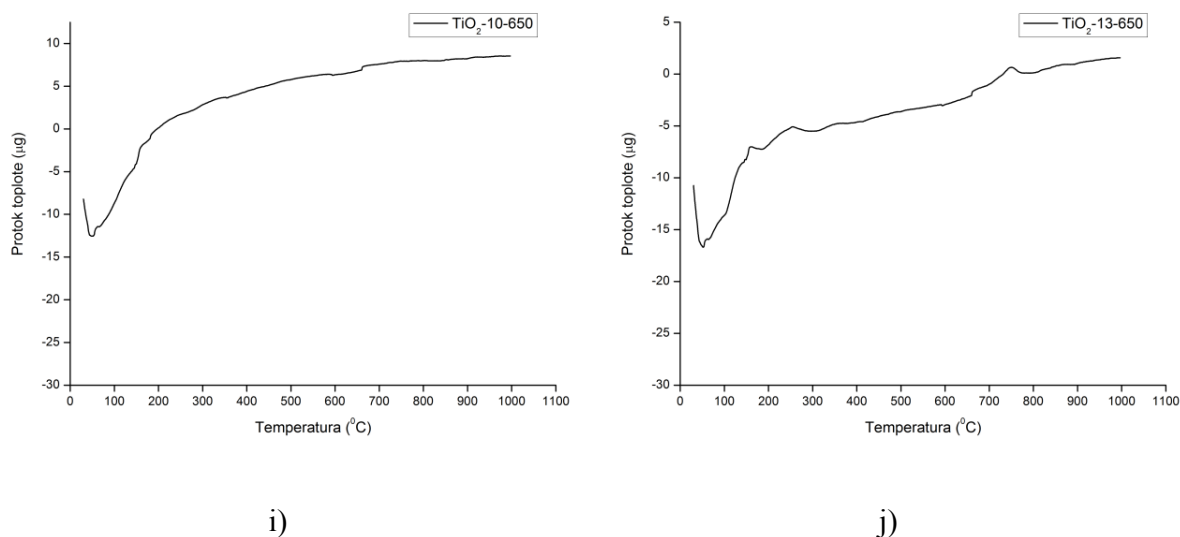


h)

**Slika 4.15. B)** Termijska svojstva katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$ : e) DTA uzorka  $\text{TiO}_2$ -10-550; f) DTA uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-550; g) TG uzorka uzorka  $\text{TiO}_2$ -10-550; h) TG uzorka uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-550

Pik egzotermnog efekta za katalizator  $\text{TiO}_2$ -10-550 (Slika 4.15. B) e)) javlja se na temperaturi od oko 750 °C, što ukazuje na pomeranje temperature fazne transformacije anataz u rutil kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$  ka višim temperaturama. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima strukturnih karakteristika dobijenih na osnovu XRD difraktograma, koji ukazuju na to da se ovaj uzorak karakteriše zapreminskim udelom anataz kristalne faze od oko 90%, u suprotnom bi se mogao očekivati manji zapreminski udeo anataz kristalne faze, sudeći na osnovu ranije publikovanih rezultata [19, 44, 141].





**Slika 4.15. C)** Termijska svojstva katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$ : i) DTA uzorka  $\text{TiO}_2$ -10-650; j) DTA uzorka  $\text{TiO}_2$ -13-650

## 4.2. Karakterizacija dopiranih katalizatora na bazi $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ u obliku praha

### 4.2.1. Teksturalne karakteristike dopiranih katalizatora na bazi $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ u obliku praha

U Tabeli 4.3. prikazani su rezultati teksturalnih karakteristika (BET specifične površine, srednjeg prečnika i BJH zapremine pora) dopiranih katalizatora na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  u obliku praha [56].

Svi uzorci  $\text{TiO}_2$  su nakon dopiranja kalcinirani na odabranim temperaturama (600 ili 800 °C) kako bi se obezbedila inkorporacija  $\text{ZrO}_2$  u kristalnu rešetku titan(IV)-oksida, prema tvrdnjama u nedavno publikovanim radovima [55, 56, 80, 85].

**Tabela 4.3.** Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi  $ZrO_2/TiO_2$ : specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora

Uzorak katalizatora	Specifična površina $S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	Srednji prečnik pora (nm)	Zapremina pora ( $cm^3g^{-1}$ )
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -13-450-800	10,7	27,2	0,058
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -13-550-800	7,8	29,0	0,044
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-800 (2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-450-800)	10,1	28,9	0,057
5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-600	40,6	6,5	0,088
5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-800	37,4	7,7	0,072
10-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-600	46,8	5,3	0,099
10-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-800	43,3	6,1	0,083

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u Tabeli 4.1. i Tabeli 4.3., može se primetiti da se finalno dobijeni katalizator na bazi  $TiO_2$ , koji je sintetisan pri pH vrednosti 10 i kalcinisan na relativno visokoj temperaturi kalcinacije od 800 °C (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800), nakon ugradnje  $ZrO_2$  u masenom udelu od 2,5 mas. %, karakteriše primetnim/značajnim smanjenjem specifične površine i zapremine pora u poređenju sa vrednostima dobijenim za čist katalizator  $TiO_2$ -10-450. Sa druge strane, ugrađivanje (“grafting”) cirkonijum(IV)-oksida, rezultiralo je u povećanju srednjeg prečnika pora (Tabela 4.3.) [56]. Primećeno ponašanje može se objasniti inicijalnim sinterovanjem tokom kalcinacije uzoraka na povišenoj temperaturi ili nehomogenom disperzijom  $Zr^{4+}$  jona [56].

Imajući u vidu da je finalni korak prilikom dopiranja katalizatora bio termijski tretman na relativno visokoj temperaturi od 800 °C, može se pretpostaviti da je smanjenje specifične površine dopiranog titan(IV)-oksida nastalo kao rezultat sinterovanja čestica katalizatora usled primenjene povišene temperature kalcinacije, zbog nepoželjne konsolidacije materijala.

Posmatrajući dobijene vrednosti teksturalnih karakteristika katalizatora sintetisanih pri visoko baznim uslovima sredine (pH=13)  $TiO_2$ -13-450 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 može se primetiti da je nakon procesa dopiranja i kalcinacije na 800 °C došlo do (malog) povećanja specifične površine i srednjeg prečnika pora. Za razliku od uzorka koji je sintetisan na pH vrednosti 10, kod

uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800, dopiranje je rezultovalo većom zapreminom pora, što bi moglo povoljno uticati na njegove fotokatalitičke performanse u poređenju sa nedopiranim/čistim TiO<sub>2</sub>-13-450 katalizatorom (Tabela 4.1. i Tabela 4.3.). Poznato je da veća zapremina pora obezbeđuje lakši transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju produkata sa istih.

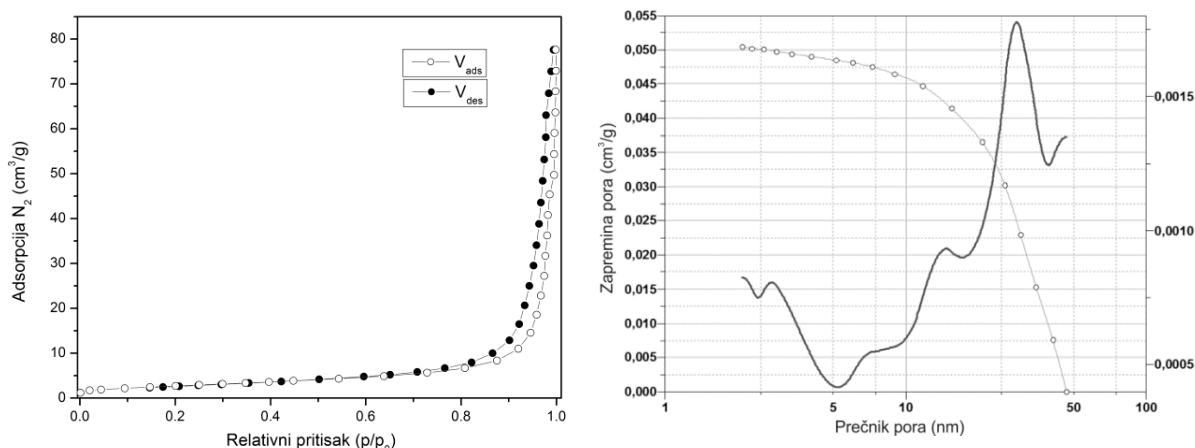
Katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800, karakteriše se značajno nižom specifičnom površinom, nešto većom vrednošću srednjeg prečnika pora i manjom zapreminom pora u poređenju sa druga dva dopirana katalizatora (Tabela 4.3.). Ovo može biti posledica/rezultat drugačijeg termijskog tretmana/puta kome je katalizator bio izložen pre procesa dopiranja i ugradnje ZrO<sub>2</sub>, kao i primenjenih visoko baznih uslova (pH=13) tokom procesa sinteze katalizatora. Sve navedeno odnosi se na katalizator na bazi TiO<sub>2</sub> kod koga je inkorporiran ZrO<sub>2</sub> sa (masenim) udelom od 2,5 mas. %.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se primetiti da sa povećanjem količine dopanta na 5 i 10 mas. % ZrO<sub>2</sub>, dolazi do povećanja specifične površine i zapremine pora (Tabela 4.3.). Ovi rezultati ukazuju na to da dopant sprečava nepoželjan porast čestica/kristala TiO<sub>2</sub>, te na taj način dolazi do formiranja brojnih nanočestica/nanokristala TiO<sub>2</sub> [56].

Veće količine dopanta, obezbedile su dobijanje materijala sa većom zapreminom pora, što olakšava transport molekula polutanta do aktivnih centara na površini katalizatora i difuziju produkata natrag u reakcionu smešu.

Dopiranje katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>, naročito dopiranje sa većim masenim udelima ZrO<sub>2</sub> dopanta (5 i 10 mas. %), rezultovalo je u dobijanju katalizatora, prethodno diskutovanih, unapređenih teksturalnih svojstava (veće specifične površine, zadovoljavajućeg srednjeg prečnika pora i veće zapremine pora), koje mogu imati krucijalan uticaj (pored ostalih fizičko-hemijskih karakteristika) na postizanje veće efikasnosti sintetisanih dopiranih katalizatora u ispitivanim reakcijama fotokatalitičkog procesa u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim uzorcima.

Na Slici 4.16. prikazane su a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije azota i b) raspodela pora po veličini dopiranog katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> sa masenim udelom od 2,5 mas. % ZrO<sub>2</sub>, sintetisanog pri pH vrednosti 10 i kalcinisanog pri temperaturi od 800 °C (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800) [56, 123].



**Slika 4.16.** a) Adsorpciono-desorpciona izoterma  $N_2$  i b) distribucija pora po veličini za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 [56, 123]

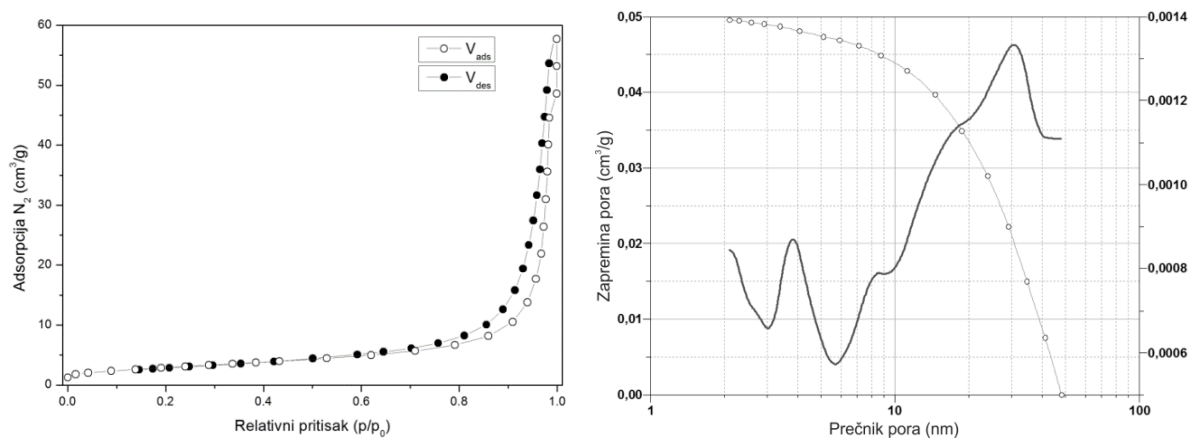
Uzorak 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 karakteriše se tipom IV sorpcione izoterme sa H3 histerezičnom petljom prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [133, 134, 135], što potvrđuje da se radi o mezoporoznom materijalu. Tip histerezisa ukazuje na prisustvo pora oblika pukotina i/ili konusnog/koničnog oblika. Može se primetiti da je izoterma dopiranog uzorka kalcinisanog na 800 °C pomerena ka manjim vrednostima cm<sup>3</sup>/g adsorbovanog  $N_2$ , te da je histerezisna petlja pomerena ka većem relativnom pritisku u poređenju sa nedopiranim katalizatorom TiO<sub>2</sub>-10-450 (Slika 4.1. a)). Obe ove promene u saglasnosti su sa registrovanom promenom BET specifične površine dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 [123].

Inkorporiranje veće količine dopanta u matrični TiO<sub>2</sub>, kao i primena većih temperatura kalcinacije rezultovalo je u pomeranju histerezisnih petlji ka nešto većim relativnim pritisecima (rezultati nisu prikazani). Ove promene su u saglasnosti sa činjenicom da se sa povećanjem količine dopanta povećava i specifična površina dopiranih TiO<sub>2</sub> katalizatora (Tabela 4.3.) [56].

Na osnovu dobijenih rezultata raspodele po veličini pora katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 prikazanih na Slici 4.16. b), može se primetiti da se dopirani katalizator karakteriše prisustvom netipične bimodalne ili multimodalne distribucije pora. Kao posledica toga, katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 ima najmanje dve različite veličine pora: mikropore (srednjeg prečnika oko 2,5 nm) koje se verovatno nalaze u pukotinama između primarnih kristalita TiO<sub>2</sub> i mezopore koje imaju srednji prečnik oko 45 nm, a koje se nalaze u pukotinama između sekundarnih kristalita i slabo

dispergovanog dopanta (Slika 4.16. b)). Bitno je naglasiti da je primećeno značajno veće prisustvo mezopora, koje se karakterišu većim srednjim prečnikom, kao i da je prisutna manja ili uporediva zapremina/količina mikropora kod dopiranog uzorka katalizatora na bazi titan(IV)-oksida u obliku praha (Slika 4.16. b)) u poređenju sa nedopiranim katalizatorom TiO<sub>2</sub>-10-450 (Slika 4.1. b)).

Primećeno je da sa porastom masenog udela dopanta (u procentima), dolazi do pravilnog porasta zapreminskog udela mezopora, koje se karakterišu većim srednjim prečnikom pora. Porast temperature kalcinacije rezultovao je u pomeranju maksimuma krive raspodele pora ka mezoporama većeg srednjeg prečnika (pora) i porastu njihovih zapreminskih udela (rezultati nisu prikazani) [56].

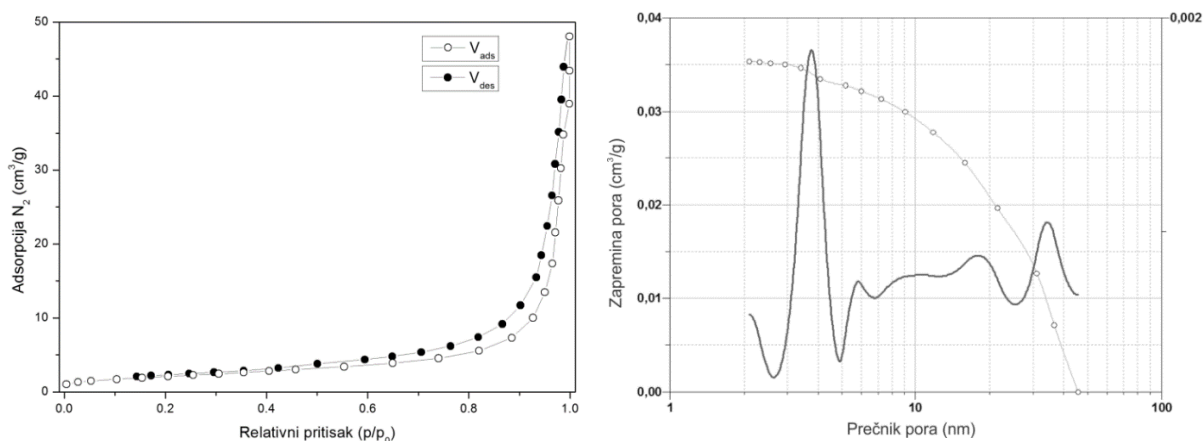


**Slika 4.17.** a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N<sub>2</sub> i b) distribucija pora po veličini za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800

Na Slici 4.17. a) prikazana je adsorpciono/desorpciona kriva izoterme za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800. Dopirani uzorak na bazi TiO<sub>2</sub> karakteriše se tipom IV sorpcione izoterme, koja ukazuje na prisustvo mezopora sa H3 histerezisnom petljom prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [133, 134, 135]. Ovi rezultati ukazuju na prisustvo pora oblika pukotina i/ili pora konusnog oblika (uzanog otvora). Može se primetiti da je nakon dopiranja adsorpciono/desorpciona izoterma neznatno pomerena ka manjim vrednostima adsorbovanog cm<sup>3</sup>/g N<sub>2</sub>, kao i to da je histerezisna petlja pomerena ka većim parcijalnim pritiscima u poređenju sa nedopiranim uzorkom na bazi TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-13-450) (Slika 4.2. a)). Ova pomeranja, u saglasnosti su sa registrovanom promenom BET specifične površine katalitičkog materijala nakon dopiranja.

Distribucija pora po veličini za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-450-13-800 prikazana je na Slici 4.17. b). Dopirani katalizator na bazi TiO<sub>2</sub> može se okarakterisati prisustvom nestandardne bimodalne ili multimodalne distribucije pora. Ovi rezultati ukazuju na prisustvo najmanje dve različite veličine pora: mikropore ili pore koje se nalaze u blizini granice mikro-mezo pora (srednjeg prečnika pora do oko 4 nm) i tipične mezopore koje se karakterišu srednjim prečnikom od oko 30 nm (Slika 4.17. b)). Pored toga, može se uočiti prisustvo malog/izvesnog broja mezopora srednjeg prečnika od oko 8,5 nm. Mikropore se verovatno nalaze u pukotinama između primarnih kristalita TiO<sub>2</sub>, dok se za mezopore pretpostavlja da se mogu naći u pukotinama između sekundarnih kristalita i slabo dispergovanog dopanta. Bitno je primetiti da se dopirani katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 karakteriše značajno većom zapreminom/brojem mezopora sa većom srednjom veličinom pora i manjom zapreminom/brojem mikropora u poređenju sa nedopiranim katalizatorom TiO<sub>2</sub>-13-450 (Slika 4.2. b)).

Primećeno je da nakon procesa dopiranja dolazi do sličnih promena i kada se posmatra serija katalizatora sintetisanih pri pH vrednostima 10 i kada su katalizatori sintetisani pri visoko baznim uslovima sredine (pH=13).



**Slika 4.18.** a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N<sub>2</sub> i b) distribucija pora po veličini za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800

Na Slici 4.18. a) prikazana adsorpciono/desorpciona izoterma azota za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 ukazuje na prisustvo mezopora, jer se karakteriše sorpcionom izotermom tipa IV sa histerezisom H3 prema IUPAC-ovoj klasifikaciji izotermi i histerezisnih petlji [133, 134, 135].

Slično prethodno opisanim dobijenim rezultatima dopiranih uzoraka katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800, koji su prikazani na Slikama 4.16. a) i 4.17. a), respektivno, katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800, karakteriše se prisustvom pora oblika pukotina. Relativno mala specifična površina katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 je u saglasnosti sa pomeranjima adsorpcionih izoterma i histerezisne petlje, na isti način kao kod prethodno diskutovanih dopiranih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800).

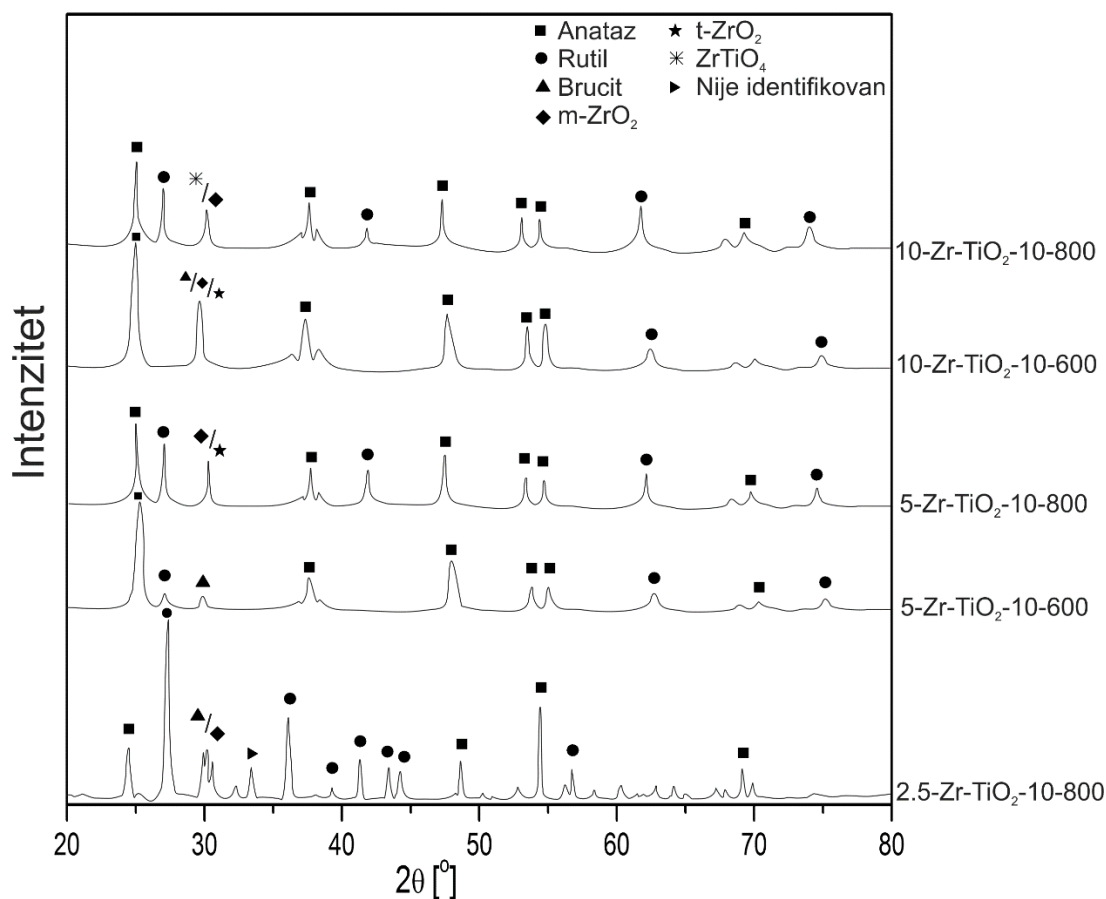
Na osnovu dobijenih rezultata raspodele pora po veličini koji su prikazani na Slici 4.18. b), može se primetiti da se katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 karakteriše prisustvom nestandardne bimodalne, tj. višemodalne distribucije pora. Dopirani katalizator poseduje/sadrži mikropore ili pore koje se nalaze blizu granice mikro-mezo pora (3-4 nm). Pored toga, prisutne su i mezopore srednjeg prečnika oko 35 nm.

Važno je istaći da uzorak 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 (sintetisan pri visoko baznim uslovima sredine (pH=13), kalcinisan prvo na temperaturi od 550 °C, a nakon dopiranja na temperaturi 800 °C) sadrži veću zapreminu/broj mikropora tj. pora veličine oko 3-4 nm koje se nalaze u blizini granice mikro-mezo pora, a manje mezo pora, za razliku od druga dva dopirana katalizatora (Slike 4.16. b) i 4.17. b)).

Dobijeni rezultati teksturalnih karakteristika ukazuju na to da je proces dopiranja imao značajan uticaj na fizičko-hemijske karakteristike čistog titan(IV)-oksida. Dopiranje sa većim masenim udelima ZrO<sub>2</sub> rezultovalo je u povećanju specifične površine katalizatora, što značajno može uticati na fotokatalitičku efikasnost u testiranim reakcijama degradacije organskih polutanata. Bimodalna/multimodalna distribucija veličine pora može omogućiti lakšu penetraciju/transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara kod sva tri dopirana uzorka katalizatora u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim katalizatorima. Takođe dovoljno velika zapremina pora može obezbediti lakši transport/transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju produkta/produkata sa katalitički aktivnih centara u reakcionu smešu.

#### 4.2.2. Strukturne osobine dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha

Na Slici 4.19. prikazani su XRD difraktogrami dopiranih katalizatora na bazi  $ZrO_2/TiO_2$  sa različitim udelom  $ZrO_2$  dopanta, kalcinirani na različitim temperaturama i sintetisani pri pH vrednosti 10 [56]. Na osnovu dobijenih X-zračnih difraktograma može se pratiti efekat dopiranja i primenjene povišene temperature kalcinacije na strukturu kristalnih faza i/ili transformaciju sintetisanih katalitičkih materijala.



**Slika 4.19.** XR – Difraktogrami katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800, 5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-600, 5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800, 10-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-600 i 10-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 [56]

Nakon dopiranja titan(IV)-oksida  $ZrO_2$  dopantom u masenom udelu od 2,5 mas. % i kalcinacije na povišenoj temperaturi od 800 °C, kod dobijenog uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800,



registrovani su difrakcioni pikovi kristalnih faza anataza i rutila  $\text{TiO}_2$  i primećena je faza/pik na oko  $30^\circ$  Bragg-ovog ugla koja verovatno pripada brucit kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$  i/ili monoklinoj fazi  $\text{ZrO}_2$  (Slika 4.19.) [123].

Nakon procesa dopiranja i kalcinacije na relativno visokoj temperaturi ( $800^\circ\text{C}$ ), difrakcioni pikovi se karakterišu bolje definisanim, intenzivnijim i oštrijim difrakcionim pikovima, što indicira povećanje stepena kristalnosti/unapređenje kristalne strukture materijala [123]. Ova pojava praćena je faznom transformacijom anataza u rutil  $\text{TiO}_2$ , kao i formiranjem većih kristalita. Može se primetiti da je nakon procesa dopiranja i primene povišene temperature kalcinacije kod dopiranog uzorka titan(IV)-oksida 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800, došlo do smanjenja udela anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  sa/od 100% na oko 41,2%. Pored toga, proces dopiranja rezultovao je u formiranju većih kristalita anataza  $\text{TiO}_2$  sa/od oko 18 nm za uzorak  $\text{TiO}_2$ -10-450 (Slika 4.3.) do oko 40,66 nm za 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 (Slika 4.19.) [123].

Posmatranjem XRD difraktograma dopiranog katalizatora 5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600, kalcinisanog na temperaturi od  $600^\circ\text{C}$ , uočava se da dopirani uzorak sadrži pikove karakteristične za anataz kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$ , zanemarljivu frakciju rutil kristalne faze  $\text{TiO}_2$  i malu količinu verovatno brucit kristalne faze  $\text{TiO}_2$ . Posmatrajući XRD katalizatora sa istim masenim udelom dopanta (5 mas. %  $\text{ZrO}_2$ ) koji je kalcinisan na temperaturi od  $800^\circ\text{C}$ , 5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800, uočava se prisustvo anataz i rutil kristalne faze  $\text{TiO}_2$ , kao i verovatno prisustvo monoklinoj i/ili tetragonalne faze  $\text{ZrO}_2$  u tragovima (Slika 4.19.) [56].

Dodatak  $\text{ZrO}_2$  u masenom udelu od 5 mas. % doveo je do usporavanja fazne transformacije anataza u rutil  $\text{TiO}_2$  koje se dešava pri povišenim temperaturama (Slika 4.19.). Porast temperature kalcinacije i dodatak  $\text{ZrO}_2$  obezbedili su poboljšanje kristalne strukture fotokatalizatora, što je potvrđeno prisustvom jaćih i oštrijih XRD pikova (Slika 4.19.) [56].

XRD difraktogram dopiranog uzorka katalizatora 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600, koji je kalcinisan na temperaturi od  $600^\circ\text{C}$ , pokazuje prisustvo pikova karakteristićnih za anataz kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$  i prisustvo male kolićine brucit faze  $\text{TiO}_2$  i/ili monoklinoj/tetragonalne  $\text{ZrO}_2$  faze (Slika 4.19.). Pored toga, XRD difraktogram dopiranog uzorka 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 kalcinisan na temperaturi od  $800^\circ\text{C}$ , sadrži pikove tipićne za anataz i rutil kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$  i malu kolićinu, najverovatnije  $\text{ZrTiO}_4$  i/ili monoklinoj  $\text{ZrO}_2$  faze. Ugradnja  $\text{ZrO}_2$  u masenom udelu od 10 mas. %, rezultovala je u primetnom smanjenju transformacije kristalne faze anataz u rutil  $\text{TiO}_2$ , koje se oćekuje na

povišenim temperaturama kalcinacije (Slika 4.19.) [56], kao i moguću pojavu nove kristalne faze  $ZrTiO_4$ .

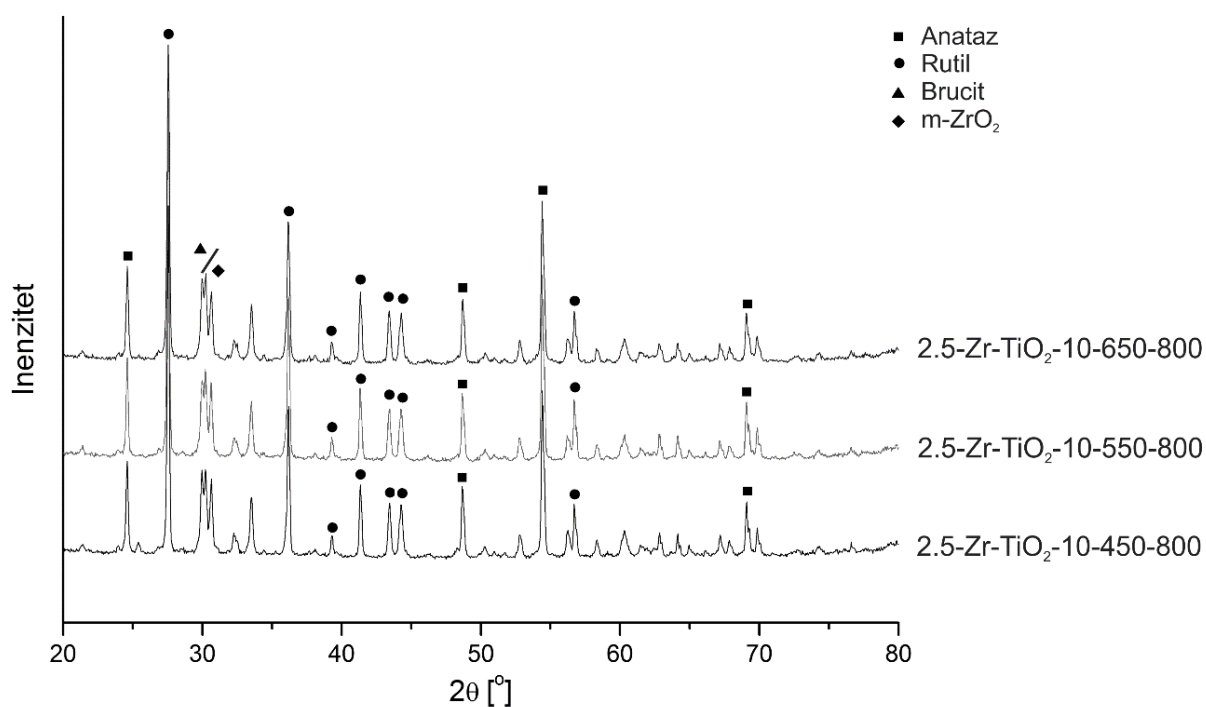
Imajući u vidu da je jonski radijus  $Zr^{4+}$  jona (0,072 nm) nešto veći od radijusa  $Ti^{4+}$  jona (0,053 nm) [145], očekuje se da  $Zr^{4+}$  joni mogu da zamene  $Ti^{4+}$  jone u  $TiO_2$  kristalnoj rešetci. Ovo bi trebalo da dovede do pomeranja XRD difraktograma dopiranog titan(IV)-oksida ka nešto nižim difrakcionim uglovima u poređenju sa nedopiranim  $TiO_2$  katalizatorima, što je još jedan pokazatelj da je došlo do zamene  $Ti^{4+}$  jona jonima  $Zr^{4+}$  u kristalnoj rešetci titan(IV)-oksida. Kod uzorka koji je dopiran u masenom udelu od 10 mas. %  $ZrO_2$ , 10-Zr- $TiO_2$ -10-800, na XRD difraktogramu, može se registrovati novi pik/maksimum, koji verovatno potiče od  $ZrTiO_4$ . Ovo ukazuje na to da kada se količina dodatih  $Zr^{4+}$  jona dovoljno poveća, dolazi do zasićenja prilikom zamene  $Ti^{4+}$  jona jonima  $Zr^{4+}$  na 800 °C [56]. Pretpostavlja se da nakon što se postigne zasićenje, usled ugradnje dovoljne količine dopanta, preostali  $Zr^{4+}$  joni koji se nalaze u višku formiraju  $ZrTiO_4$ .

Uopšteno rečeno, inkorporacija 10 mas. %  $ZrO_2$  sprečava faznu transformaciju anataz kristalne faze u rutil  $TiO_2$  i dovodi do porasta kristalita anataz kristalne faze na povišenim temperaturama [56].

Fazni sastav katalizatora na bazi  $TiO_2$  je veoma važan. U ranijim istraživanjima smatralo se da je fotokatalitička aktivnost/efikasnost vezana za postojanje isključivo anataz kristalne faze  $TiO_2$  [140], međutim, novija istraživanja ukazuju na važnost prisustva i anataz i rutil kristalnih faza za fotokatalitičku aktivnost katalizatora na bazi  $TiO_2$  [23, 30, 141]. Pored toga, postoje istraživanja [31], koja tvrde da smeša anataz, rutil i brucit kristalnih faza pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa rezultatima dobijenim kada je prisutna samo anataz faza  $TiO_2$  [56].

Na osnovu svega navedenog, može se očekivati da će različit fazni sastav (sa različitim udelima odgovarajućih faza), kao i unapređena kristalna struktura dopiranih katalizatora, povoljno uticati na fotokatalitičke performanse sintetisanih dopiranih katalizatora na bazi  $ZrO_2/TiO_2$  u obliku praha u odabranim fotokatalitičkim reakcijama.

Na Slici 4.20. prikazani su XRD difraktogrami dopiranih katalizatora na bazi  $TiO_2$  u obliku praha (2,5-Zr- $TiO_2$ -10-450-800, 2,5-Zr- $TiO_2$ -10-550-800 i 2,5-Zr- $TiO_2$ -10-650-800), kao i efekat dopiranja i primenjene povišene temperature kalcinacije na strukturu kristalnih faza i/ili transformaciju sintetisanih katalizatora.

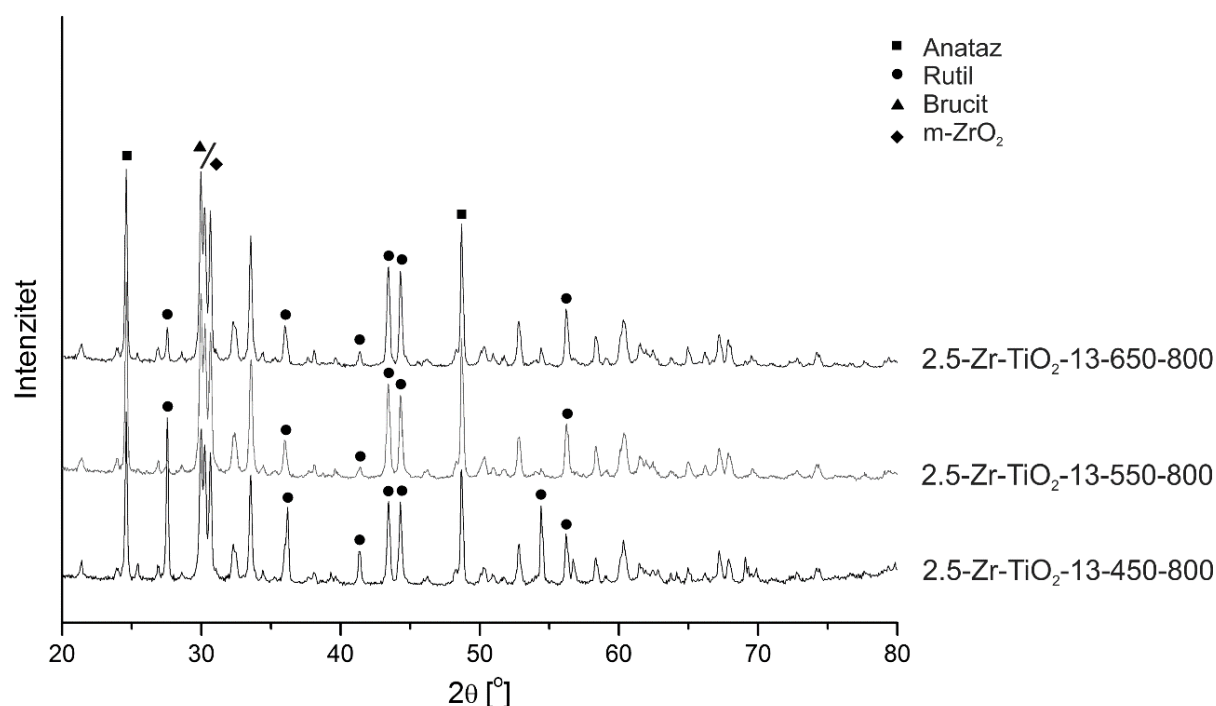


**Slika 4.20.** XR – Difraktogrami katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800, 2,5-TiO<sub>2</sub>-10-550-Zr-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800

Nakon dopiranja titan(IV)-oksida cirkonijum(IV)-oksidom i zagrevanja do 800 °C, registrovani su difrakcioni pikovi kristalnih faza anataza i rutila TiO<sub>2</sub> i primećena je frakcija na oko 30° Bragg-ovog ugla koja verovatno odgovara brucit kristalnoj fazi TiO<sub>2</sub> i/ili monokliničnoj fazi ZrO<sub>2</sub> kod sva tri dopirana uzorka (Slika 4.20.). Nakon procesa dopiranja i ugradnje ZrO<sub>2</sub> i kalcinacije na relativno visokoj temperaturi (800 °C), difrakcioni pikovi se karakterišu bolje definisanim, intenzivnijim i oštrijim difrakcionim pikovima, što indicira povećanje stepena kristaličnosti/unapređenje kristalne strukture. Ova pojava praćena je faznom transformacijom anataza u rutil TiO<sub>2</sub>, kao i formiranjem većih kristalita [123]. Može se primetiti da je nakon procesa dopiranja i primene povišene temperature kalcinacije kod sva tri dopirana uzorka titan(IV)-oksida (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800, 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800) došlo do smanjenja udela anataz kristalne faze TiO<sub>2</sub> na oko 40% (Tabela 4.4.). Pored toga, proces dopiranja rezultovao je u formiranju većih kristalita anataza i rutila TiO<sub>2</sub>, kod sva tri dopirana katalizatora u odnosu na odgovarajuće nedopirane uzorke (Tabele 4.2 i 4.4.).

Dobijeni rezultati strukturnih karakteristika ukazuju na to da temperaturni tretman kome su uzorci bili izloženi pre procesa dopiranja (kalcinacija na 450, 550 i 650 °C, kod katalitičkih uzoraka sintetisanih pri pH vrednosti 10) nije imao (većeg) uticaja na strukturne karakteristike uzoraka katalizatora finalno dobijenih nakon dopiranja i kalcinacije na 800 °C.

Na Slici 4.21. prikazani su difraktogrami  $ZrO_2$  dopiranih katalizatora na bazi  $TiO_2$  (2,5-Zr- $TiO_2$ -13-450-800, 2,5-Zr- $TiO_2$ -13-550-800 i 2,5-Zr- $TiO_2$ -13-650-800).



**Slika 4.21.** XR – Difraktogrami katalizatora 2,5-Zr- $TiO_2$ -13-450-800, 2,5-Zr- $TiO_2$ -13-550-800 i 2,5-Zr- $TiO_2$ -13-650-800

Sa porastom temperature kalcinacije na 800 °C, nakon procesa dopiranja, došlo je do povećanja stepena kristaličnosti što predstavlja poboljšanje kristalne strukture (Slika 4.21.). Registrovani difrakcioni pikovi dopiranih katalizatora su intenzivniji, oštiri i bolje definisani u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim katalizatorima (Slika 4.5.).

Kod  $ZrO_2$  dopiranog katalizatora 2,5-Zr- $TiO_2$ -13-450-800 došlo je do tzv. anataz u rutil transformacije  $TiO_2$ , sa udelom rutil kristalne faze od oko 43%. Pored toga, može se uočiti i frakcija (sa značajnim zapreminskim udelom) na oko 30° Bragg-ovog ugla koja verovatno pripada brucit

kristalnoj fazi TiO<sub>2</sub> i/ili monoklinočnoj fazi ZrO<sub>2</sub>. Nakon dopiranja difrakcioni pikovi su prilično uski, što ukazuje na povećanje kristalita anataz kristalne faze TiO<sub>2</sub> sa oko 14 nm za katalizator TiO<sub>2</sub>-13-450 (Tabela 4.2.) na oko 42 nm za katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 (Tabela 4.4.).

Kod dopiranih katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800 došlo je do povećanja udela anataz kristalne faze TiO<sub>2</sub> od oko 70% kod oba dopirana katalizatora što može biti posledica prisustva ZrO<sub>2</sub>-dopanta. Dopirani katalitički materijali, karakterišu se formiranim većim kristalitima anataz i rutil faze TiO<sub>2</sub> u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim uzorcima. Primećena frakcija na oko 30° Bragg-ovog ugla je prisutna sa značajno većim udelom nakon dopiranja i kalcinacije na povišenoj temperaturi (800 °C); pretpostavlja se da potiče od brucit kristalne faze titan(IV)-oksida i/ili monoklinočne faze ZrO<sub>2</sub>.

Na osnovu dobijenih rezultata može se primetiti da se svi dopirani katalizatori sintetisani pri visoko baznim uslovim sredine (pH=13) karakterišu većim udelom anataz kristalne faze TiO<sub>2</sub>, kao i većim udelom brucit-TiO<sub>2</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> u odnosu na dopirane katalizatore sintetisane pri pH vrednosti 10, a kalcinirani na istoj temperaturi od 800 °C.

U Tabeli 4.4. prikazani su rezultati strukturnih karakteristika dopiranih katalizatora na bazi ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> u obliku praha, dobijeni odgovarajućim proračunima.

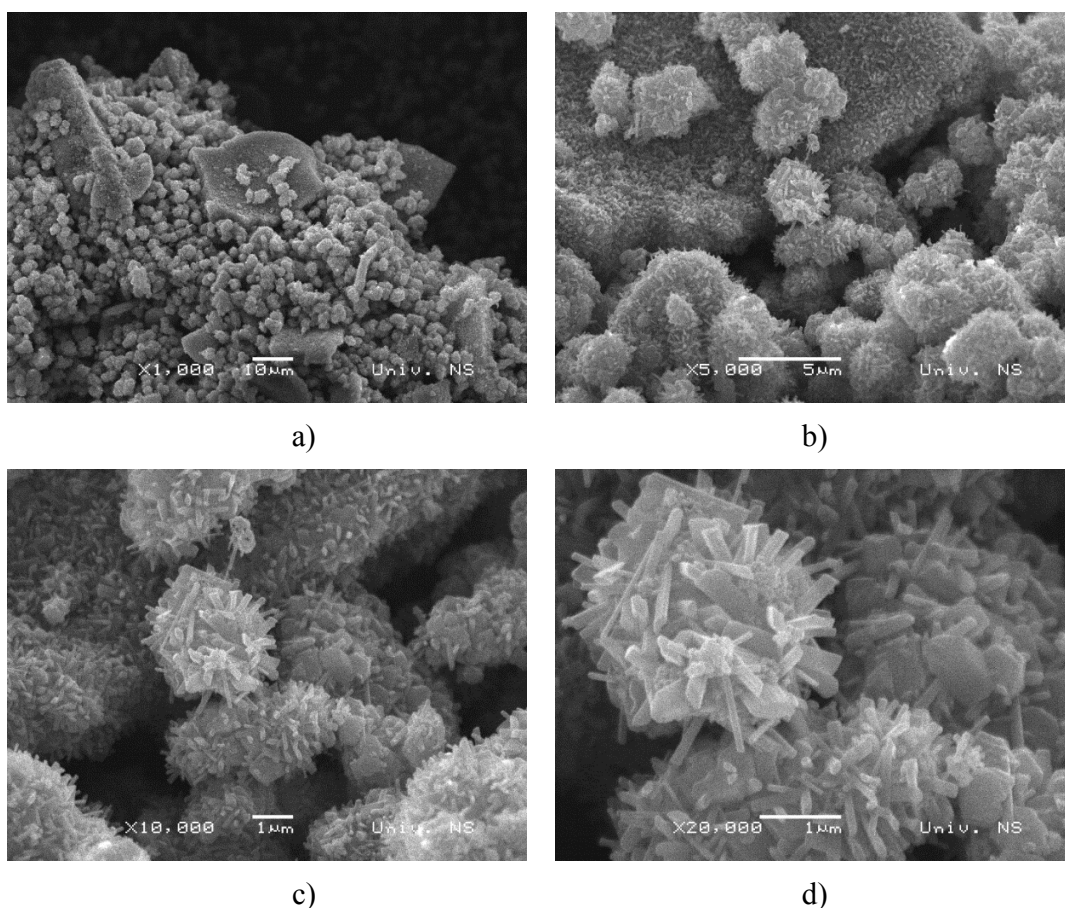
**Tabela 4.4.** XRD rezultati dopiranih katalizatora na bazi ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> u obliku praha: veličine kristalita i zapreminski udeli kristalnih faza anataza i rutila TiO<sub>2</sub>

Uzorak katalizatora	d <sub>A</sub> (nm)	d <sub>R</sub> (nm)	W <sub>A</sub> (%)	W <sub>R</sub> (%)
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-800 (2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-450-800)	40,66	44,94	41,20	58,80
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-550-800	38,73	43,05	39,51	60,49
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-650-800	36,08	41,90	39,20	60,80
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -13-450-800	42,80	40,89	56,70	43,30
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -13-550-800	41,10	38,50	72,34	27,66
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -13-650-800	38,72	36,51	71,54	28,46

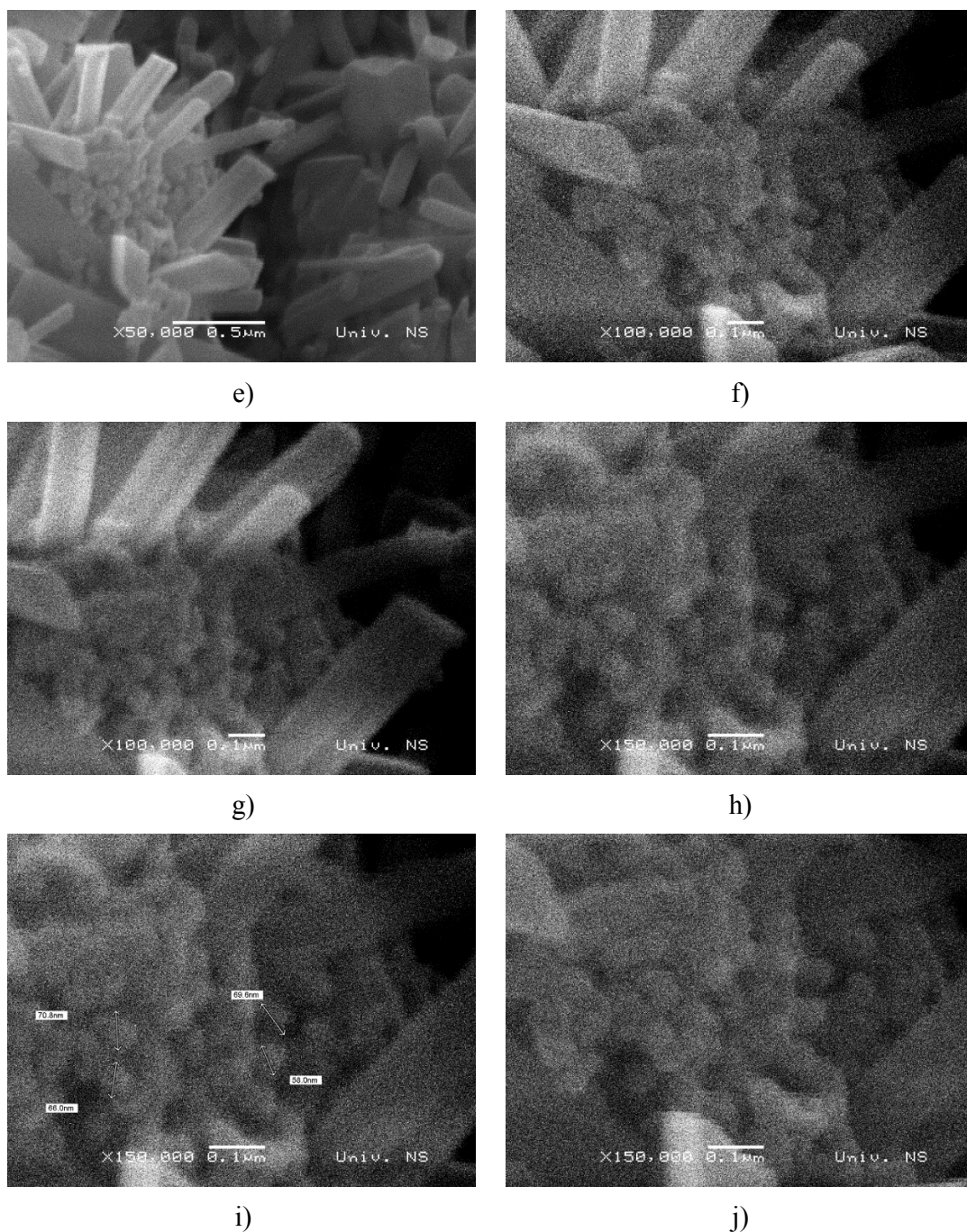
Naime, može se primetiti da su primenjeni procesni parametri, različita pH vrednost tokom procesa sinteze, različiti termijski tretmani kojima su katalizatori bili izloženi pre dopiranja, kao i primenjena visoka temperatura kalcinacije nakon dopiranja, imali značajan uticaj na strukturne osobine finalno dobijenih katalitičkih materijala, koje dalje utiču na efikasnost u fotokatalitičkim reakcijama.

#### 4.2.3. Morfološke karakteristike dopiranih katalizatora na bazi $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha

Na Slici 4.22. prikazani su SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800 snimljeni pri različitim uvećanjima.



**Slika 4.22.** A) SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800 snimljeni pri različitim uvećanjima a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000 puta [123]

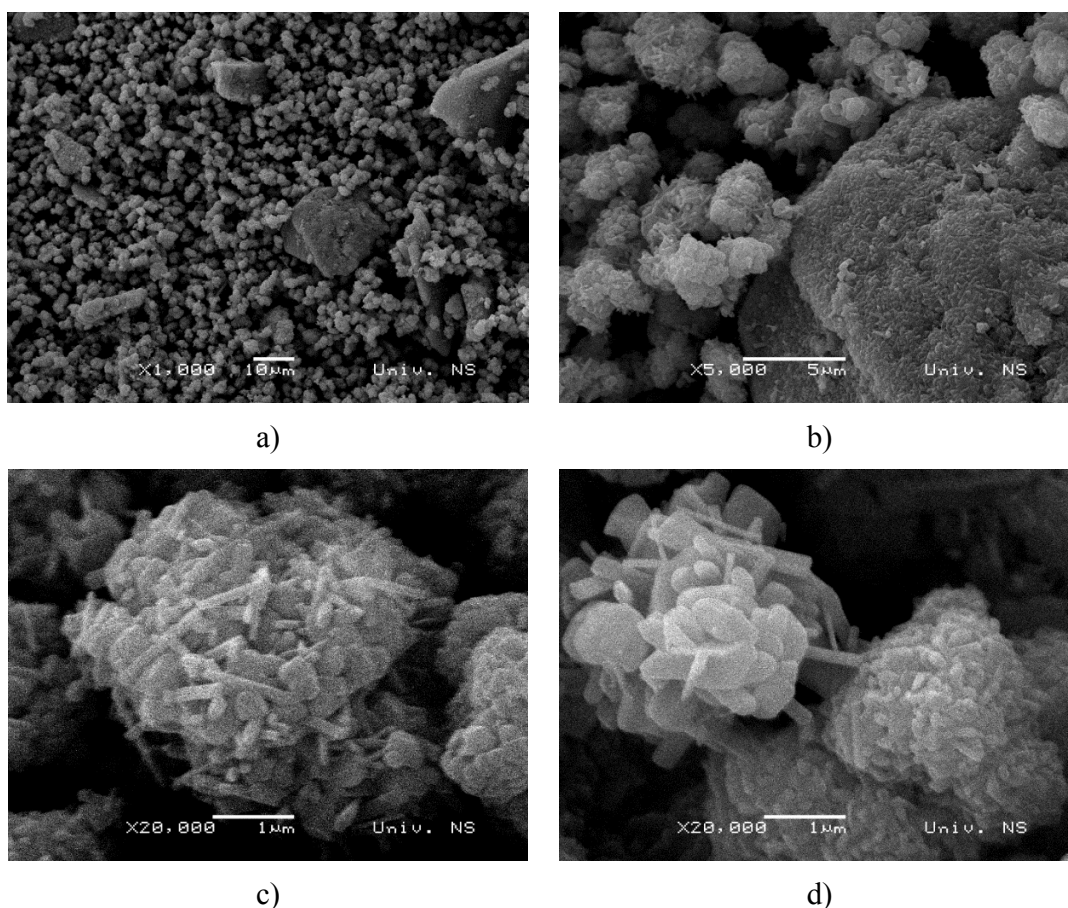


**Slika 4.22. B)** SEM snimci katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800 snimljeni pri različitim uvećanjima e) 50.000; f) 100.000; g) 100.000; h) 150.000; i) 150.000; j) 150.000 puta

Na osnovu dobijenih rezultata morfoloških karakteristika sintetisanog uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800 primećuje se da je nakon procesa dopiranja i kalcinacije na povišenoj temperaturi katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> došlo do očigledne promene reljefa sintetisanih nano-čestica. Dopirani

uzorak 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800 ima morfologiju čestica-kristalita nalik na rombičnu formu (Slika 4.22. A) c), d) i B) e)) verovatno zbog primenjene veoma visoke temperature kalcinacije od 800 °C. Posmatrajući SEM mikrograf pri uvećanju 50.000 puta (Slika 4.22. B) e)) procenjuje se da veličina pomenutih rombičnih kristalita/čestica iznosi do 200 nm. Ova pojava, može se dovesti u vezu sa primetnim porastom (verovatno) i kristalita titan(IV)-oksida i TiO<sub>2</sub> dopiranih ZrO<sub>2</sub> kristalitima nakon kalcinacije na temperaturi od 800 °C [123]. Na SEM mikrografima snimljenim pri uvećanjima od 100.000 (Slika 4.22. B) f) i g)) i 150.000 puta (pojedine kristalne čestice su dijametra do 70 nm) (Slika 4.22. B) h), i) i j)), mogu se uočiti sferične primarne i sekundarne čestice veličine do 100 nm (okružene interkristalitim i interaglomeratnim porama).

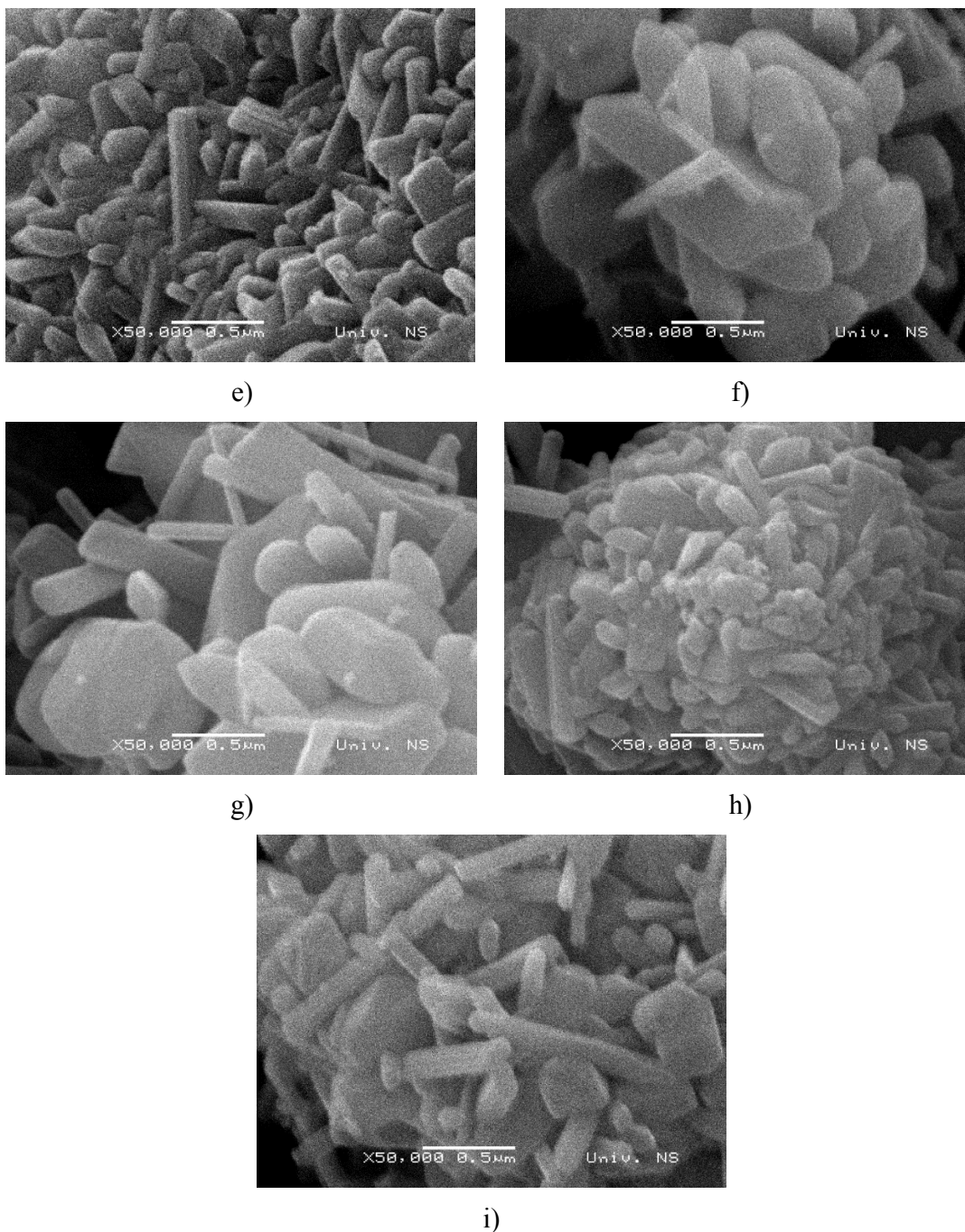
Na Slici 4.23. A), B) i C) prikazani su SEM mikrografi materijala/katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 snimljeni pri različitim uvećanjima od 1.000 do 150.000 puta.



**Slika 4.23.** A) SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 20.000; d) 20.000 puta

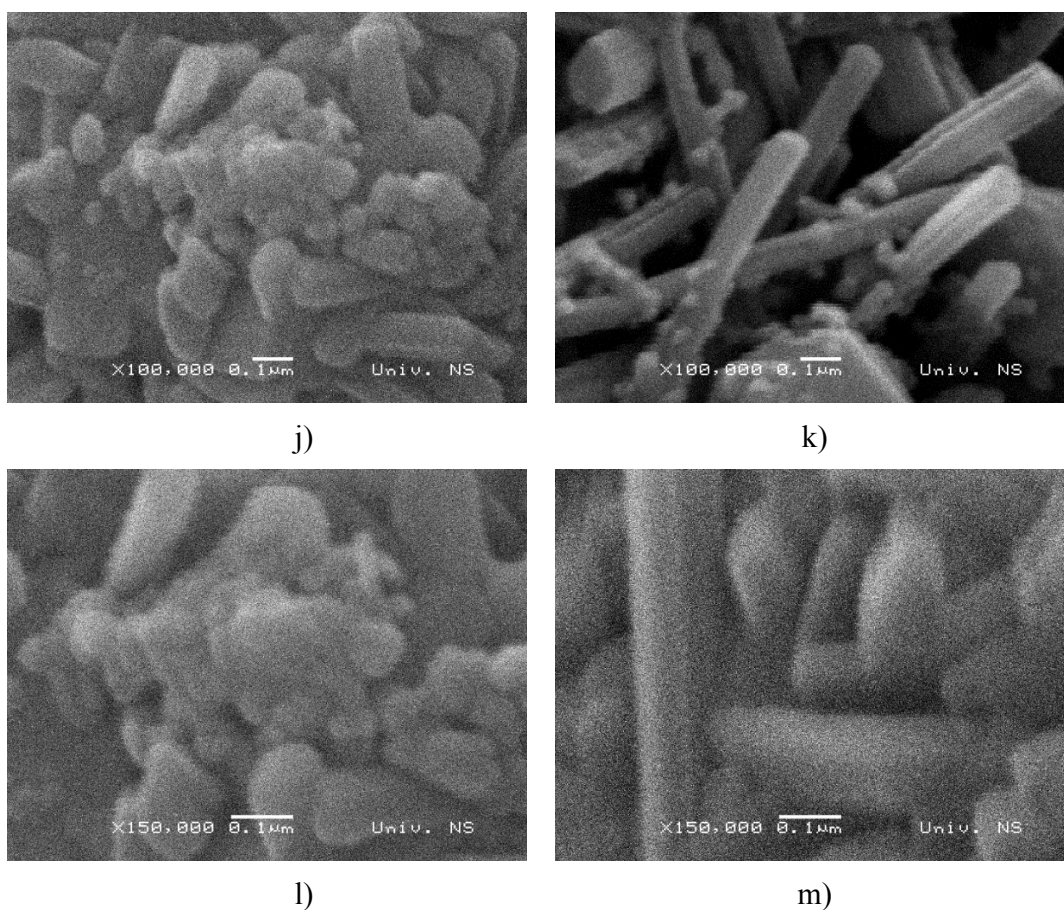


Na Slici 4.23. B) e), f), g), h) i i), prikazani su SEM snimci različitih delova/topološke lokacije reljefa površine sintetisanog katalitičkog materijala (snimci pri uvećanju od 50.000 puta) koji pružaju kompletniji uvid u morfološke karakteristike katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800.



**Slika 4.23. B)** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: e) 50.000; f) 50.000; g) 50.000; h) 50.000; i) 50.000 puta

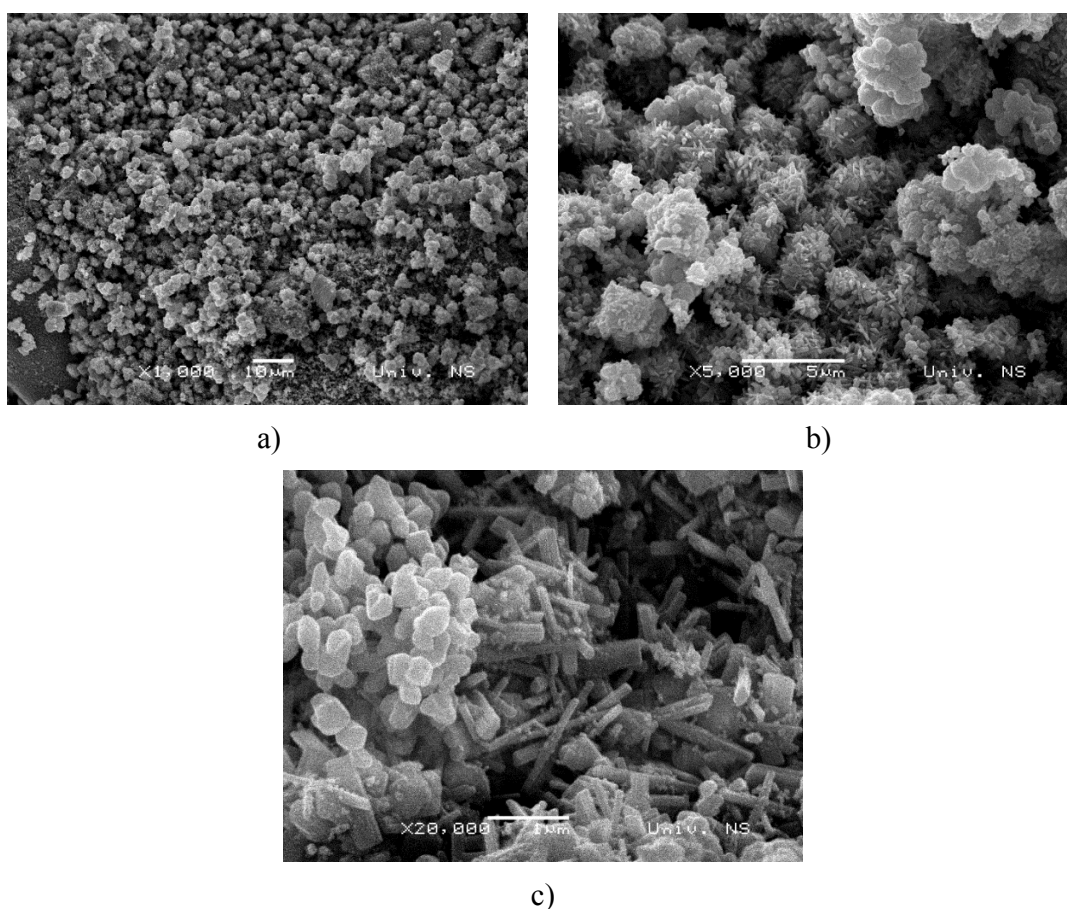
Sa SEM mikrografa dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 prikazanih na Slici 4.23. može se uočiti da je kao posledica sinterovanja na povišenoj temperaturi (800 °C) došlo do formiranja sekundarnih čestica, aglomerata (okruženih interaglomeratnim porama). Aglomerati se sastoje iz primarnih čestica igličastog/štapičastog (Slika 4.23. B) e)) i/ili nepravilnog oblika (Slika 4.23. B) f), g), h) i i)), većih dimenzija u poređenju sa dimenzijama primarnih čestica sferičnog oblika odgovarajućeg nedopiranog katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-550 (Slika 4.7.), što je u saglasnosti sa XRD rezultatima analize strukturnih svojstava materijala. Na snimcima pri uvećanju 100.000 (Slika 4.23. C) j) i k)) i 150.000 (Slika 4.23. C) l)) puta, može se uočiti i prisustvo (relativno) usamljenih primarnih čestica sferičnog oblika u manjem broju.



**Slika 4.23. C)** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: j) 100.000; k) 100.000; l) 150.000; m) 150.000 puta

Na Slici 4.24. prikazani su SEM mikrografi/snimci pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000) dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800.

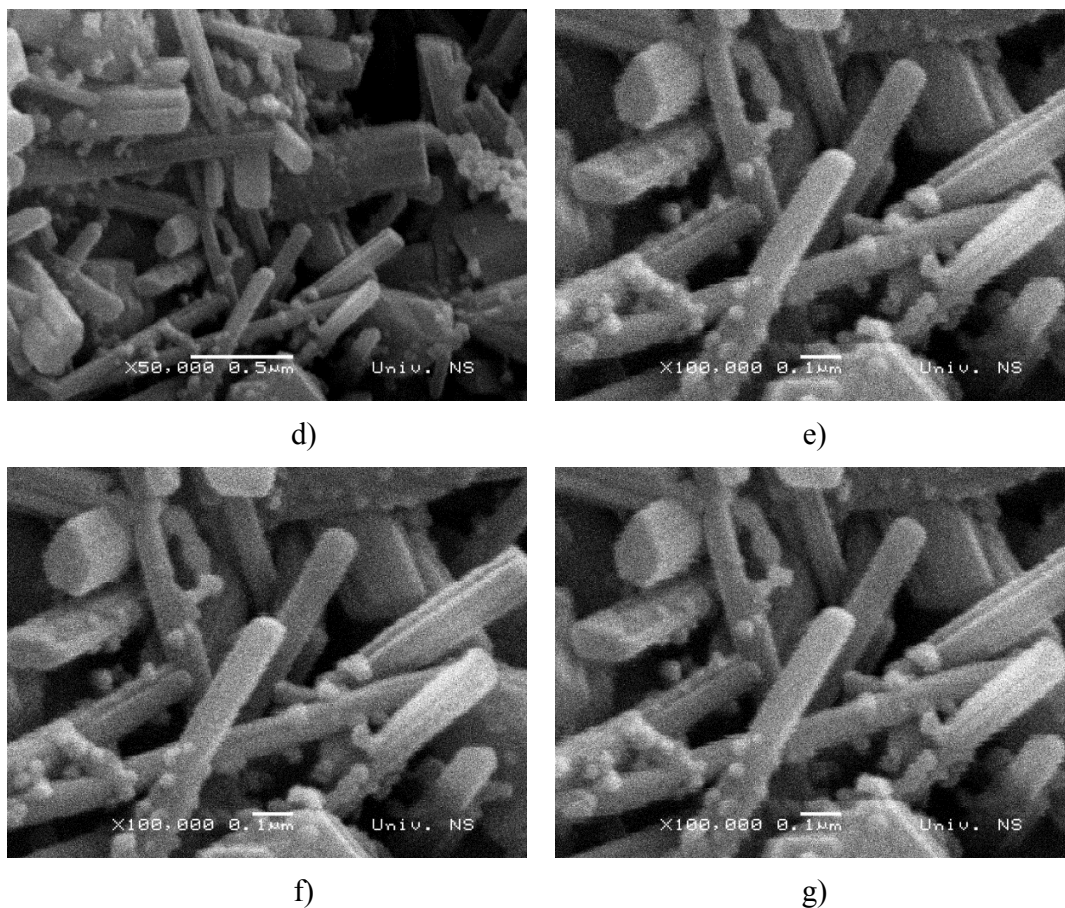
Posmatrajući SEM mikrografe/snimke pri uvećanjima 20.000 i 50.000 puta (Slika 4.24. A) c) i B) d), respektivno), može se uočiti da se površina katalizatora se sastoji iz manjeg broja primarnih čestica sferičnog oblika i kristalita igličastog/štapičastog oblika, koje nastaju kao rezultat intenzivne kristalizacije tokom sinterovanja materijala nakon kalcinacije na povišenoj temperaturi (800 °C), koje teže formiranju aglomerata (na pomenutim snimcima vidljive su interkristalitne i u većem broju interaglomeratne pore).



**Slika 4.24.** A) SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 20.000 puta

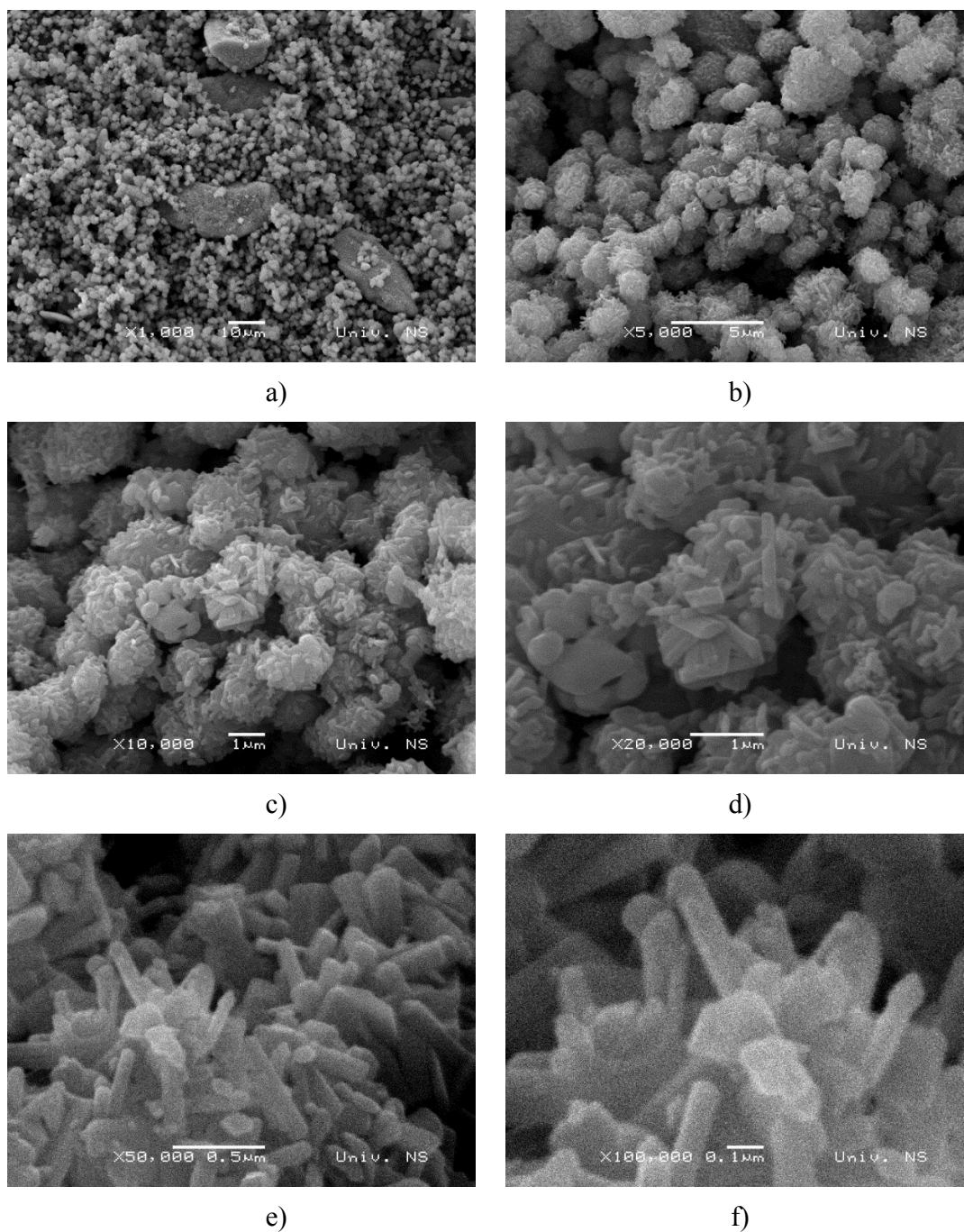
U poređenju sa odgovarajućim nedopiranim katalizatorom (TiO<sub>2</sub>-10-650) (Slika 4.8.) jedinične/usamljene primarne čestice dopiranog katalizatora (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800) su (nešto)

većeg dijametra. Nakon dopiranja i kalcinacije na povišenoj temperaturi reljef katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800 se karakteriše lako uočljivim interaglomeratnim porama na SEM snimcima pri uvećanju od 100.000 puta (Slika 4.24. B) e), f) i g)).



**Slika 4.24. B)** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: d) 50.000; e) 100.000; f) 100.000; g) 100.000 puta

Na Slici 4.25. prikazani su SEM mikrografi pri različitim uvećanjima dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800. Reljef površine dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 se karakteriše prisustvom aglomerata sferičnog ili nepravilnog oblika što se može videti pri uvećanjima 10.000 i 20.000 puta (Slika 4.25. c) i d), respektivno) (sa jasno uočljivim interkristalnim i interaglomeratnim porama Slika 4.25. a), b) i c)). Pomenuti aglomerati se sastoje iz primarnih čestica po veličini nešto krupnijih u odnosu na odgovarajući nedopirani TiO<sub>2</sub>-450-13 katalizator (Slika 4.10.).

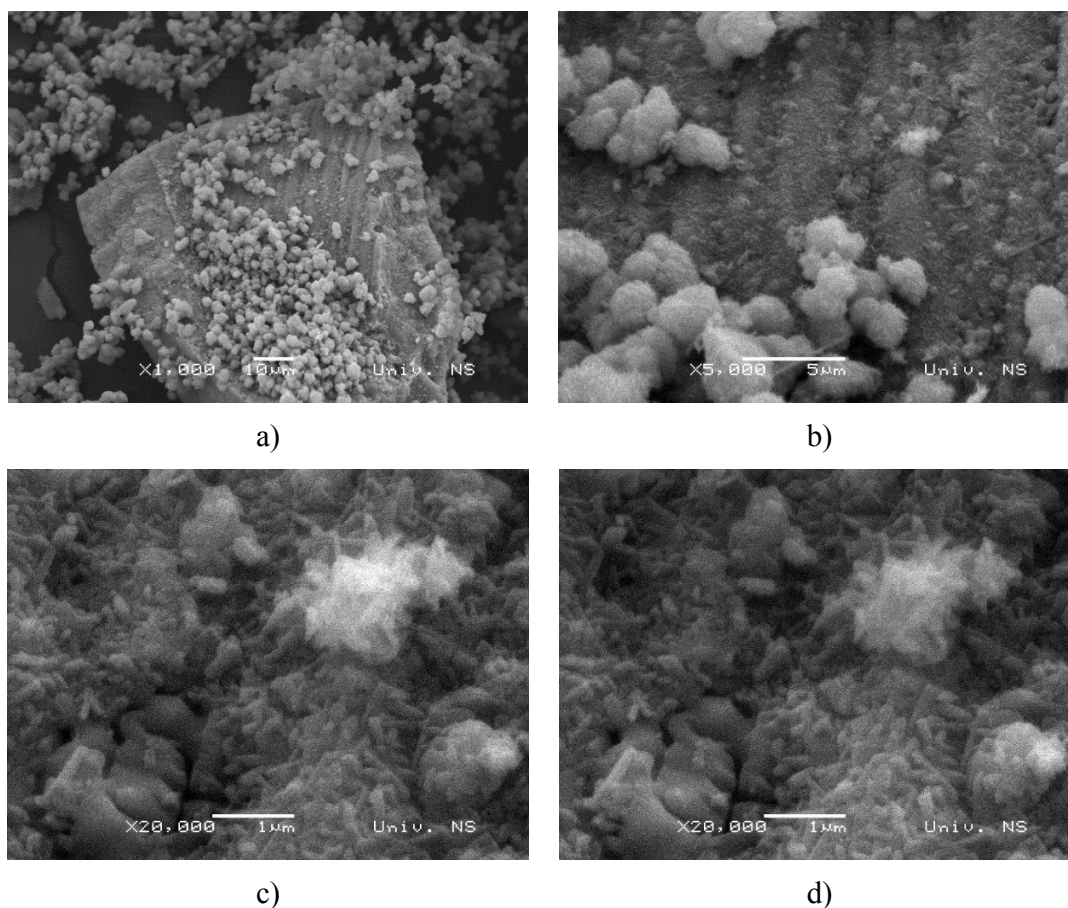


**Slika 4.25.** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000; e) 50.000; f) 100.000 puta

Posmatrajući SEM snimak dobijen pri uvećanju 50.000 puta (Slika 4.25. e)) može se uočiti da su primarne čestice nakon procesa dopiranja i kalcinacije nepravilnog štapičastog i/ili sferičnog

oblika zbog primenjene visoke temperature kalcinacije. Dopirani katalizator se odlikuje dosta/primetno poboljšanom poroznošću u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim titan(IV)-oksid katalizatorom (TiO<sub>2</sub>-450-13).

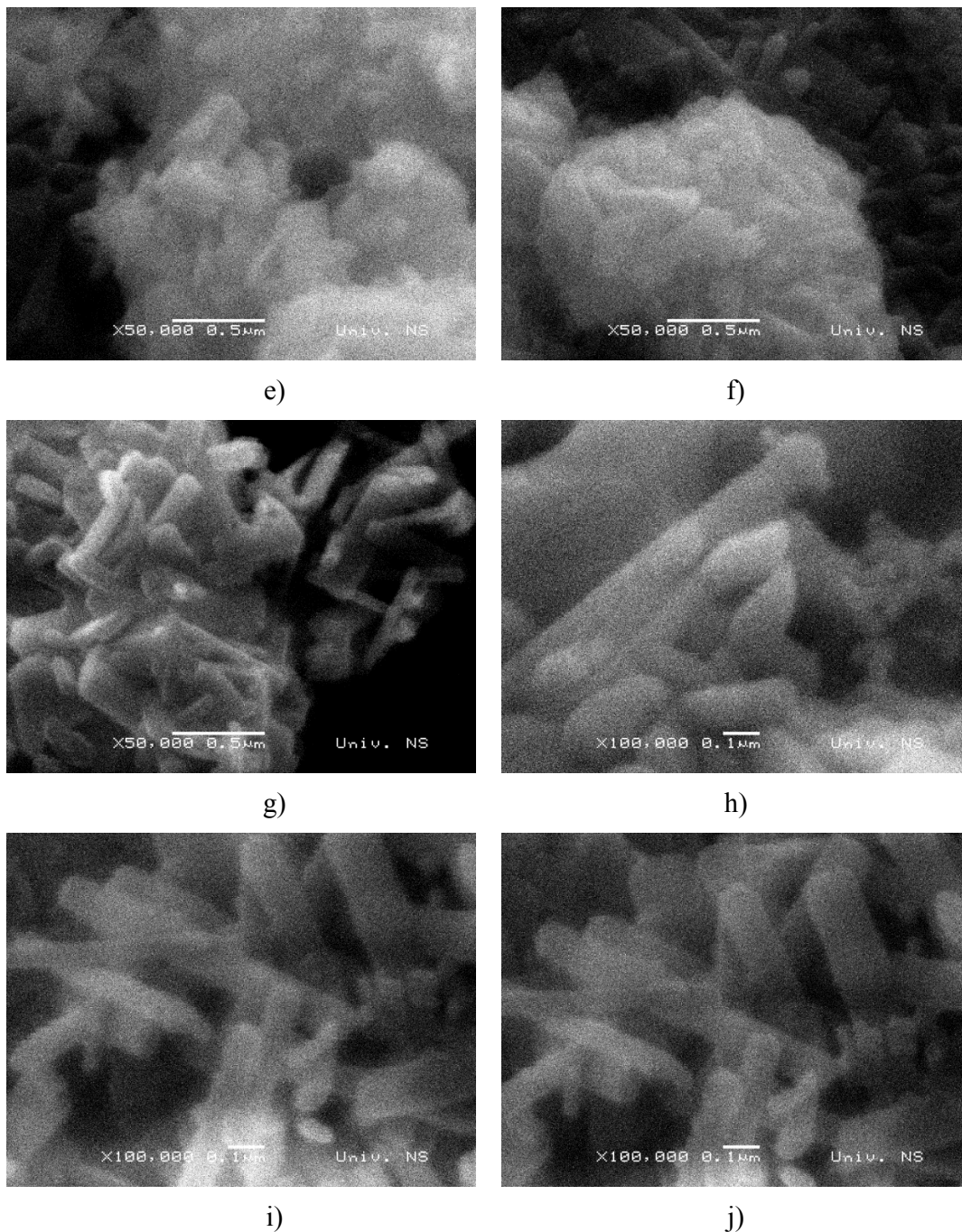
Na Slici 4.26. A) i B) prikazani su SEM mikrografi pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta) dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800.



**Slika 4.26. A)** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 20.000; d) 20.000 puta

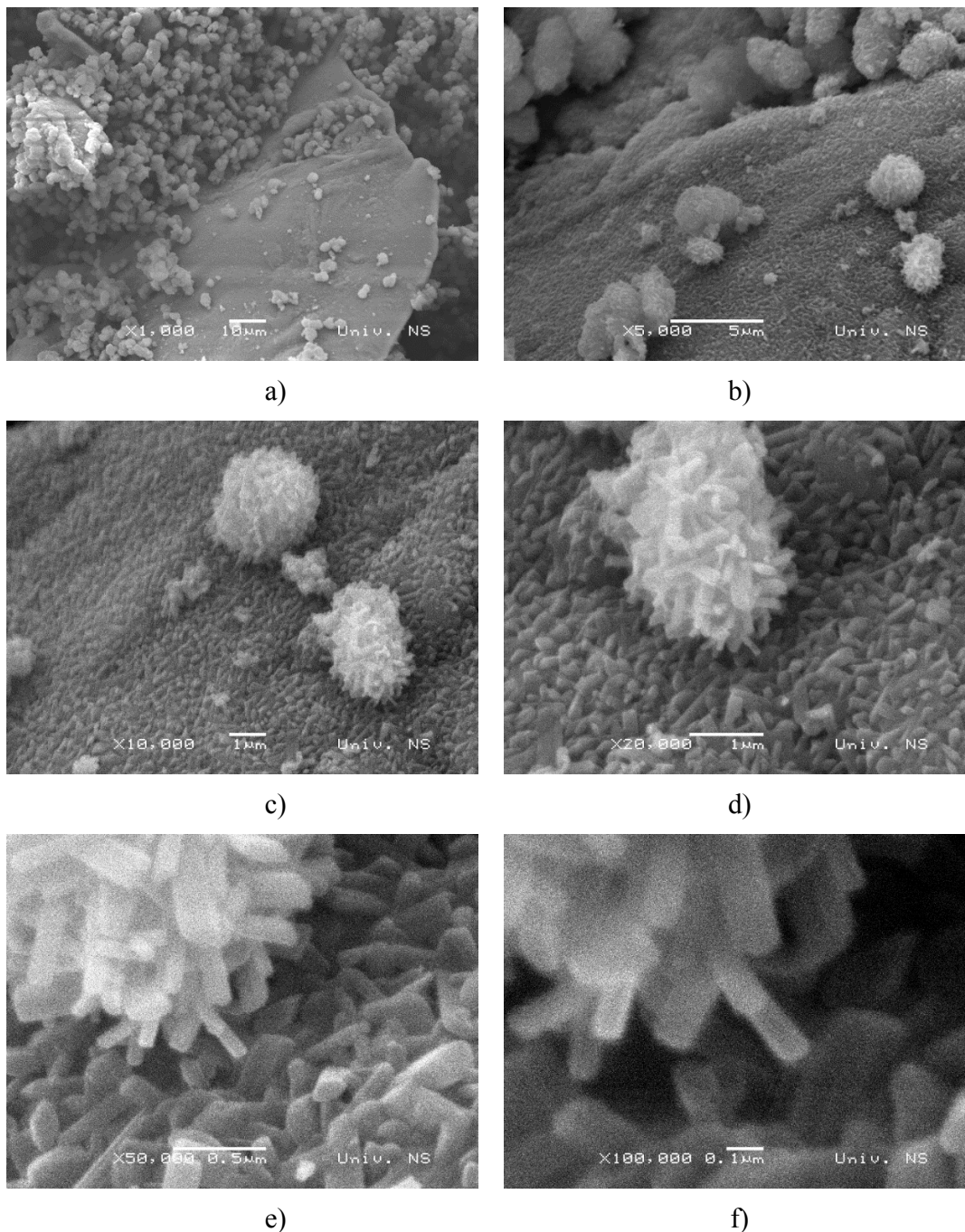
Sa SEM mikrografa katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 prikazanih na Slici 4.26. primećuje se da su proces dopiranja i primena relativno visoke temperature kalcinacije (800 °C) (uz primenjene visoko bazne uslove sinteze katalizatora pre procesa dopiranja) rezultovali u formiranju čestica uglavnom nepravilnog oblika (koje su slične štapičastom obliku). Reljef površine

karakteriše se visokim stepenom aglomeracije čestica i slabije uočljivim poroznim sistemom. Na uvećanjima 50.000 puta (Slika 4.26. B) e) i g)), mogu se приметiti interaglomeratne pore.



**Slika 4.26. B)** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: e) 50.000; f) 50.000; g) 50.000; h) 100.000; i) 100.000; j) 100.000 puta

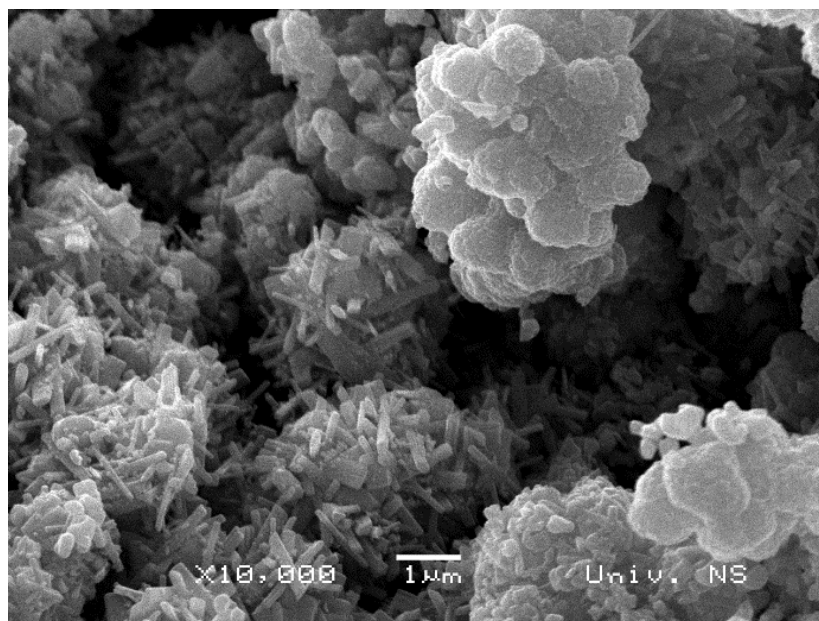
Na Slici 4.27. prikazani su SEM mikrografi dopiranog katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800 pri različitim uvećanjima (1.000 do 100.000 puta).



**Slika 4.27.** SEM mikrografi katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800 snimljeni pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000; e) 50.000; f) 100.000 puta



Na onovu SEM mikrografa/snimaka (Slika 4.27) može se uočiti da su proces dopiranja i primena relativno visoke temperature (800 °C) kalcinacije (kao i primenjena visoko bazna sredina pH=13 prilikom sinteze materijala na bazi TiO<sub>2</sub> i temperatura kalcinacije materijala pre procesa dopiranja 650 °C) rezultovali u očiglednoj promeni reljefa površine dopiranog katalizatora. Porozni sistem dopiranog katalizatora se teško može uočiti i površina katalizatora postaje robusna/slabije definisana. Došlo je do primetnog porasta kristalita/čestica i značajno većeg stepena aglomeracije u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim katalitičkim materijalom TiO<sub>2</sub>-13-650 (Slika 4.12.).

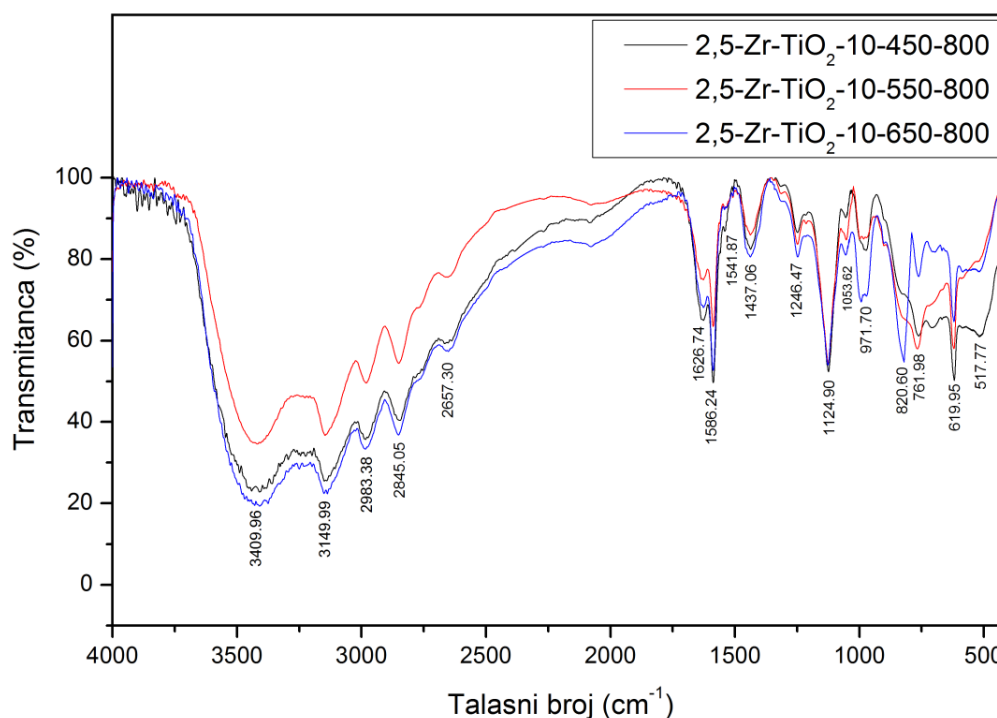


**Slika 4.28.** SEM mikrograf/snimak katalizatora 10-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 snimljen pri uvećanju 10.000 puta [56]

Na Slici 4.28. prikazan je dobijeni SEM mikrograf uzorka na bazi ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> u masenom udelu od 10 mas. % ZrO<sub>2</sub>, kalcinisan na temperaturi od 800 °C. Nakon procesa dopiranja, morfologija kalciniranih čestica je u potpunosti promenjena. Kod dopiranog uzorka može se primetiti prisustvo velikog broja finih čestica sa specifičnom morfologijom (uočava se veliki broj interkristalnih pora i interaglomeratne pore). Dobijeni SEM rezultati su u korelaciji (potvrđuju rezultate koji su dobijeni ispitivanjem teksturalnih svojstava) sa primećenim porastom BET specifične površine posmatranog dopiranog katalizatora (Tabela 4.3.) [56].

#### 4.2.4. Površinska svojstva katalizatora na bazi dopiranog $ZrO_2/TiO_2$ u obliku praha

Na Slici 4.29. prikazani su FTIR spektri (kao rezultat oduzimanja FTIR spektara nakon i pre adsorpcije/fizisorpcije piridina)  $ZrO_2$ -dopiranih katalizatora na bazi titan(IV)-oksida sintetisani pri pH vrednosti 10 i kalcinirani pri temperaturi od 800 °C.



**Slika 4.29.** FTIR spektri dopiranih katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800, 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-550-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-650-800

Na osnovu dobijenog FTIR spektra uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800, može se primetiti da se površina kalcinisanog  $ZrO_2/TiO_2$  dopiranog katalizatora karakteriše povećanim intenzitetom transmisionih traka na oko 1437 cm<sup>-1</sup>, 1587 cm<sup>-1</sup> i 1626 cm<sup>-1</sup> u odnosu na odgovarajuće trake čistog titan(IV)-oksida (TiO<sub>2</sub>-10-450, Slika 4.13.). Ove činjenice ukazuju na nešto veći broj Luisovih kiselih centara prisutan na površini kada se posmatra dopirani TiO<sub>2</sub> (Slika 4.29.) [56]. Traka koja se nalazi na oko 1540 cm<sup>-1</sup> karakteriše se uporedivim intenzitetom za oba katalitička uzorka (TiO<sub>2</sub>-10-450 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450-800). Ovo ukazuje na to da oba pomenuta katalizatora najverovatnije

sadrže uporediv broj Bronštedovih kiselih centara. Široka transmisiona traka uočava se na vrednosti talasnih brojeva blizu  $3423\text{ cm}^{-1}$  kod oba katalizatora ( $\text{TiO}_2\text{-10-450}$  i  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-450-800}$ ) ali je kod dopiranog katalizatora značajno većeg intenziteta. Traka koja se nalazi na vrednosti od oko  $1124\text{ cm}^{-1}$ , karakteristična za hidrataciju piridina na hidratisanjoj anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$ , javlja se kod oba katalizatora [144].

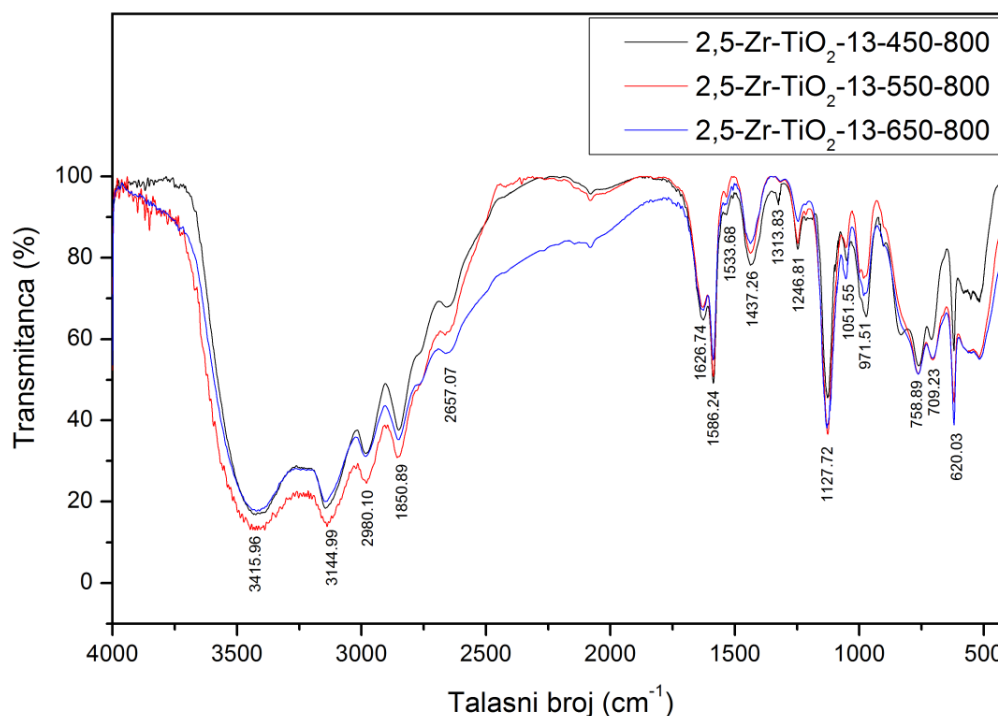
Dobijena nešto veća površinska kiselost dopiranog uzorka  $\text{TiO}_2$  može voditi poboljšanom fotokatalitičkom procesu, tj. fotokatalitičkoj efikasnosti  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  u odnosu na nedopiran (foto)katalizator  $\text{TiO}_2$ .

Na osnovu dobijenih FTIR spektara (Slika 4.29.) dopiranih katalizatora sintetisanih pri pH vrednosti 10 i kalciniranih pri 450, 550 i 650 °C, respektivno, a zatim pri temperaturi od 800 °C, može se uočiti da sva tri katalizatora imaju vibracione trake koje odgovaraju LKC i BKC na približnim vrednostima talasnih brojeva ( $\sim 1626, 1586, 1437$  i  $1541\text{ cm}^{-1}$ ). Broj kiselih centara je veći kod sva tri dopirana katalitička uzorka u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim uzorcima ( $\text{TiO}_2\text{-10-450}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-10-550}$  i  $\text{TiO}_2\text{-10-650}$ ) prikazanim na Slici 4.13. Katalizator  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-450-800}$  se karakteriše nešto većim brojem LKC (na vrednostima talasnih brojeva oko  $1626$  i  $1586\text{ cm}^{-1}$ ) i BKC u poređenju sa uzorcima  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-550-800}$  i  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-650-800}$ . Trake karakteristične za hidrataciju piridina na hidratisanjoj anataz kristalnoj fazi  $\text{TiO}_2$  su uglavnom uporedivih vrednosti za sva tri posmatrana dopirana uzorka ( $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-450-800}$ ,  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-550-800}$  i  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-650-800}$ ).

Katalizator  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-650-800}$ , karakteriše se nešto intenzivnijom trakom karakterističnom za vibracije hidroksilnih grupa koje se nalaze na površini  $\text{TiO}_2$  i molekularno vezanu vodu na oko  $3423\text{ cm}^{-1}$  i nešto intenzivnijom trakom na  $1437\text{ cm}^{-1}$  (LKC) u poređenju sa katalizatorima  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-450-800}$  i  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-550-800}$ . Ovo ukazuje na to da se katalizator  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-650-800}$  karakteriše zadovoljavajućom ukupnom kiselošću površine koja se smatra bitnom za odvijanje fotokatalitičkih reakcija.

Katalizator  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-450-800}$  se karakteriše verovatno (nešto) većom ukupnom kiselošću površine u poređenju sa katalizatorima  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-550-800}$  i  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-650-800}$ ; kao posledica toga (veće kiselosti površine) može se očekivati povoljnija fotokatalitička efikasnost pomenutog dopiranog katalizatora ( $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-450-800}$ ).

Na Slici 4.30. prikazani su FTIR spektri (kao rezultat oduzimanja FTIR spektara nakon i pre adsorpcije/fizisorpcije piridina)  $ZrO_2$  dopiranih katalizatora na bazi titan(IV)-oksida sintetisani pri pH vrednosti 13 i kalcinirani pri temperaturi od 800 °C.



**Slika 4.30.** FTIR spektri dopiranih katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800, 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800

Na osnovu dobijenih FTIR spektara dopiranih katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800, 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800, prikazanih na Slici 4.30., može se primetiti da su intenziteti transmisionih traka karakterističnih za LKC nešto većeg intenziteta za uzorak 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 u poređenju sa uzorcima 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800. Transmisiona traka koja se nalazi na oko 1540 cm<sup>-1</sup>, najvećeg je intenziteta za 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800, nešto nižeg za 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-650-800 i najnižeg za katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800. Ovo ukazuje na to da uzorak 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450-800 verovatno sadrži najveći broj BKC. Široka transmisiona traka karakteristična za istežuće vibracije hidroksilnih grupa i molekularno vezane vode na oko 3415 cm<sup>-1</sup> je najvećeg intenziteta za 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-550-800, dok je za druga dva katalizatora uporedivih vrednosti (intenziteta). Pored toga prisutna je i traka transmisije

karakteristična za hidrataciju piridina na hidratisanjoj anataz kristalnoj fazi titan(IV)-oksida na oko  $1127\text{ cm}^{-1}$  kod sva tri dopirana katalizatora sintetisana pri pH vrednosti 13.

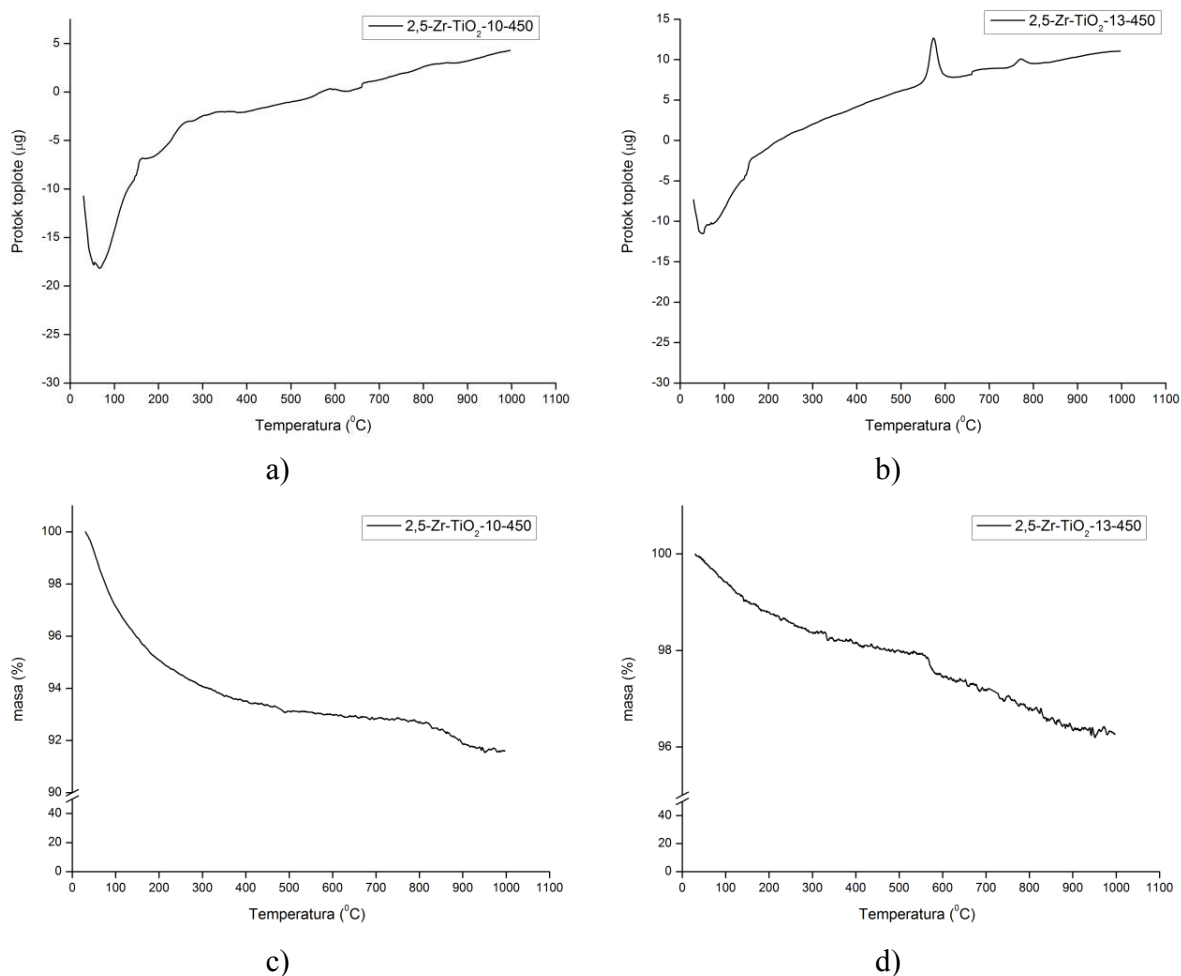
Na osnovu dobijenih FTIR spektara prikazanih na Slikama 4.12. i 4.27. može se primetiti da je ukupan broj kiselih centara veći kod sva tri dopirana katalitička uzorka (sa masenim udelom 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$ ) sintetisana pri visoko baznim uslovima sredine (na  $\text{pH}=13$ ) i kalcinsana na  $800\text{ }^\circ\text{C}$  u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim uzorcima ( $\text{TiO}_2$ -13-450,  $\text{TiO}_2$ -13-550 i  $\text{TiO}_2$ -13-650 Slika 4.14.).

Na osnovu dobijene veće ukupne kiselosti površine dopiranih katalizatora, kao sinergizam sa prethodno diskutovanim afirmativnim rezultatima teksturalnih, strukturalnih i morfoloških karakteristika, može se očekivati povoljnija fotokatalitička aktivnost/efikasnost dopiranih katalizatora u ispitivanim reakcijama u poređenju sa nemodifikovanim uzorcima katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$ .

#### ***4.2.5. Termijska svojstva dopiranih katalizatora na bazi $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ u obliku praha***

Na Slici 4.31. prikazana su termijska svojstva dopiranih katalizatora na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  (sintetisanih pri pH vrednostima 10 i 13) sa masenim udelom 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$  kalcinirani pri  $450\text{ }^\circ\text{C}$  pre procesa dopiranja.

Na osnovu dobijenih rezultata termijskih svojstava dopiranih katalizatora ( $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ ) može se primetiti da se slično uzorcima nedopiranih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  (Slika 4.15.) DTA kriva karakteriše prisustvom pika endotermnog efekta za oba prikazana dopirana uzorka (2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-450 i 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -13-450, Slika 4.31. a) i b), respektivno) na oko  $120\text{ }^\circ\text{C}$  koji se može pripisati uklanjanju fizisorbovane vode, te isparavanju rastvarača (2-propanola) ili nekih organskih intermedijernih jedinjenja koja su zaostala tokom procesa stvaranja gela (u sol-gel postupku sinteze katalizatora). Tom prilikom dolazi do gubitka mase u iznosu od 5 do 10%, u zavisnosti od konkretnog katalizatora koji se posmatra, što se može videti na TG krivama prikazanim na Slici 4.31. c) i d).



**Slika 4.31.** Termijska svojstva dopiranih uzoraka katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>: a) DTA uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450; b) DTA uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450; c) TG uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-450 i d) TG uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450

Pored toga, na DTA krivoj uzorka 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450 uočava se pik egzotermnog efekta na temperaturi oko 600 °C za koji se smatra da može nastati zbog izdvajanja konstitucione vode jer je verovatno zaostao hidroksid.

### 4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova

#### 4.3.1. Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova

Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova određivane su pomoću Brunauer-Emmett-Teller (BET) (određivanje specifične površine) i Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoda (određivanje zapremine pora). BET specifične površine mezoporoznih TiO<sub>2</sub> filmova dobijenih tehnikom uranjanja/izranjanja (dip coating) u prisistvu F127 i PSM02 kao strukturno dirigujućih agenasa (tzv. templejta) nakon kalcinacije pri temperaturi od 400 °C iznosile su 95,7 i 23,4 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, respektivno (Tabela 4.5.). Ovi rezultati su u korelaciji sa procenjenim dijametrom pora određenim korišćenjem statističkog softvera ImageJ na bazi merenja/obračunavanja uzorka od minimum 100 pora. Prosečna/srednja veličina i zapremina pora određena je pomoću BJH metode [146]. Na osnovu dobijenih rezultata, može se primetiti da povećanje temperature kalcinacije sa 400 do 450 °C vodi smanjenju specifične površine do/na 47,3 i 19,2 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> za uzorke sintetisane uz korišćenje F127 i PSM02, respektivno, Tabela 4.5. [77].

**Tabela 4.5.** Teksturalne karakteristike (BET specifična površina) tankih filmova na bazi TiO<sub>2</sub> [77]

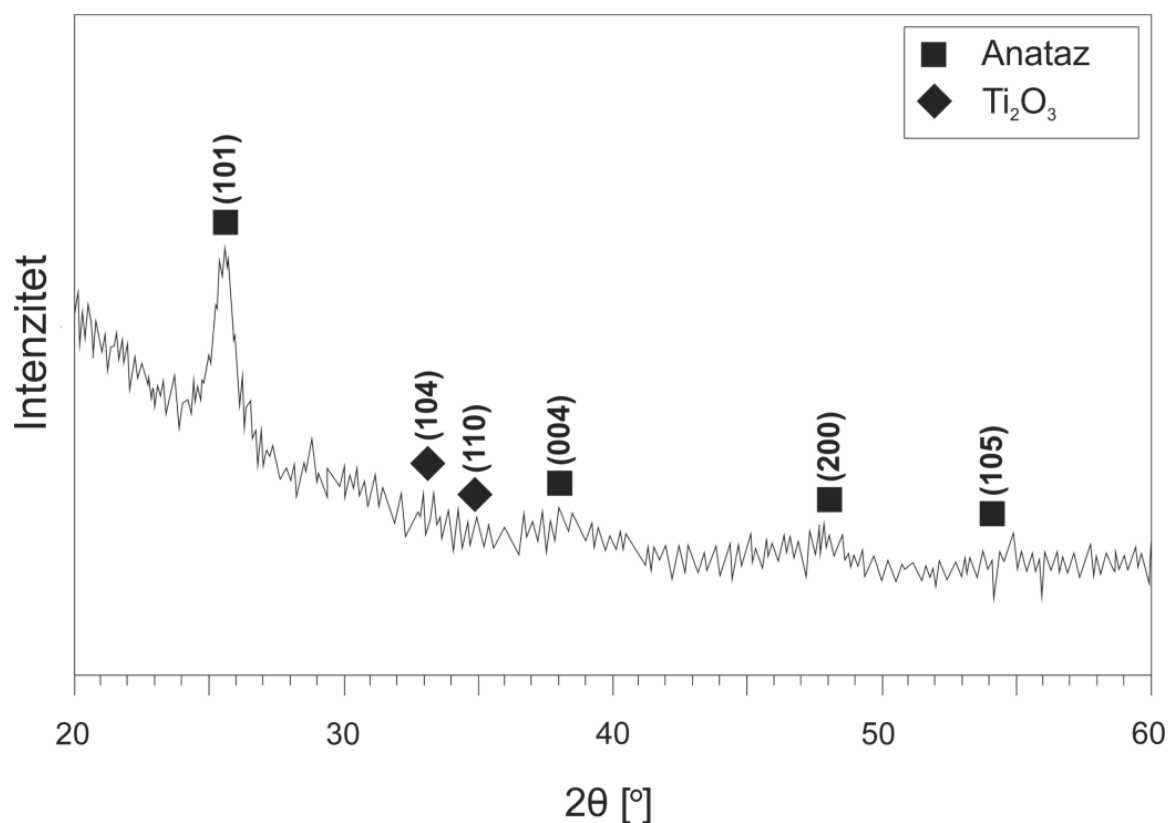
Uzorak katalizatora	Specifična površina
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
TiO <sub>2</sub> -F127-400	95,7
TiO <sub>2</sub> -PSM02-400	23,4
TiO <sub>2</sub> -F127-450	47,3
TiO <sub>2</sub> -PSM02-450	19,2

Smanjenje specifične površine, može biti posledica intenzivnijeg sinterovanja čestica do kog dolazi kada se primene povišene temperature kalcinacije. Slične BET vrednosti specifičnih površina TiO<sub>2</sub> filmova, dobijenih tehnikom uranjanja/izranjanja (dip coating), publikovane su

ranije u literaturi [147, 148, 149, 150], dok razlike u publikovanim vrednostima i ovde dobijenim rezultatima mogu biti posledica razlika u načinu pripreme/sinteze tankih filmova (razlike u tipu podloge/supstrata i njenoj hrapavosti/finoći površine, korišćenom prekursoru  $\text{TiO}_2$ , sastavu rastvora i izabranom polimeru korišćenom u (konvencionalnoj) EISA metodi sinteze filmova [77]).

#### 4.3.2. Strukturne karakteristike katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku tankih filmova

Sastav kristalnih faza kalciniranih  $\text{TiO}_2$  filmova analiziran je XRD metodom. XRD difraktogram, uzorka dovoljne debljine za dobijanje relevantnih podataka (270 nm) prikazan je na Slici 4.32. [77].



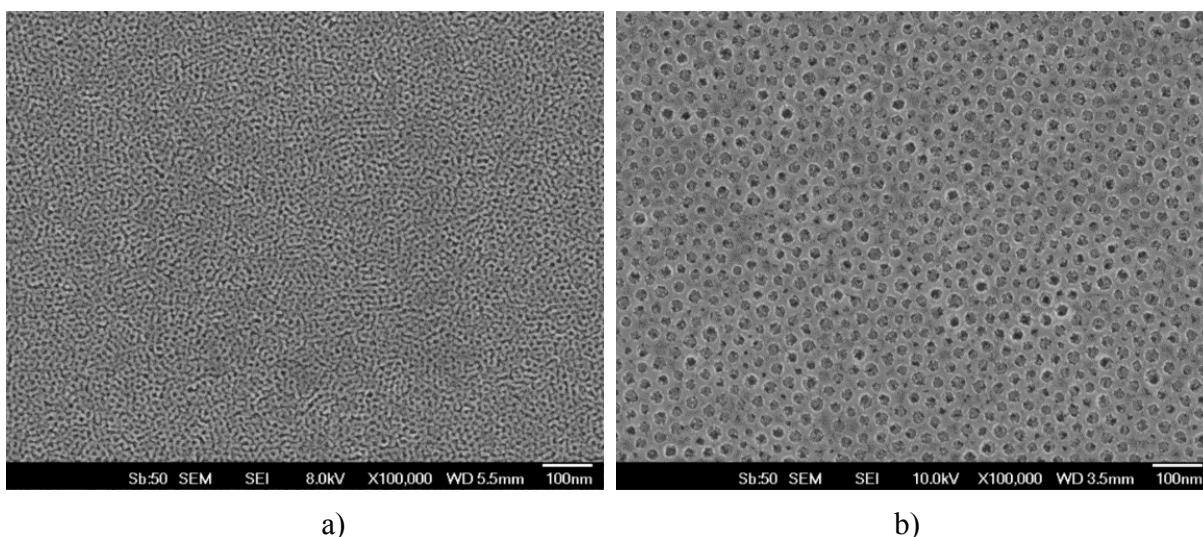
**Slika 4.32.** XRD difraktogram  $\text{TiO}_2$  u obliku filma ( $\text{TiO}_2$ -F127-400) debljine 270 nm na površini/supstratu silicijuma (W5) [77]

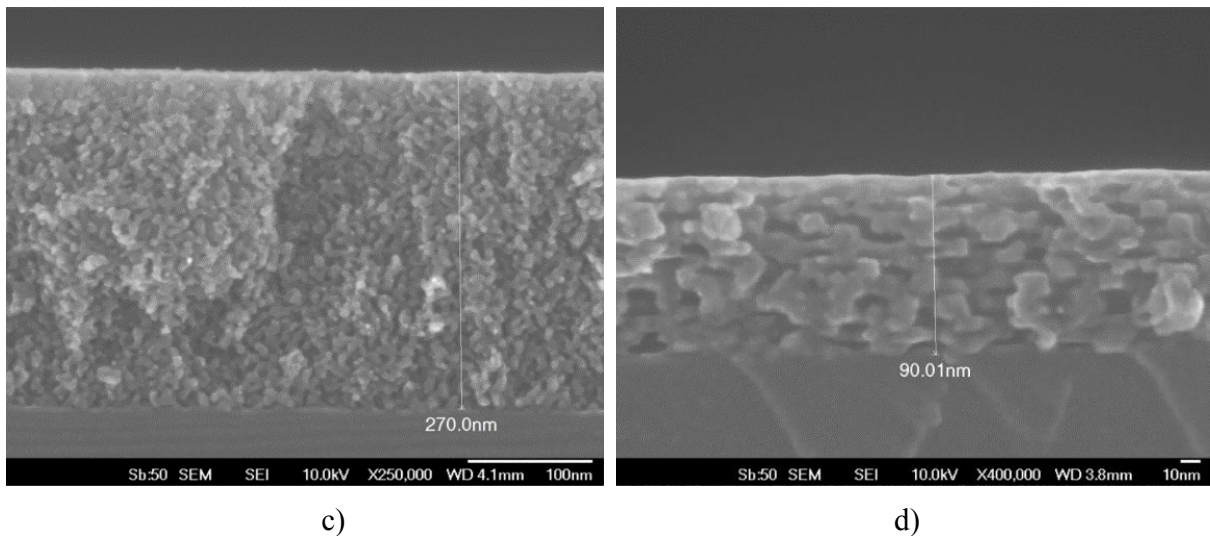


Na osnovu dobijenog XRD difraktograma utvrđeno je prisustvo dominantne anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  (pikovi na  $25,3$ ;  $37,8$ ;  $48,05$  i  $53,9^\circ$ ) kao i male količine nestehiometrijskog  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (pikovi tzv. ramena na  $33,1$  i  $34,8^\circ$  koji su detektovani korišćenjem odgovarajućeg softvera uz XRD difraktometar). Na osnovu širine difrakcionog pika, korišćenjem Šererove jednačine, izračunata veličina zrna kristalita anataz faze iznosila je  $12$  nm. Dobijena vrednost veličine kristalita je u saglasnosti sa rezultatima drugih autora [77, 150, 151]. Pored toga, važno je naglasiti da  $\text{TiO}_2$  čestice koje su manje od  $20$  nm umesto oktaedarskog imaju kvadratno-piramidalno prostorno okruženje sa jednom (dvostrukom)  $\text{Ti}=\text{O}$  vezom [152, 153]. Atomi titana koji se nalaze u koordinaciono nezasićenom okruženju zapravo mogu predstavljati aktivne centre, sposobne da efikasno adsorbuju molekule/polutante iz medijuma koji ih okružuje i na taj način mogu uticati na poboljšanje fotokatalitičke efikasnosti  $\text{TiO}_2$  katalizatora u obliku tankih filmova [77].

### ***4.3.3. Morfološke karakteristike katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku tankih filmova***

FE-SEM snimci kalciniranih  $\text{TiO}_2$  filmova deponovanih na površini silicijuma, dobijeni korišćenjem dva različita polimera i korišćenjem dve različite brzine uranjanja i izranjanja supstrata, kalcinirani na  $400^\circ\text{C}$ , prikazani su na Slici 4.33.





**Slika 4.33.** FE-SEM snimci mezoporoznih TiO<sub>2</sub> filmova dobijenih u prisustvu: a) F127 i b) PSM02 polimera (snimak odozgo-top view); poprečni presek (cross section) mezoporoznih TiO<sub>2</sub> filmova dobijenih pri c) 200 mm/min i d) 60 mm/min brzini uranjanja i izranjanja supstrata [77]

Površinski FE-SEM snimak (snimak površine odozgo) (top view) TiO<sub>2</sub> filma sintetisanog sa polimerom Pluronic F127 (Slika 4.33. a)) kao strukturno dirigujućim agensom, ukazuje da je supstrat/površina u potpunosti pokriven, bez prisustva nepoželjnih pukotina na/u filmu TiO<sub>2</sub> [77]. Može se uočiti visoka poroznost TiO<sub>2</sub> filma, koja se karakteriše uskom distribucijom/raspodelom veličina pora sa prosečnom veličinom pora oko 8 nm. FE-SEM snimak poprečnog preseka (cross-section) mezoporoznog TiO<sub>2</sub> filma (Slika 4.33. c)) ukazuje na to da su zastupljene pore približno iste veličine (tj. nema velikog odstupanja u dijametru pora), veoma uređene, kubičnog oblika, fino međupovezane [77].

Proces uranjanja i izranjanja (tzv. dip coating proces) uz korišćenje PSM02 polimera kao tzv. templejta/strukturno dirigujućeg agensa, vodio je formiranju mezoporoznog TiO<sub>2</sub> filma bez pukotina sa nešto većom veličinom pora u (relativno) uskom opsegu raspodele od oko 20-22 nm (Slika 4.33. b)) u poređenju sa katalizatorom koji je sintetisan sa polimerom Pluronic F127 (Slika 4.33. a)). Može se primetiti da korišćenje polimera sa većom molarnom masom (PSM02), vodi/rezultuje u formiranju filmova sa većim prosečnim dijametrom pora [77]. Sa FE-SEM snimka poprečnog preseka (tzv. cross-section) (Slika 4.33. d)) mezoporoznog TiO<sub>2</sub> filma može se primetiti prisustvo pora eliptičnog oblika, kao i bitno manji stepen povezanosti pora, što može dovesti do

redukcije difuzije reaktanata (molekula polutanta) kroz tanki film katalizatora tokom (foto)katalitičke reakcije dekompozicije organskih polutanata [77].

FE-SEM snimak poprečnog preseka mezoporoznih TiO<sub>2</sub> filmova omogućuje određivanje debljine filma u funkciji/zavisnosti od brzine uranjanja/izranjanja supstrata (Slika 4.30. c) i d) [77].

#### ***4.3.4. Uticaj procesnog parametra – brzine uranjanja/izranjanja na debljinu katalitičkog filma***

FE-SEM mikrografi poprečnog preseka (Slika 4.33. c) i d) mezoporoznih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku filma, pružili su mogućnost određivanja debljine filmova u funkciji brzine procesa uranjanja/izranjanja supstrata u rastvor prekursora. Na osnovu ograničenog broja eksperimenata, može se primetiti da je prisutna linearna proporcionalnost između debljine filma i brzine uranjanja/izranjanja supstrata. Na primer, tri puta deblji TiO<sub>2</sub> film dobijen je kada je primenjena oko tri puta veća brzina uranjanja/izranjanja (što se može primetiti kada se uporede TiO<sub>2</sub> filmovi prikazani na Slici 4.33. c) i d) [77].

Ovaj efekat se javlja kao posledica veće viskozne sile prilikom uranjanja/izranjanja supstrata/podloge u sol/rastvor prekursora. Zbog svega navedenog, deblji sloj tečnog prekursora deponovan je na površini supstrata/podloge te izvučen, a nakon sušenja i kalcinacije obezbeđuje veću debljinu filma [77].

Dobijeni rezultati ukazuju na važnost brzina uranjanja/izranjanja supstrata/podloge i viskoznost rastvora/sol-a prilikom sinteze uniformnih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova primenom tehnike uranjanja/izranjanja (dip coating) i u saglasnosti su sa podacima u literaturi [63, 77].

## **4.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha**

### ***4.4.1. Uticaj različitih pH vrednosti korišćenih prilikom procesa sinteze katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>***

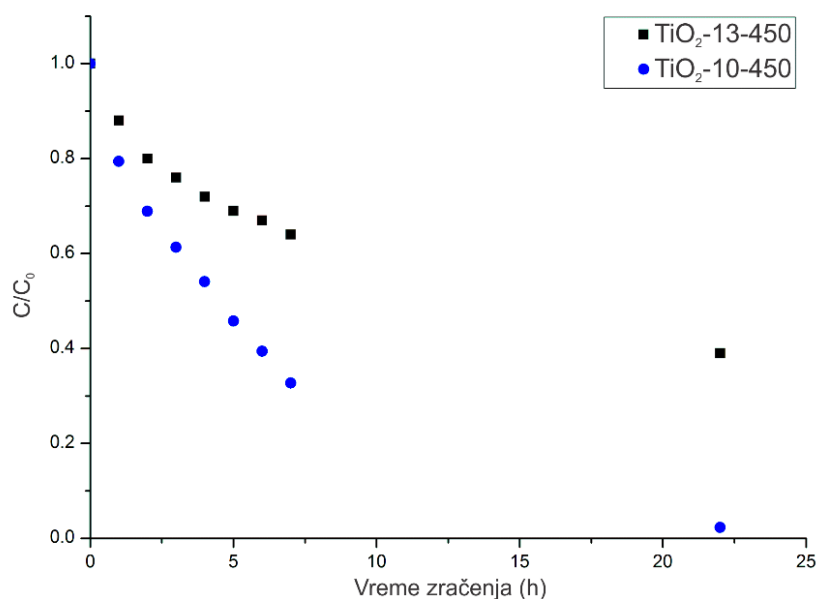
Fotokatalitička aktivnost katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> sintetisanih pri različitim pH vrednostima (10 i 13) i kalciniranih pri istoj temperaturi od 450 °C (TiO<sub>2</sub>-10-450 i TiO<sub>2</sub>-13-450) u reakciji degradacije metilen plavo (MP) boje, prikazana je na Slici 4.34.

Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti je izvršeno pod identičnim eksperimentalnim uslovima detaljnije opisanim u eksperimentalnom delu disertacije, za oba katalitička uzorka. Proces degradacije je praćen u vremenskom periodu od 24 sata.

Prilikom ispitivanja efikasnosti TiO<sub>2</sub>-10-450 uzorka, postignuta je skoro potpuna degradacija/konverzija metilen plavo (MP) boje (oko 98%) pri relativno blagim eksperimentalnim uslovima ((relativno) niskoj energiji UV zračenja i na originalnoj pH vrednosti MP rastvora) nakon (oko) 20 sati. Primećeno je da je postignuta manja fotokatalitička efikasnost (oko 61%) nakon istog vremenskog perioda (20 sati) prilikom ispitivanja TA-13-450 uzorka u identičnom fotokatalitičkom procesu.

Ova pojava može se objasniti činjenicom da katalizator sintetisan na pH vrednosti 10 ima veću BET specifičnu površinu, zapreminu pora (Tabela 4.1.), bolju kristaličnost faze, veličinu kristalita (Slike 4.4. i 4.5.), povoljnije morfološke osobine (Slike 4.6. i 4.10.) i povoljnija površinska svojstva u poređenju sa katalizatorom koji je sintetisan pri pH vrednosti 13. Pored toga, dovoljno velika zapremina pora u slučaju TiO<sub>2</sub>-10-450 katalizatora omogućava lakši transfer molekula (reaktanata) MP boje do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju intermedijera/produkata sa istih [124].

Pomenuti rezultati jasno ukazuju na to da pH vrednost rastvora prekursora pri sintezi fotokatalizatora ima značajan uticaj na fizičko-hemijske osobine katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>, te njihove finalne fotokatalitičke performanse u reakciji degradacije/konverzije odabrane boje.



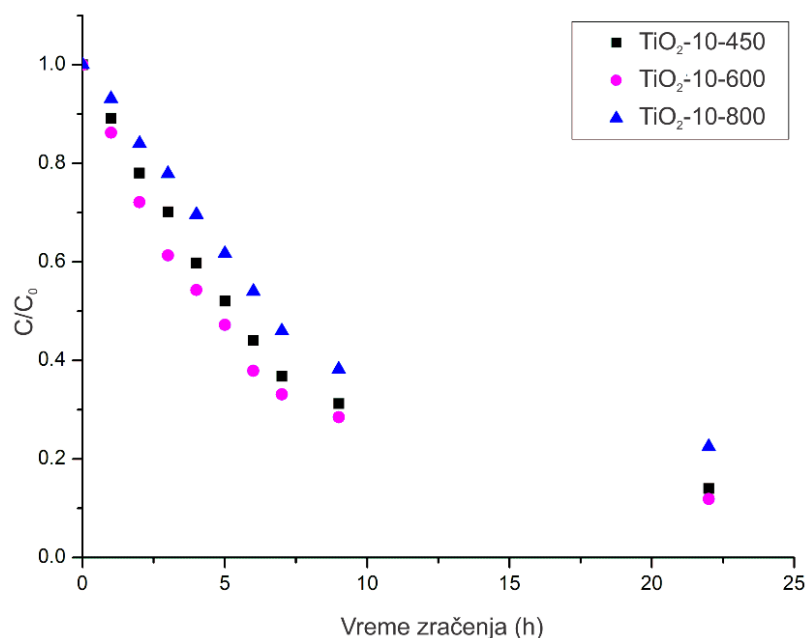
**Slika 4.34.** Poređenje stepena fotokatalitičke degradacije metilen plavo boje korišćenjem katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450 i TiO<sub>2</sub>-13-450 (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, m=0,045 ± 0,005 g, λ=366 nm, pH=6,8-7,1) [124]

Imajući u vidu da se katalizator sintetisan pri manje baznim (blažim) pH vrednostima sredine pokazao efikasnijim, što je u korelaciji sa dobijenim/ispitivanim fizičko-hemijskim svojstvima katalizatora, dalja ispitivanja uticaja različitih operacionih parametara, sa ciljem optimizacije fotokatalitičkog procesa, vršena su korišćenjem katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> sintetisanog pri pH vrednosti 10.

#### **4.4.2. Uticaj primenjenih temperatura kalcinacije katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha**

Na Slici 4.35. prikazan je uticaj različitih temperatura kalcinacije serije katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> na fotokatalitičku degradaciju kristal violet (KV) boje. Katalizator na bazi TiO<sub>2</sub> kalcinisan na 600 °C (i sintetisan pri pH vrednosti 10) pokazao je visoku fotokatalitičku aktivnost u reakciji degradacije KV nakon 20 sati trajanja fotokatalitičkog procesa pri (relativno) blagim uslovima (niska energija UV zračenja, nemođifikovana pH) [56], nešto veću u poređenju sa katalizatorom

sintetisanim na 450 °C [123], dok je katalizator kalcinisan na 800 °C pokazao nižu fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa oba katalizatora kalcinisana na nižim temperaturama kalcinacije (450 i 600 °C) pri identičnim reakcionim uslovima [56].



**Slika 4.35.** Uticaj temperature kalcinacije na fotokatalitičku degradaciju KV boje korišćenjem katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450, TiO<sub>2</sub>-10-600 i TiO<sub>2</sub>-10-800 (eksperimentalni uslovi:  $m=0,045 \pm 0,005$  g,  $C_0=0,01$  mmol/dm<sup>3</sup>,  $\lambda=366$  nm, pH=6,7 do 7,0)

Teksturalne karakteristike katalizatora kalcinisanog na temperaturi od 600 °C ukazuju na to da pomenuti katalizator (TiO<sub>2</sub>-10-600) ima nešto manju vrednost specifične površine i zapremine pora, kao i veći srednji prečnik pora u poređenju sa katalizatorom koji je kalcinisan na 450 °C (Tabela 4.1.) [56, 123]. Ipak, strukturne karakteristike ukazuju na to da katalizator kalcinisan na 600 °C sadrži smešu kristalnih faza anataza i rutila, što može biti razlog veće fotokatalitičke aktivnosti u poređenju sa katalizatorom kalcinisanim pri temperaturi od 450 °C (Slika 4.3.). Povećanje temperature kalcinacije na 800 °C rezultovalo je u smanjenju specifične površine i zapremine pora u poređenju sa katalizatorima koji su kalcinisani na nižim temperaturama, TiO<sub>2</sub>-10-450 i TiO<sub>2</sub>-10-600 (Tabela 4.1.). Pored toga, porast temperature, praćen je faznom transformacijom anataz u rutil kristalnu fazu TiO<sub>2</sub>, koja je kod ovog uzorka prisutna sa (naj)većim

udelom (Slika 4.3.). Sve pomenuto ima uticaja na nižu fotokatalitičku efikasnost katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-800 u posmatranoj reakciji degradacije KV boje.

Povoljna fotokatalitička efikasnost/aktivnost sintetisanih katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450,  $\text{TiO}_2$ -10-600 i  $\text{TiO}_2$ -10-800, može se pripisati prihvatljivim osobinama (velikoj/razvijenoj specifičnoj površini i zapremini pora), prisustvu visoko-aktivne kristalne anataz faze  $\text{TiO}_2$  kod sva tri pomenuta katalizatora, kao i prisustvu rutil faze kod katalizatora kalciniranih na povišenim temperaturama kalcinacije 600 i 800 °C i ukupnoj visokoj kiselosti titan(IV)-oksida (istovremenom postojanju i BKC i LKC) [56].

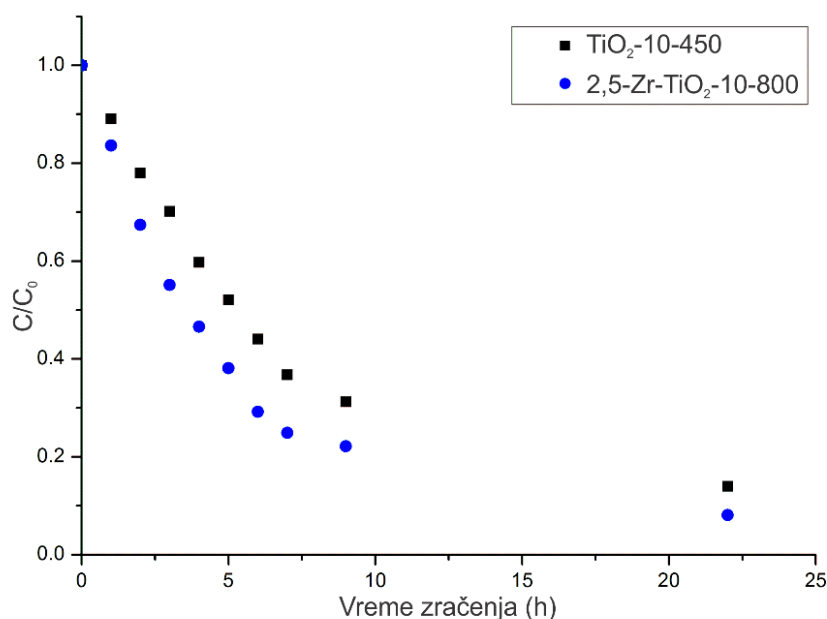
Imajući u vidu da su katalizatori kalcinirani pri temperaturi kalcinacije 450 i 600 °C pokazali visoku/uporedivu fotokatalitičku efikasnost, sa ciljem obezbeđivanja rentabilnosti procesa, veći deo daljih ispitivanja (uticaja procesnih parametara procesa: količine/mase katalizatora, inicijalne koncentracije boje, pH vrednosti rastvora ispitivane boje, talasne dužine zračenja i uticaja ponovne upotrebe katalizatora) vršen je korišćenjem katalizatora sintetisanog, tj. kalcinisanog pri nižoj temperaturi (450 °C).

#### ***4.4.3. Uticaj dopiranja nedopiranog katalizatora na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku praha na efikasnost u ispitivanom fotokatalitičkom procesu/procesima***

Na Slici 4.36. prikazan je stepen/nivo razgradnje/konverzije kristal violet boje primenom nemodifikovanog i dopiranog katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  sa masenim udelom od 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$ . Nedopirani titan(IV)-oksid je pokazao visoku aktivnost u reakciji degradacije KV boje nakon 20 sati pri (relativno) blagim uslovima katalitičkog procesa (prirodna/originalna pH, niska energija UV zračenja) [123].

Povoljna fotokatalitička aktivnost čistog/nedopiranog  $\text{TiO}_2$ -10-450 je u korelaciji sa njegovim prihvatljivim fizičko-hemijskim karakteristikama. Uzorak  $\text{TiO}_2$ -10-450 se karakteriše prihvatljivom vrednošću specifične površine i zapremine pora (Tabela 4.1.), prisustvom katalitički visoko-aktivne anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  (Slika 4.3.) i solidnom ukupnom površinskom kiselosti katalizatora (Slika 4.13.). Na osnovu stepena degradacije prikazanog na Slici 4.36. može se primetiti da je postignuta veća efikasnost posmatranog fotokatalitičkog procesa prilikom korišćenja dopiranog uzorka katalizatora, 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 sa samo 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$ . Veća fotokatalitička

aktivnost dopiranog uzorka može se dovesti u vezu sa poboljšanim fizičko-hemijskim osobinama katalizatora u poređenju sa čistim/nedopiranim titan(IV)-oksidom, kao i kompleksnijim mehanizmom degradacije/konverzije KV boje nakon inkorporiranja dopanta u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  [123].



**Slika 4.36.** Poređenje stepena fotokatalitičke degradacije/dekompozicije kristal violet boje, u prisustvu čistog  $\text{TiO}_2$ -10-450 i dopiranog 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 katalizatora (eksperimentalni uslovi:  $m=0,045 \pm 0,005$  g,  $C_0=0,01$  mmol/dm<sup>3</sup>,  $\lambda=366$  nm, pH=6,7-7,0) [123]

Naime, dopiran  $\text{TiO}_2$ , 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 se karakteriše netipičnom bimodalnom/multimodalnom distribucijom veličina pora (Slika 4.16.) dok je kod nemodifikovanog uzorka prisutna drugačija (bi)modalna raspodela veličina pora (Slika 4.1.). Bimodalna/multimodalna distribucija veličine pora može uticati na lakšu penetraciju/pristup reaktanata do katalitički aktivnih centara. Pored toga, dovoljno velika zapremina pora može obezbediti lakši transport/transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju intermedijera i produkta/produkata sa katalitički aktivnih centara natrag u reakcionu smešu [123].

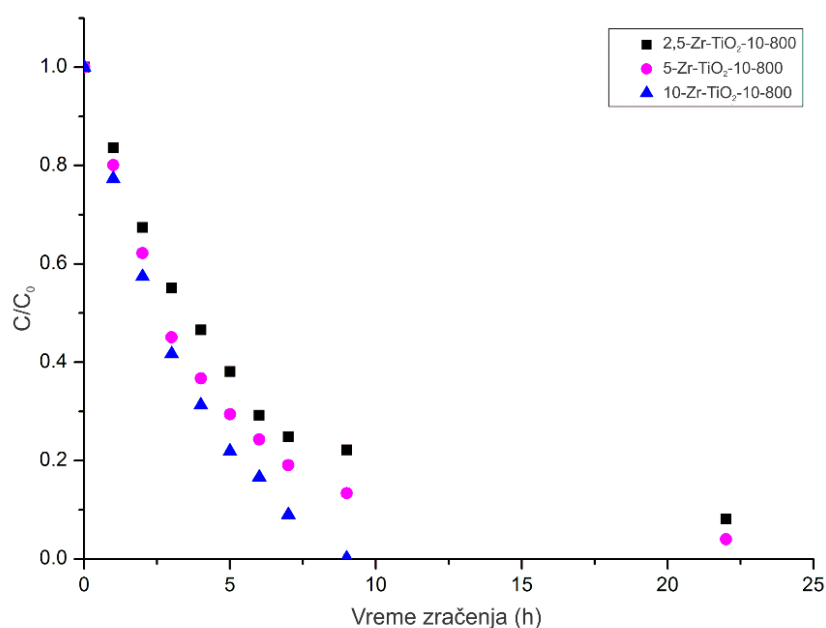
Takođe, može se dodatno pretpostaviti, da su bolja kristaličnost (kristalna struktura) dopiranog  $\text{TiO}_2$  [17] i prisustvo smeše kristalnih faza [23, 30, 31, 141] pozitivno uticali na veću



katalitičku efikasnost dopiranog titan(IV)-oksida (Slika 4.19.). Pored toga, nešto veća ukupna kiselost površine dopiranog titan(IV)-oksida 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 (Slika 4.29.) imala je uticaja na poboljšanje (foto)katalitičke sposobnosti katalitičkog materijala [154, 155, 156, 157] u procesu fotokatalitičke razgradnje/dekolorizacije KV [123].

#### 4.4.4. Uticaj količine dopanta i temperature kalcinacije dopiranih uzoraka na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha na fotokatalitičku degradaciju KV

Na Slici 4.37. prikazan je stepen fotokatalitičke degradacije odabrane boje kristal violet u zavisnosti od masenog udela dopanta (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800, 5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 i 10-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800) korišćenjem dopiranih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> kalciniranih pri istoj temperaturi kalcinacije od 800 °C [56].



**Slika 4.37.** Uticaj količine dopanta na fotokatalitičku degradaciju kristal violet boje korišćenjem katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> (eksperimentalni uslovi:  $m=0,045 \pm 0,005$  g, inicijalna koncentracija boje 0,01 mmol/dm<sup>3</sup>,  $\lambda=366$  nm, pH = 6,7-7,0) [56]

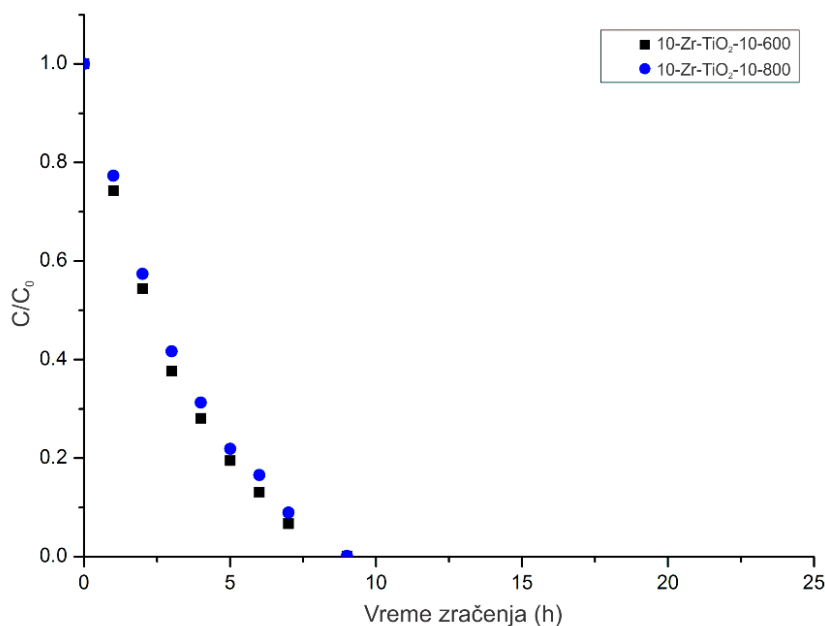
Dobijeni rezultati ukazuju na to da sa porastom količine dodatog dopanta od 2,5 do 5,0 i 10,0 mas. %, raste i fotokatalitička efikasnost u reakciji degradacije kristal violet boje (Slika 4.37.). Generalno, sve fizičko-hemijske osobine dopiranih uzoraka  $\text{TiO}_2$  su poboljšane sa povećanjem količine dodatog dopanta sa 5,0 do 10,0 mas. %.

Povećanje masenog udela dopanta rezultovalo je u povećanju specifične površine katalizatora, povećanju zapremine pora, smanjenju neželjenog porasta čestica/kristalita  $\text{TiO}_2$  katalizatora, dobijanju povoljnijeg reljefa površine materijala, dobijanju (smeše) različitog sastava kristalnih faza i smanjenju efekta transformacije anataz u rutil kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$  koje se dešava pri povećanim temperaturama. Bolje fizičko-hemijske karakteristike uticale su na fotokatalitičke performanse dopiranih katalizatora i dobijanje superiornijih fotokatalitičkih sposobnosti katalizatora 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600 i 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 u posmatranoj test reakciji (Slike 4.37. i 4.38.) [56].

Pretpostavlja se da bolja kristaličnost [23] i prisustvo smeše kristalnih faza (anataz-rutil-brucit  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrTiO}_4$ ) [23, 30, 31, 141] mogu pozitivno uticati na katalitičku efikasnost  $\text{ZrO}_2$  dopiranih uzoraka (Slika 4.17). Pored toga, veća ukupna kiselost površine dopiranih  $\text{TiO}_2$  katalizatora može unaprediti (foto)katalitičke sposobnosti materijala [154, 155, 156, 157] u procesu degradacije odabrane boje.

Na Slici 4.38. prikazan je stepen fotokatalitičke degradacije odabrane boje kristal violet u zavisnosti od temperature kalcinacije dopiranih katalizatora sa istim masenim udelom  $\text{ZrO}_2$  dopanta korišćenjem katalizatora na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  (10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600 i 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800) [56].

Dopirani uzorak katalizatora 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800, pokazao je nešto manju, ali uporedivu fotokatalitičku efikasnost u poređenju sa uzorkom katalizatora 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600 (Slika 4.38.), pri istim eksperimentalnim uslovima što može biti posledica povećanja temperature kalcinacije sa 600 na 800 °C koje je rezultovalo u neznatnom smanjenju specifične površine i zapremine pora katalizatora [56].

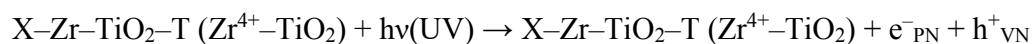
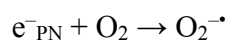
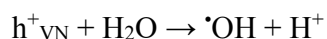
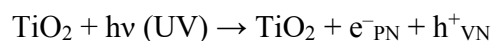


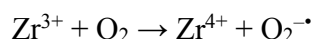
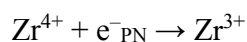
**Slika 4.38.** Uticaj temperature kalcinacije na fotokatalitičku degradaciju kristal violet boje korišćenjem katalizatora 10-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-600 i 10-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 (eksperimentalni uslovi:

$$m=0,045 \pm 0,005 \text{ g}, C_0=0,01 \text{ mmol/dm}^3, \lambda=366 \text{ nm}, \text{pH} = 6,7-7,0) [56]$$

Fotokatalitička degradacija/konverzija odabranih organskih boja prilikom korišćenja Zr<sup>z+</sup>/ZrO<sub>2</sub> dopiranog TiO<sub>2</sub> podleže unapređenom mehanizmu reakcije. Inkorporiranje jona dopanta Zr<sup>4+</sup> u čist/nedopirani TiO<sub>2</sub> dovodi do generisanja/formiranja dodatnih O<sub>2</sub><sup>-•</sup> i •OH radikala, koji dalje dovode do sukcesivnih fotokatalitičkih (sub)reakcija efektivne degradacije boja. Inkorporiranjem dovoljne količine Zr<sup>4+</sup> jona u kristalnu rešetku TiO<sub>2</sub> dolazi do smanjenja/redukcije stepena rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina i do poboljšanja fotokatalitičke efikasnosti u poređenju sa nedopiranim katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub> [56].

U prisustvu Zr<sup>4+</sup> jona u kristalnoj rešetci TiO<sub>2</sub>, moguće je odvijanje sledećih reakcija [56]:

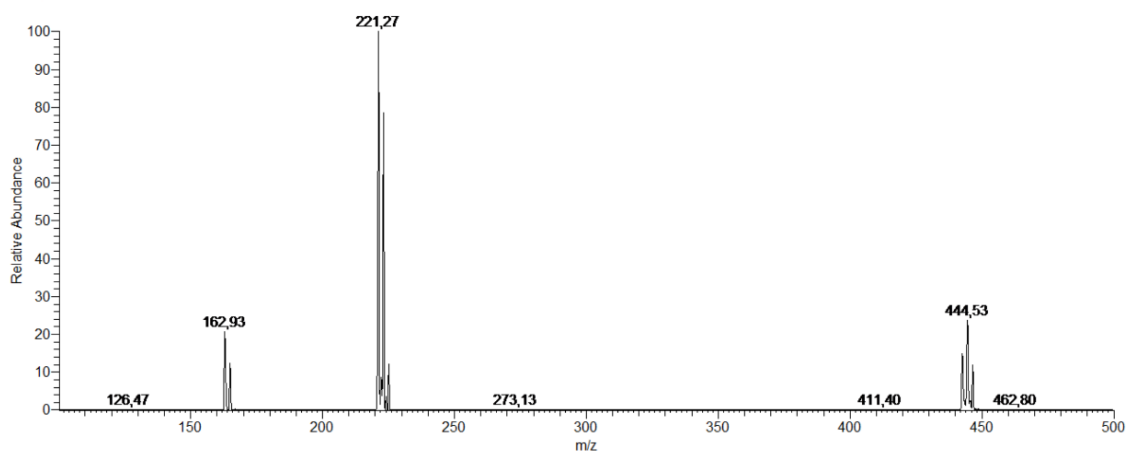




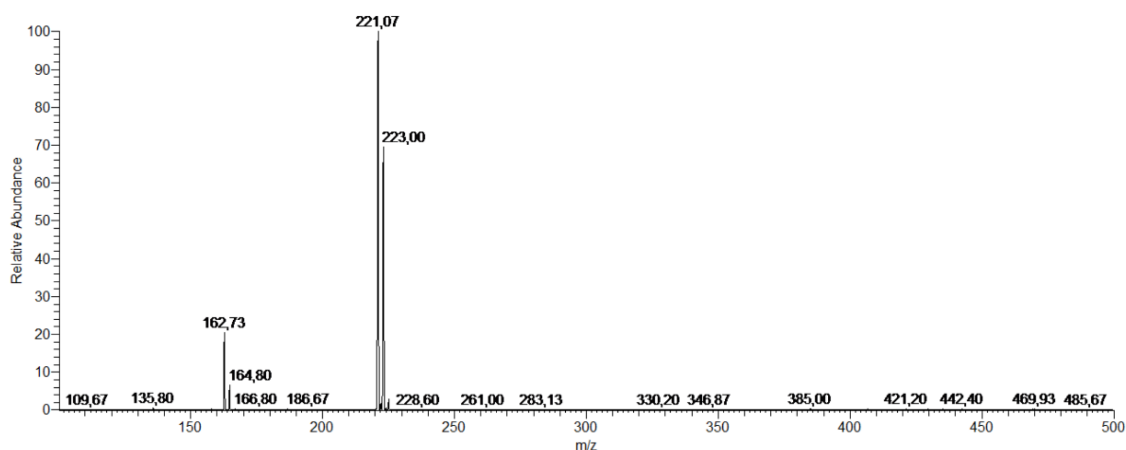
Prilikom dopiranja  $\text{Zr}^{4+}$  jonima, stepen „zahvatanja“ nosioca naelektrisanja (elektrona i šupljina) je visok, što pozitivno utiče na visoku fotokatalitičku efikasnost dopiranih/modifikovanih katalizatora. Indicirane kiseonične šupljine koje nastaju inkorporiranjem  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$  u čist titan(IV)-oksid mogu dodatno da „uhvate“ fotogenerisane elektrone i na taj način limitiraju stepen rekombinacije nosilaca naelektrisanja. Generisane kiseonične šupljine pomažu proces adsorpcije kiseonika i povećavaju interakciju između fotoindukovanih elektrona kiseoničnih šupljina i adsorbovanog kiseonika. Na taj način dolazi do poboljšanja adsorpcije i degradacije molekula boja u fotokatalitičkom procesu [89]. Nakon što kiseonik, adsorbovan na dopiranom titan(IV)-oksidu, primi elektron, dolazi do njegove redukcije do  $\text{O}_2^{\cdot-}$  i površinski vezane hidroksilne grupe se nakon reakcije sa elektronskom šupljinom, konvertuju u hidroksi radikale  $\cdot\text{OH}$ . Obe hemijske vrste ( $\text{O}_2^{\cdot-}$  i  $\cdot\text{OH}$ ) su veoma reaktivne i dalje učestvuju u degradaciji odabranih organskih boja. Stoga, uvođenje dovoljne količine  $\text{Zr}^{4+}$  jona u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  značajno poboljšava fotokatalitičku efikasnost čistog  $\text{TiO}_2$  [56, 89].

#### ***4.4.5. Fotokatalitička degradacija odabranog pesticida***

Reakcije degradacije/konverzije pesticida testirane su u fotokatalitičkom procesu u prisustvu katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  i UV zračenja odgovarajućeg intenziteta i talasne dužine, sa i bez korišćenja  $\text{H}_2\text{O}_2$  u procesu. Na Slici 4.39. prikazani su maseni spektri a) pre i b) nakon fotokatalize odabranog pesticida 2,4-D katalizatorom na bazi  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -10-450), bez prisustva vodonik-peroksida.



a)

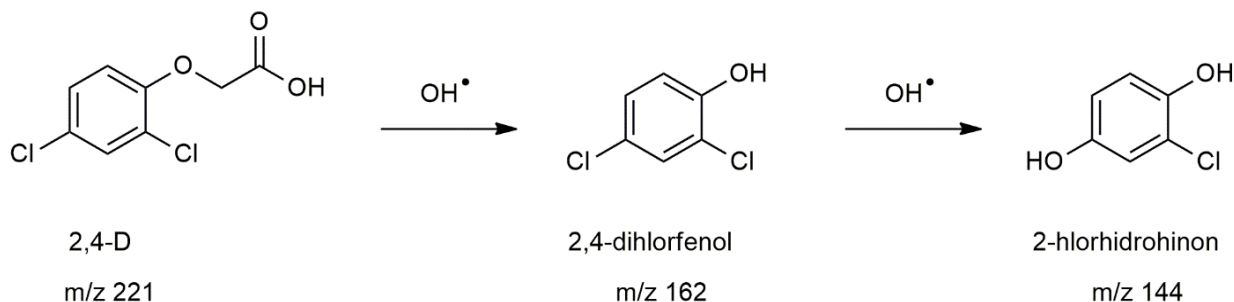


b)

**Slika 4.39.** Maseni spektri rastvora pesticida: a) pre i b) nakon fotokatalitičkog procesa korišćenjem katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450 (eksperimentalni uslovi: intenzitet zračenja 730 μW cm<sup>-2</sup>, λ=254 nm, m=40 mg, C=0,5 mmol/dm<sup>3</sup>)

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na Slici 4.39. primećuje se da je u rastvoru pesticida pre fotokatalitičke test reakcije prisutan 2,4-D (m/z 221), kao i dimer (m/z 444). Nakon izvođenja fotokatalitičke reakcije katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub>, pri navedenim eksperimentalnim uslovima, detektovan je samo pesticid (m/z 221), što ukazuje na to da je došlo do konverzije dimera pesticida do monomera što je (verovatno) praćeno smanjenjem početne koncentracije ispitivanog pesticida.

Primena fotokatalitičkog AOPs procesa uz korišćenje katalizatora na bazi nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$ , sa dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obezbedio je visoko efikasan proces transformacije i/ili uklanjanja 2,4-D pesticida. Na Slici 4.40. predložen je degradacioni put pesticida 2,4-D na osnovu rezultata dobijenih MS metodom.

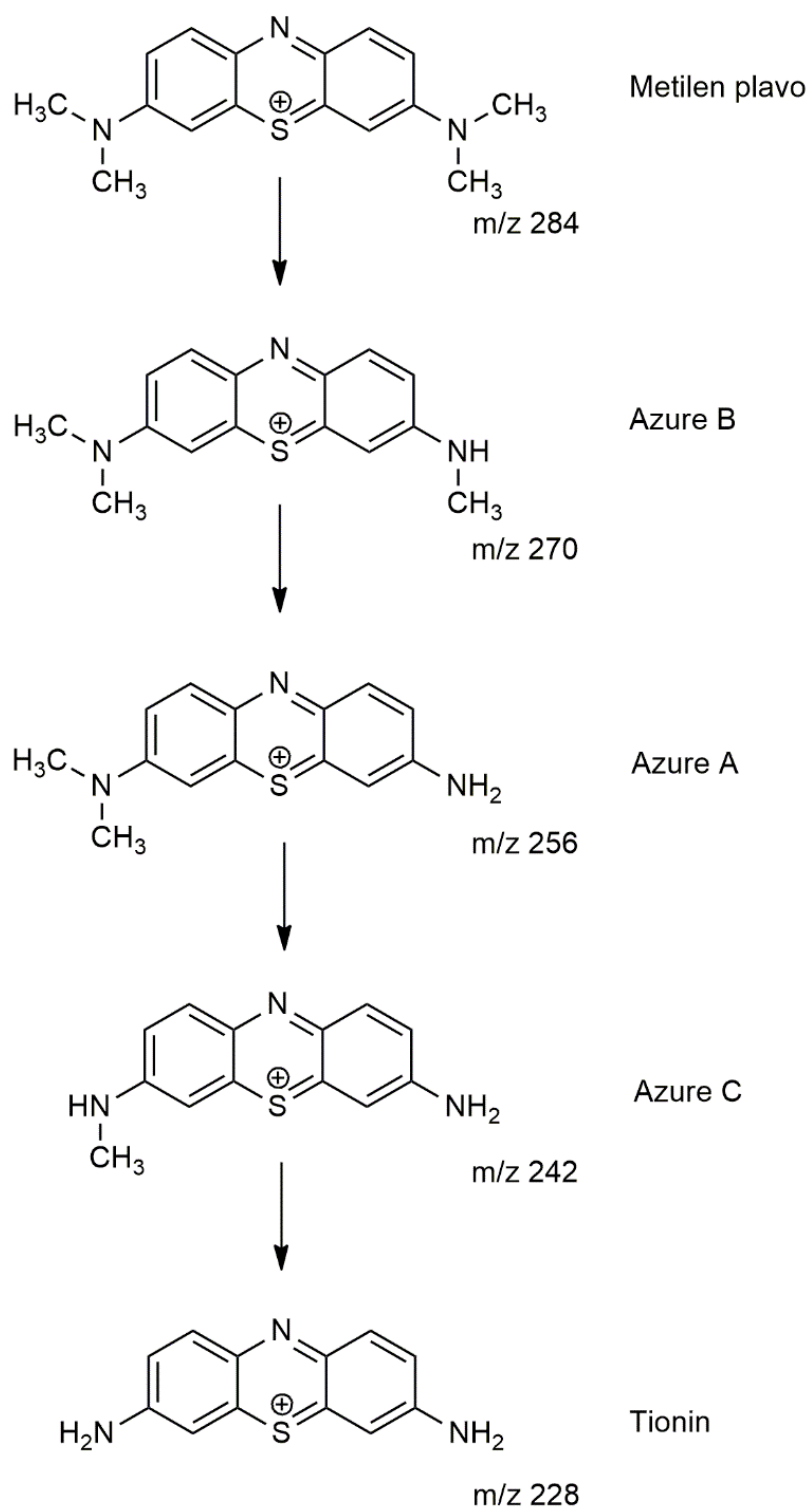


**Slika 4.40.** Predloženi put fotokatalitičke degradacije 2,4-D pesticida u prisustvu katalizatora  $\text{TiO}_2$ -10-450 i  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eksperimentalni uslovi: intenzitet zračenja  $730 \mu\text{W cm}^{-2}$ ,  $\lambda=254 \text{ nm}$ ,  $m=40 \text{ mg}$ ,  $C=0,5 \text{ mmol/dm}^3$  2,4-D,  $C=1 \text{ mmol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Rezultati dobijeni MS analizom ukazuju na to da, u prisustvu vodonik-peroksida, prvo dolazi do degradacije i konverzije 2,4-D molekula pesticida u 2,4-dihlorfenol. Pretpostavlja se da molekul pesticida biva napadnut jakim oksidansima,  $^{\bullet}\text{OH}$  radikalima koji nastaju kao posledica prisustva UV zračenja u fotokatalitičkom (AOPs) procesu, u većoj količini usled prisustva vodonik-peroksida. Nakon 30 minuta reakcije dolazi do smanjenja koncentracije 2,4-D pesticida i intermedijera 2,4-dihlorfenola, a raste koncentracija 2-hlorhidrohinona. Pretpostavlja se da je došlo do dalje degradacije pesticida, ali usled niske koncentracije intermedijera/produkata reakcije, isti nisu detektovani.

#### 4.4.6. Mehanizam fotokatalitičke degradacije metilen plavo boje

Na Slici 4.41. prikazan je mogući degradacioni put metilen plavo boje u fotokatalitičkoj reakciji katalizatorom na bazi  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -10-450) nakon 9 sati fotokatalitičkog testa/procesa. Za identifikaciju intermedijera koji nastaju tokom procesa fotokatalitičke degradacije korišćena je MS metoda.

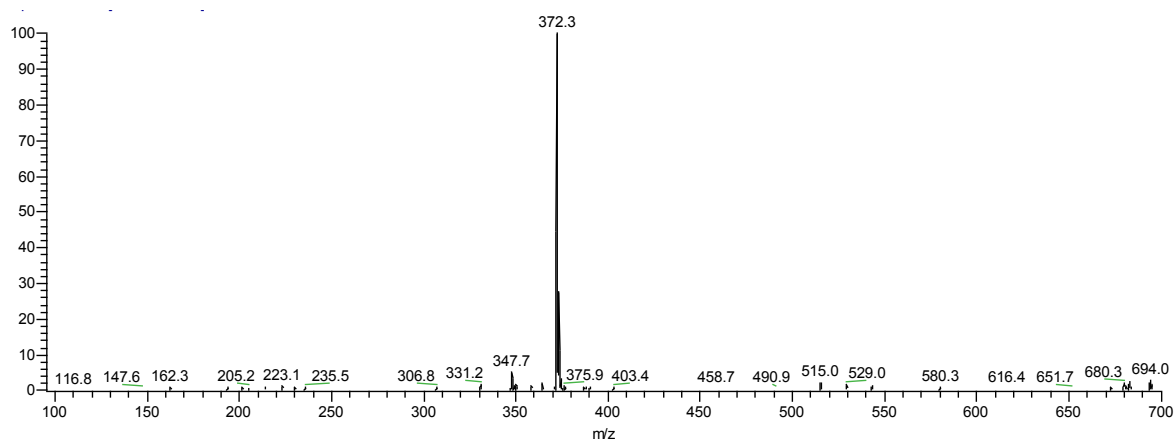


**Slika 4.41.** Mogući degradacioni put metilen plavo boje u fotokatalitičkoj reakciji katalizatorom na bazi  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -10-450) (eksperimentalni uslovi:  $C_0=0,015 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $m=0,045 \pm 0,005 \text{ g}$ ,  $\lambda=366 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6,8-7,1$ )

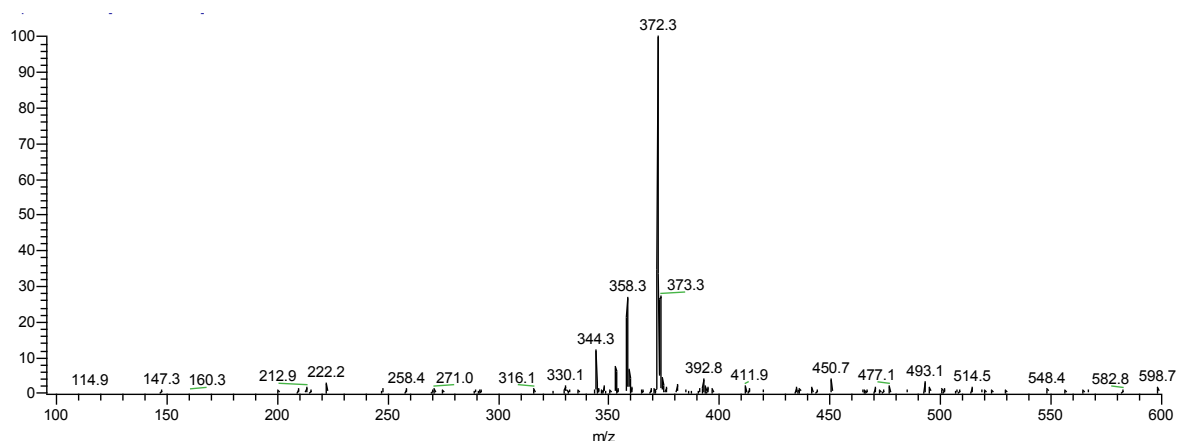
Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavlja se da dolazi do sukcesivnih reakcija *N*-demetilovanja inicijalnog molekula metilen plavo boje, što rezultuje u formiranju intermedijera prikazanih na Slici 4.41. (trivijalni nazivi: Azure B, koji u svojoj strukturi ima tri *N*-metil grupe, Azure A, koji u svojoj strukturi ima dve *N*-metil grupe i Azure C, koji u svojoj strukturi ima jednu *N*-metil grupu) i finalnog degradacionog proizvoda, tionina, koji je u potpunosti *N*-demetilovan.

#### 4.4.7. Mehanizam degradacije kristal violet boje

Na Slici 4.42. Prikazani su snimljeni ESI/IT maseni spektri kristal violet boje uzorkovani tokom fotokatalitičke degradacije sa katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub>-F127-400 u obliku tankog filma.

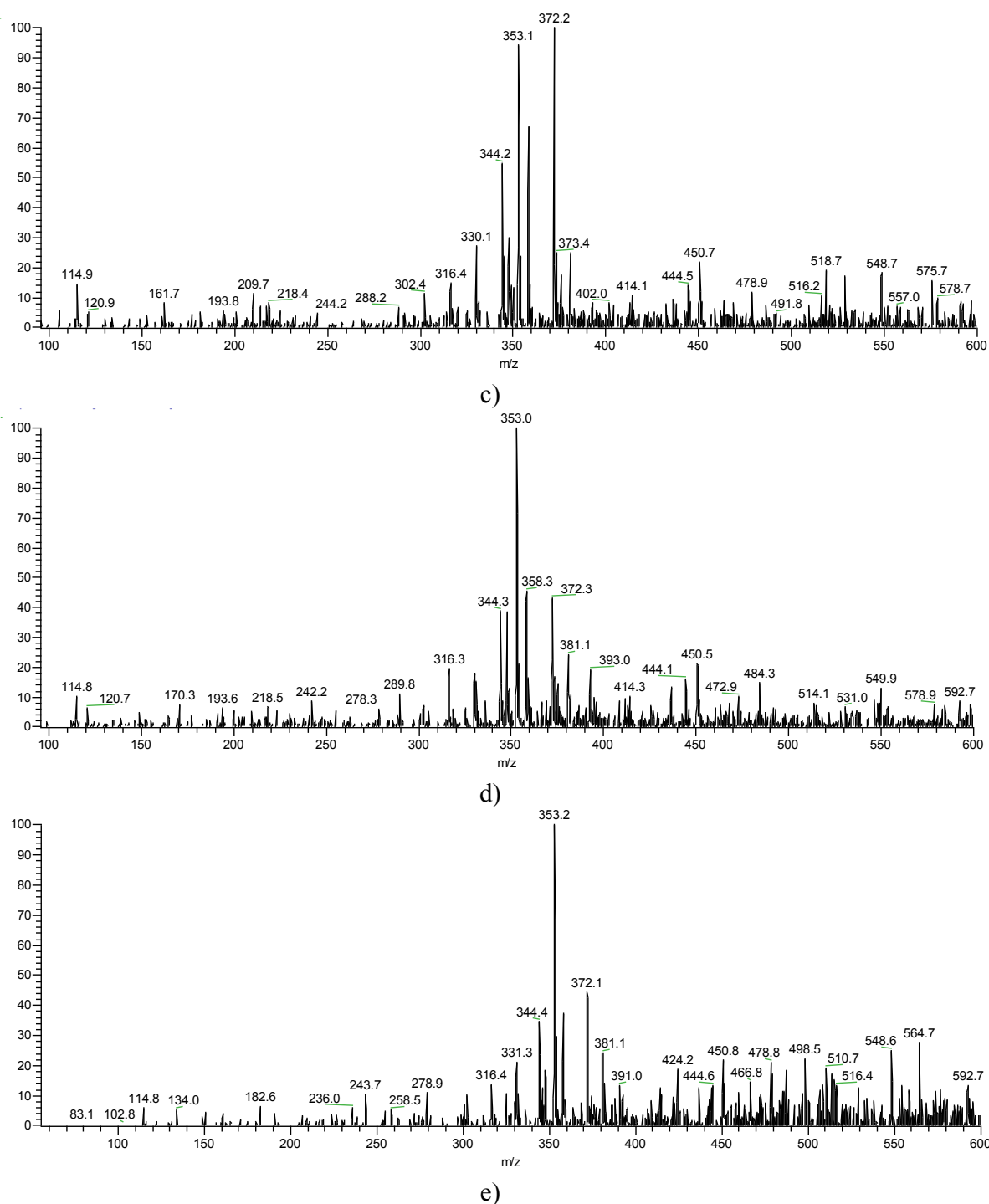


a)

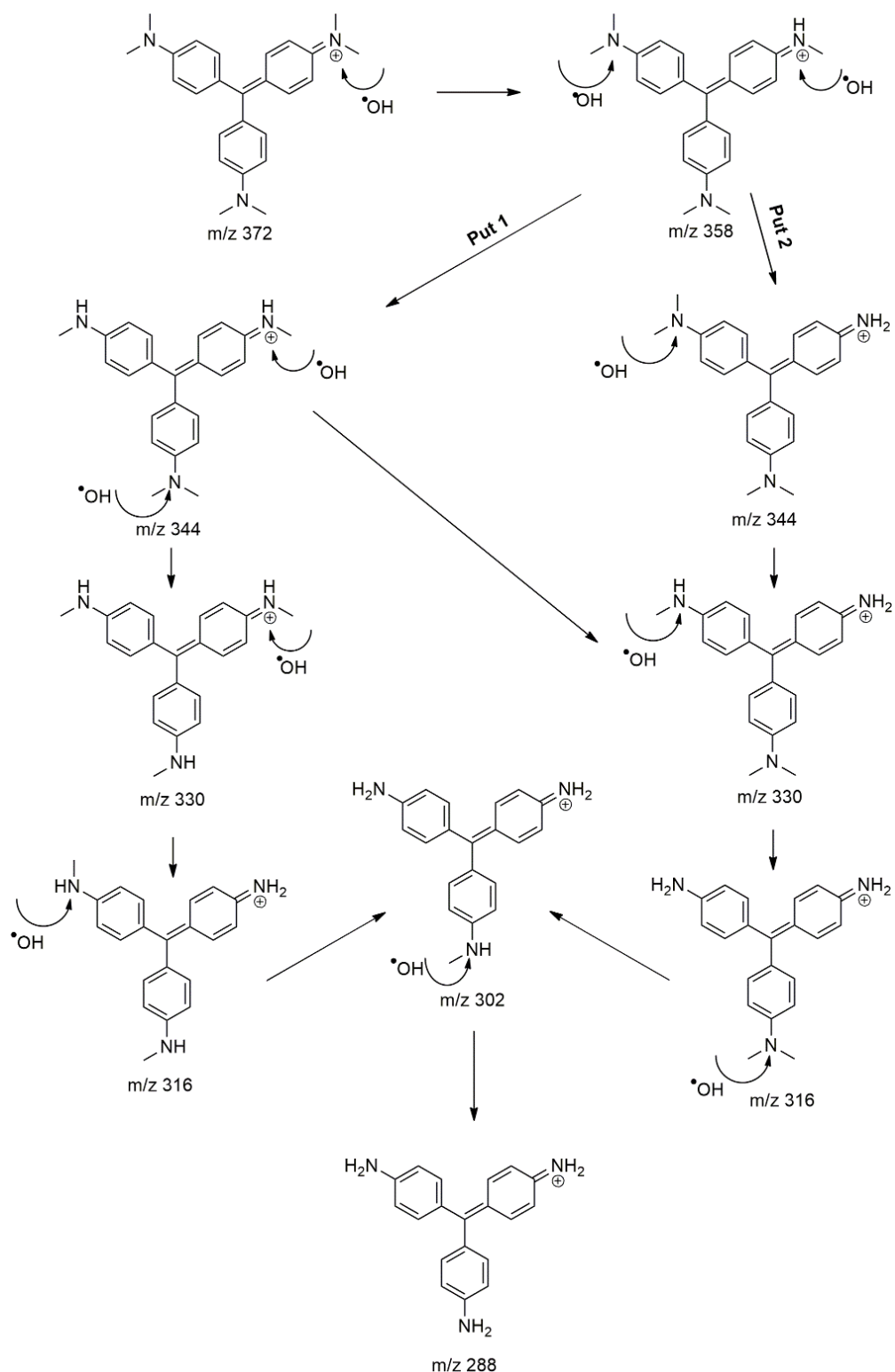


b)





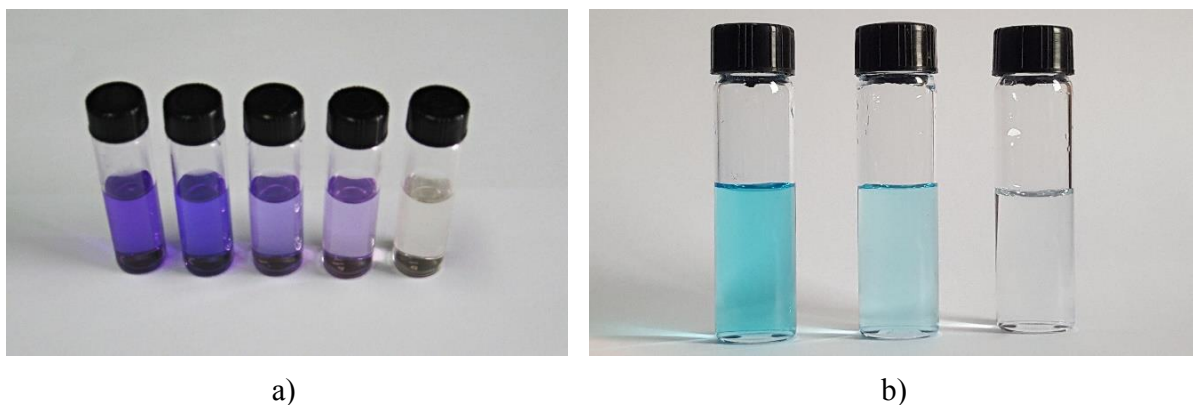
**Slika 4.42.** ESI/IT maseni spektri rastvora kristal violet boje uzorkovani: a) pre fotokatalitičke reakcije; b) nakon dva sata; c), d) i e) nakon pet sati fotokatalitičke degradacije sa katalizatorom na bazi TiO<sub>2</sub>-F127-400 u obliku tankog filma (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,015 mmol/dm<sup>3</sup>, λ=366 nm, pH=6,7-7,0)



**Slika 4.43.** Mogući degradacioni putevi kristal violet boje u fotokatalitičkoj reakciji katalizatorom u obliku tankog filma na bazi  $\text{TiO}_2$  sa F127 polimerom, kalcinisanom na  $400\text{ }^\circ\text{C}$

Predloženi mehanizam mogućeg degradacionog puta KV boje dat je na Slici 4.43. Na osnovu dobijenih rezultata MS analize primećuje se da je došlo do reakcija *N*-demetilovanja i formiranja *N*-demetilovanih produkata reakcije u sukcesivnim koracima, tako što OH<sup>•</sup> radikali napadaju *N*-metil grupe molekula KV boje [101, 105]. Pretpostavlja se da je u prvom koraku, *N,N,N',N',N'',N''*-heksametilpararosanilin (m/z 372) degradiran do *N,N*-dimetil-*N',N'*-dimetil-*N''*-metilpararosalina (m/z 358), koji je zatim degradiran do *N,N*-dimetil-*N'*-metil-*N''*-metilpararosalina (m/z 344) na/u predloženom degradacionom putu broj 1 i do *N,N*-dimetil-*N',N'*-dimetilmetilpararosalina (m/z 344) na/u putu broj 2; u daljem procesu, prvo jedinjenje iz prethodnog koraka je degradirano do *N*-metil-*N'*-metil-*N''*-metilpararosalina (m/z 330), a u drugom do *N,N*-dimetil-*N'*-metilmetilpararosalina (m/z 330); nakon toga, prvi *N*-demetilovani intermedijer KV boje iz prethodnog koraka je degradiran do *N*-metil-*N'*-metilmetilpararosalina (m/z 316), a drugi do *N,N*-dimetilmetilpararosalina (m/z=316); pretpostavlja se da intermedijeri *N*-metil-*N'*-metilmetilpararosalina i *N,N*-dimetilmetilpararosalina u daljem degradacionom putu formiraju *N*-metilpararosalin (m/z 302) koji se usled daljeg napada OH<sup>•</sup> radikala degradira do finalnog degradacionog proizvoda KV boje pararosalina (m/z 288) (Slika 4.43.).

Na Slici 4.44. prikazani su rastvori uzimani tokom fotokatalitičke konverzije/razgradnje kristal violet i metilen plavo boje.



**Slika 4.44.** Snimci alikvota rastvora a) kristal violet i b) metilen plavo boje uzimani nakon određenog vremena fotokatalitičke degradacije/konverzije

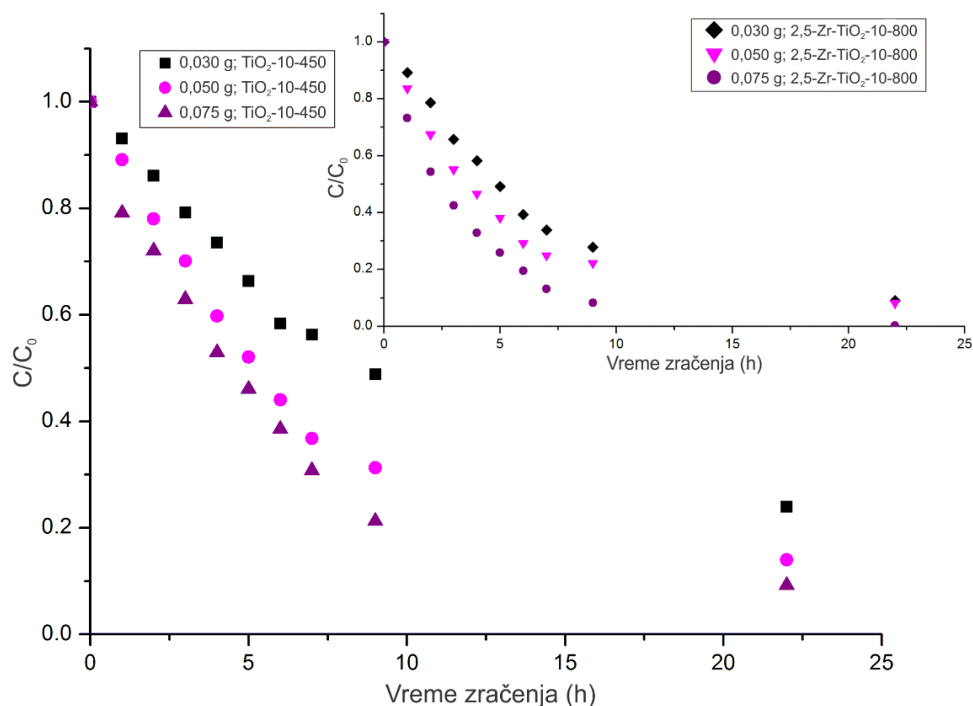
Alikvoti kristal violet boje uzimani pre fotokatalitičkog procesa (0 h) i nakon 2, 5, 11 i 20 h fotokatalitičkog procesa prikazani su na Slici 4.44. a) sa leva na desno, respektivno. Alikvoti

metilen plavo boje uzeti/uzorkovani pre fotokatalize (0 h) i nakon 9 i 20 h fotokatalitičkog procesa prikazani su na Slici 4.44. b) sa leva na desno, respektivno.

## 4.5. Optimizacija procesnih parametara tokom fotokatalitičkih reakcija/procesa

### 4.5.1. Uticaj količine/doze katalizatora na bazi $TiO_2$ u obliku praha

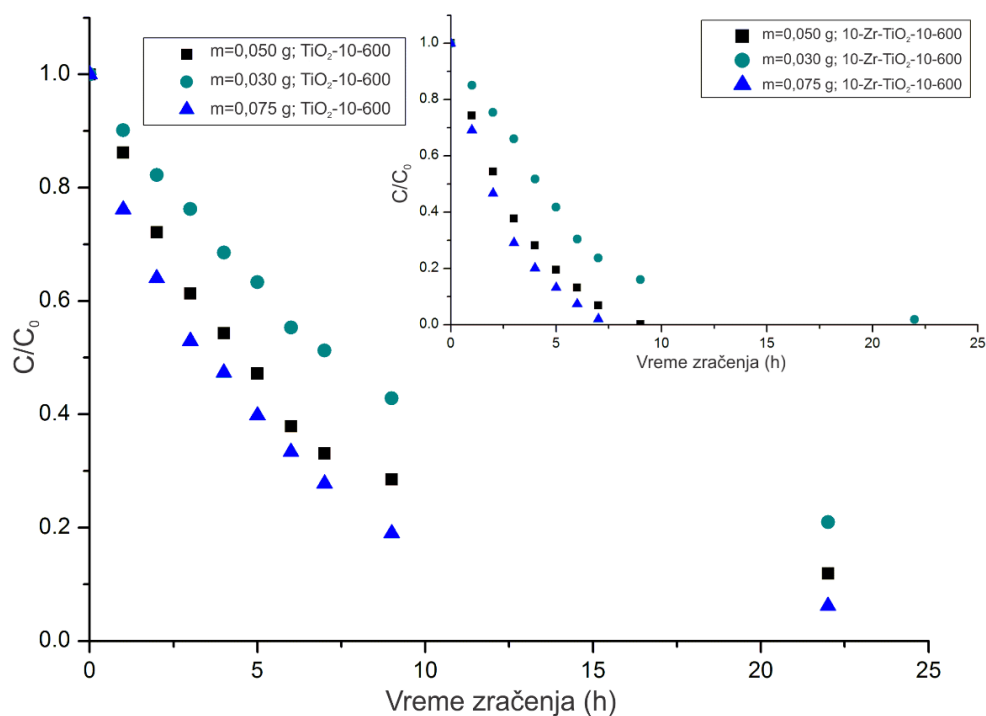
Uticaj različitih količina/doza katalizatora na bazi titan(IV)-oksida (TA-10-450) i dopiranog  $ZrO_2/TiO_2$  (2,5-Zr- $TiO_2$ -10-800) od 0,030 do 0,075 g u reakciji konverzije/razgradnje KV boje prikazan je na Slici 4.45.



**Slika 4.45.** Uticaj količine/doze  $TiO_2$ -10-450 i 2,5-Zr- $TiO_2$ -10-800 katalizatora na fotodegradaciju kristal violet boje (eksperimentalni uslovi:  $C_0=0,01$  mmol/dm<sup>3</sup>,  $\lambda=366$  nm, pH=6,7 do 7,0) [123]

Može se primetiti da sa porastom količine katalizatora dolazi do porasta (do većeg smanjenja) stepena smanjenja koncentracije testirane boje tokom fotokatalitičkog procesa, bilo da je primenjen nedopirani  $\text{TiO}_2$  ili dopirani katalizator na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  (Slika 4.45.). Ova pojava može se objasniti činjenicom da veća količina/doza katalizatora, obezbeđuje veći broj katalitički aktivnih centara, kao i veći broj adsorbovanih fotona (što dalje povećava broj radikala  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\cdot-}$  koji interaguju tokom procesa), te se kao posledica toga dobija poboljšana fotokatalitička aktivnost [123].

Na Slici 4.46. prikazan je uticaj količine/doze katalizatora u opsegu od 0,030 do 0,075 g na fotokatalitičku degradaciju KV boje, uz korišćenje čistog titan(IV)-oksida ( $\text{TiO}_2$ -10-600) i dopiranog uzorka katalizatora na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  sa masenim udelom od 10 mas. % dopanta (10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600), oba katalizatora kalcinisana su pri temperaturi od 600 °C.



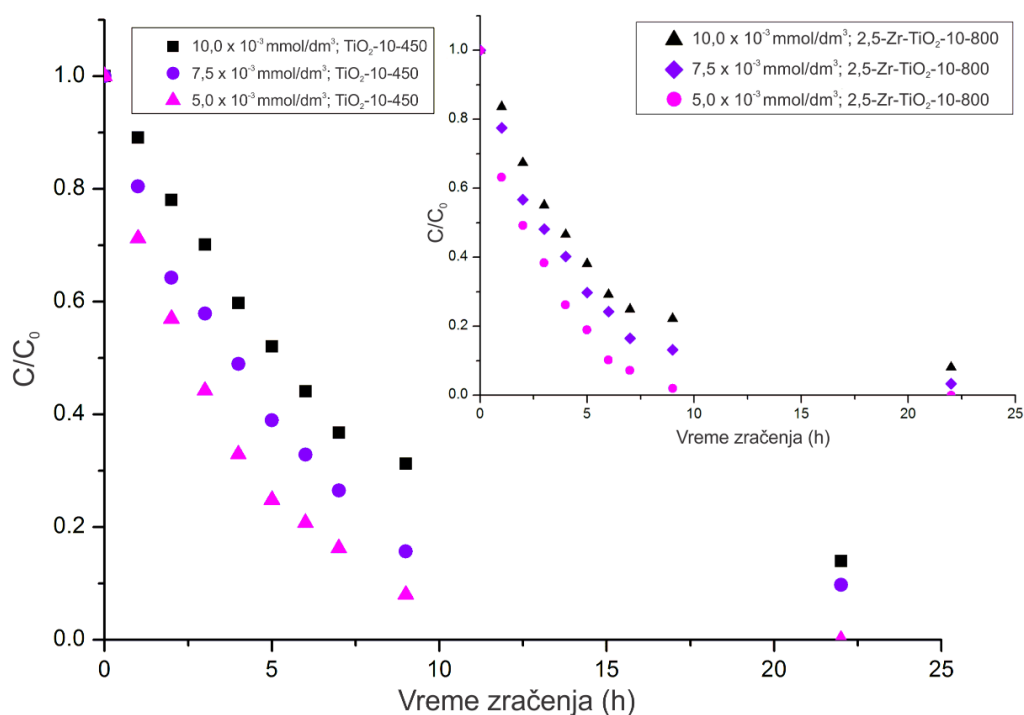
**Slika 4.46.** Uticaj količine/doze katalizatora čistog  $\text{TiO}_2$ -10-600 i dopiranog 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600 na stepen fotodegradacije kristal violet boje (eksperimentalni uslovi:  $C_0=0,01$  mmol/dm<sup>3</sup>,  $\lambda=366$  nm, pH=6,7 do 7,0) [56]

Posmatranjem Slike 4.46. na kojoj je prikazan uticaj količine/doze katalizatora na stepen fotokatalitičke razgradnje KV boje, može se uočiti da se koncentracije odabrane boje efikasnije

manjuju sa povećanjem količine katalizatora prilikom primene čistog i/ili dopiranog katalizatora. Veća količina katalizatora (bilo da je u pitanju nedopirani ili dopirani  $\text{TiO}_2$ ) obezbeđuje postojanje većeg broja katalitički aktivnih centara, kao i veći broj adsorbovanih fotona, što rezultuje u poboljšanoj fotokatalitičkoj efikasnosti/aktivnosti [56], na isti način kao kod prethodno diskutovanih rezultata dobijenih za čist katalizator na bazi  $\text{TiO}_2$ , kalcinisan na  $450\text{ }^\circ\text{C}$  i dopirani katalizator sa masenim udelom od 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$  dopanta (Slika 4.45.).

#### 4.5.2. Uticaj inicijalne koncentracije boje na fotokatalitički proces

Uticaj inicijalne koncentracije odabranih boja (KV Slike 4.47. i 4.48.; MP Slika 4.49.) ispitan je u opsegu inicijalnih/početnih koncentracija od  $0,005$  do  $0,010\text{ mmol/dm}^3$  uz korišćenje konstantne količine katalizatora od  $0,045 \pm 0,005\text{ g}$ , pri pH vrednosti od 6,7 do 7,1 u konstantnim vremenskim intervalima.

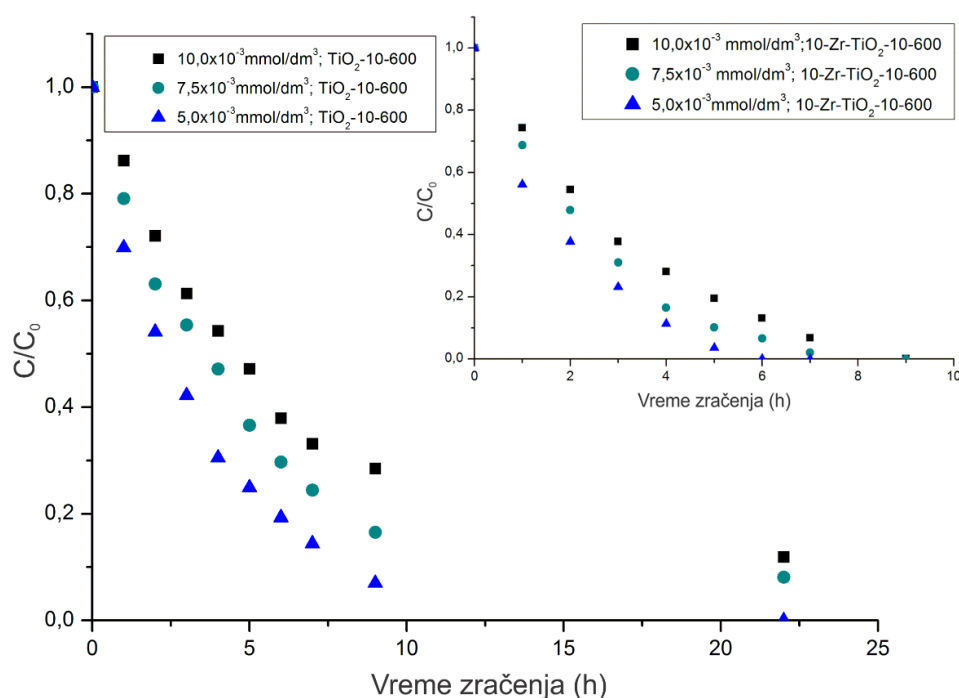


**Slika 4.47.** Uticaj inicijalne koncentracije KV boje na stepen fotodegradacije boje korišćenjem čistog a)  $\text{TiO}_2\text{-10-450}$  i dopiranog b)  $2,5\text{-Zr-TiO}_2\text{-10-800}$  katalizatora (eksperimentalni uslovi:  $m=0,045 \pm 0,005\text{ g}$ ,  $\lambda=366\text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6,7\text{-}7,0$ ) [123]

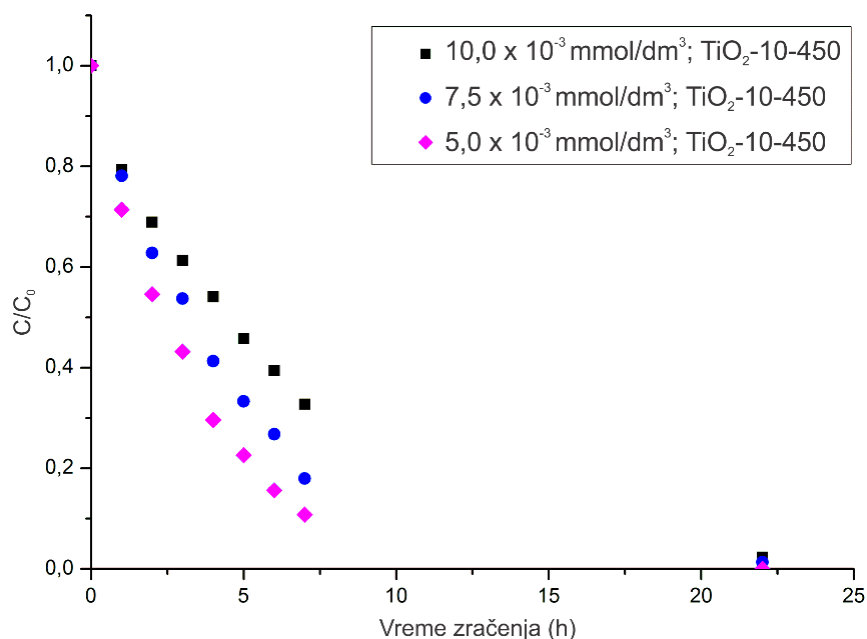
Posmatranjem Slika 4.47., 4.48. i 4.49. može se primetiti da se efikasnost katalizatora/nivo dekompozicije boje povećava sa smanjenjem inicijalne koncentracije testiranih rastvora boje od  $10 \cdot 10^{-3}$  do  $5 \cdot 10^{-3}$  (KV i/ili MP) bilo da je primenjen nedopirani ili dopirani katalizator na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha. Kada je inicijalna koncentracija model polutanta bila dovoljno niska (najniža inicijalna koncentracija boja KV i MP,  $0,005 \text{ mmol/dm}^3$ ), došlo je do potpune razgradnje boje nakon približno 16 sati trajanja fotokatalitičke reakcije pri (relativno) blagim uslovima UV zračenja i uz primenu nedopiranih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -10-450 i  $\text{TiO}_2$ -10-600); stepen razgradnje/konverzije organske KV boje je veći kada je primenjen dopirani 2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800 katalizator (Slika 4.47.).

Kada je u fotokatalitičkom procesu korišćen dopirani katalizator sa masenim udelom od 10 mas. % dopanta  $\text{ZrO}_2$  (10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600, Slika 4.48.), kristal violet boja je degradirana/transformisana tokom (naj)kraćeg vremena fotokatalitičke degradacije [56].

U svim ispitivanim reakcijama rezultati su pokazali da sa povećanjem početne koncentracije polutanta dolazi do smanjenja brzine fotokatalitičke reakcije/procesa.



**Slika 4.48.** Uticaj inicijalne koncentracije KV boje na stepen fotodegradacije boje korišćenjem čistog  $\text{TiO}_2$ -10-600 i dopiranog 10-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-600 katalizatora (eksperimentalni uslovi:  $m=0,045 \pm 0,005 \text{ g}$ ,  $\lambda=366 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6,7-7,0$ ) [56]



**Slika 4.49.** Uticaj inicijalne koncentracije boje na stepen fotodegradacije metilen plavo boje korišćenjem čistog TiO<sub>2</sub>-10-450 (eksperimentalni uslovi:  $m=0,045 \pm 0,005$  g,  $\lambda=366$  nm, pH=6,8-7,1) [124]

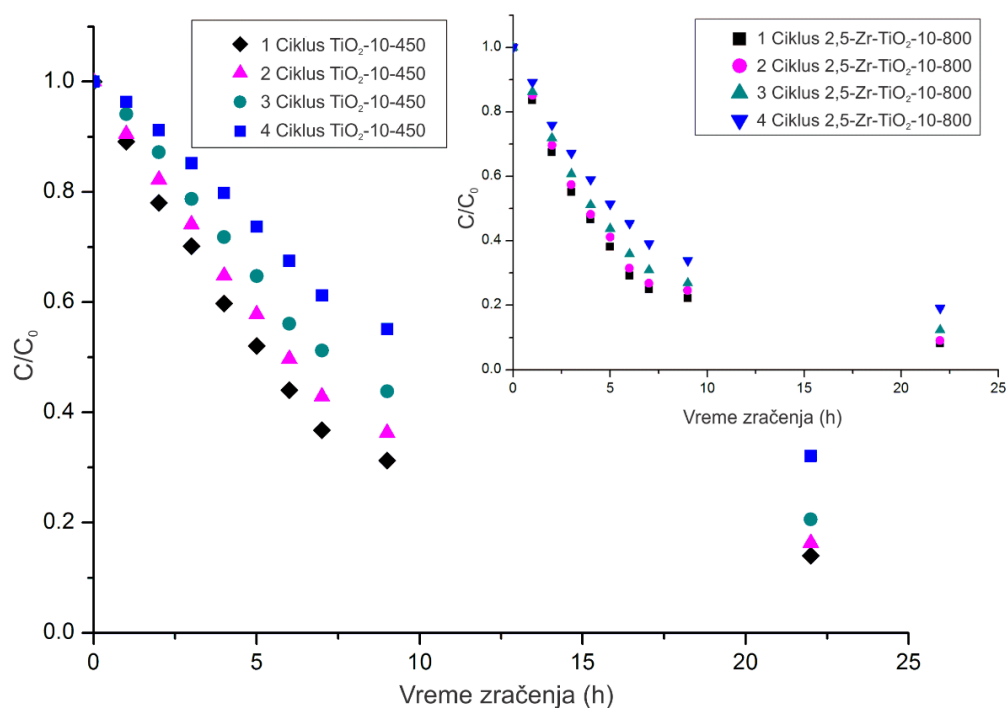
Može se pretpostaviti da kada je inicijalna koncentracija odabranih boja niža, optička gustina MP ili KV test rastvora je (takođe) niža i tada UV svetlost može lakše dospeti/dopreti do površine katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> čime se ostvaruje veća efikasnost dejstva fotona. Suprotno tome, sa povećanjem inicijalne koncentracije boje, penetracija UV svetlosti kroz MP ili KV test-rastvor do površine katalizatora je otežana usled veće optičke gustine, što rezultuje nižim stepenom fotokatalitičke degradacije polutanta-boje. Pored toga, usled prisustva veće količine polutanta, interakcija i geneza hidroksil radikala je nešto redukovana/inhibirana, jer se na površini katalizatora adsorbuje veća količina polutanta (boje), te su aktivni centri površine katalizatora prekriveni molekulima boje [56, 123, 158, 159].

Osim navedenog, isti broj katalitički aktivnih centara na katalizatoru će biti efikasnije uključen u proces/iskorišćen kada je prisutan manji broj molekula organske boje u rastvoru, nego veći.



### 4.5.3. Ponovna upotreba katalizatora/reakcioni ciklusi

Sa ciljem testiranja fotokatalitičke efikasnosti katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  (nedopiranog i dopiranog) u uslovima produženog rada (dužeg radnog ciklusa-procesa), ispitivana je reakcija degradacije/dekolorizacije boje KV u (ponovljenim) ciklusima bez dodatnog (pred)tretmanskog čišćenja katalizatora nakon upotrebe (između ispitivanih ciklusa).



**Slika 4.50.** Ponovna upotreba nedopiranog  $\text{TiO}_2-10-450$  i dopiranog  $2,5\text{-Zr-TiO}_2-10-800$  (unutar slike) katalizatora u reakciji fotokatalitičke degradacije kristal violet boje (eksperimentalni uslovi:  $C_0=0,01 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $m=0,045 \pm 0,005 \text{ g}$ ,  $\lambda=366 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=6,7-7,0$ ) [123]

Relevantne krive KV degradacije/dekompozicije prikazane su na Slici 4.50. Ukoliko se uporede prvi i treći ciklus može se primetiti da nije došlo do značajnog smanjenja fotokatalitičke efikasnosti nedopiranog  $\text{TiO}_2$  u uslovima ponovnog korišćenja. Ovaj fenomen posebno dolazi do izražaja prilikom primene dopiranog  $2,5\text{-Zr-TiO}_2-10-800$  katalizatora (Slika 4.50. unutar slike) što ide u prilog tome da se dopirani  $2,5\text{-Zr-TiO}_2-10-800$  katalizator može koristiti kao obećavajući katalizator koji je ekonomski isplativ i povoljan po životnu sredinu [123]. Pretpostavlja se da u

uslovima produženog rada katalizatora (do tri radna ciklusa) ne dolazi do većeg zasićenja katalitički aktivnih centara molekulima boje, što rezultuje u (povoljnoj) mogućnosti ponovnog korišćenja katalizatora. Pored toga, smatra se da struktura/fizičko-hemijska svojstva sintetisanih prah katalizatora nedopiranog i dopiranog, nisu podlegla bitnijim/većim promenama tokom dužeg radnog procesa/ciklusa u ispitivanim fotokatalitičkim reakcijama.

U svim izvedenim fotokatalitičkim reakcijama pH vrednost rastvora ispitivanih boja (MP i KV) bila je između 6,7 i 7,1. Imajući u vidu činjenicu da je  $\text{TiO}_2$  amfoteran i da je vrednost nultog naelektrisanja 5,9 [160], može se pretpostaviti da elektrostatičko privlačenje između pozitivno naelektrisane katjonske (KV i/ili MP) boje i negativno naelektrisane površine katalizatora pri navedenim eksperimentalnim uslovima predstavlja pokretačku silu za nesmetano odvijanje procesa adsorpcije organske boje, što olakšava/pomaže nastupajući fotokatalitički proces [56, 123].

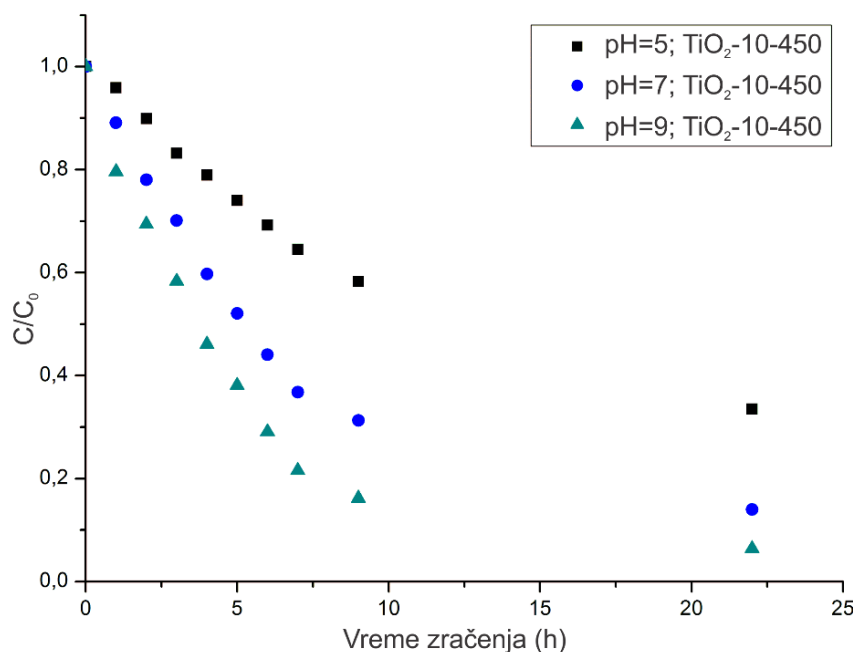
#### **4.5.4. Uticaj pH vrednosti rastvora boje**

Na Slici 4.51. prikazan je uticaj pH vrednosti sredine na fotokatalitičku degradaciju kristal violet boje uz korišćenje katalizatora na bazi nedopiranog  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -10-450).

Poznato je da je  $\text{TiO}_2$  amfoteran u vodenim rastvorima, tako da električne osobine površine titan(IV)-oksida u velikoj meri zavise od pH vrednosti sredine.

Uticaj pH vrednosti rastvora boje na fotokatalitičku efikasnost ispitivan je podešavanjem pomoću  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  rastvora NaOH i/ili HCl u opsegu pH vrednosti od 5 do 9. Sa porastom pH vrednosti rastvora usled prisustva većeg broja hidroksilnih jona ( $\text{OH}^-$ ) može doći do generisanja većeg broja slobodnih hidroksilnih radikala ( $\cdot\text{OH}$ ), reakcijom fotooksidacije  $\text{OH}^-$  jona formiranim elektronskim šupljinama na površini katalizatora ( $\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$ ). Formirani  $\cdot\text{OH}$  radikali su oksidacione vrste koje su odgovorne za degradaciju odabranih boja u model vodenom rastvoru.

Imajući u vidu da na ovaj način površina  $\text{TiO}_2$  postaje negativnija, dolazi i do povećanja elektrostatičkog privlačenja/interakcije između katjonske boje (KV ili MP) i negativno naelektrisane površine katalizatora. Kao posledica toga, najveća fotokatalitička efikasnost postignuta je u baznoj sredini (pH=9). Sa smanjenjem pH vrednosti sredine, dolazi do mogućeg protonovanja funkcionalnih (npr.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}^-$ ) grupa, smanjenja adsorpcije boja na površini katalizatora što ima za posledicu smanjenje stepena fotodegradacije.

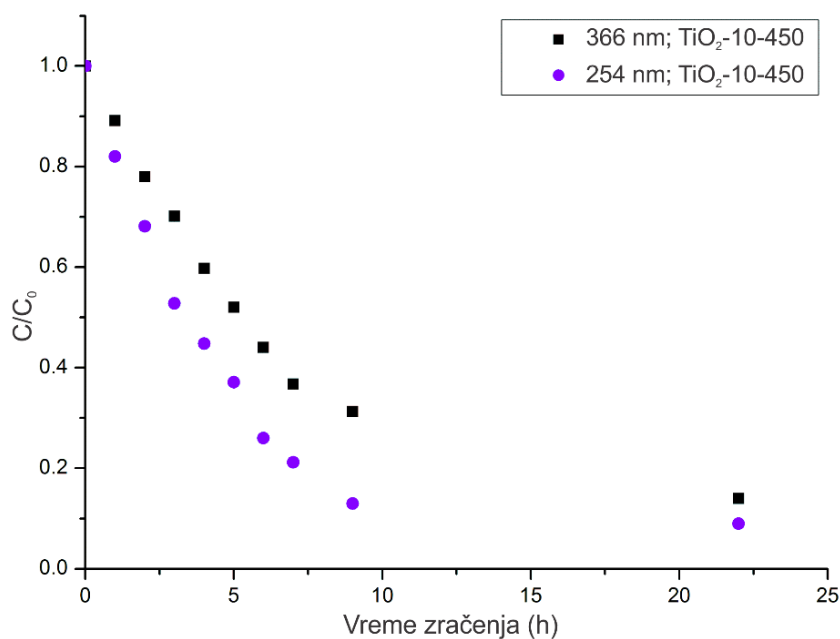


**Slika 4.51.** Uticaj pH vrednosti rastvora na fotokatalitičku degradaciju kristal violet boje pod uticajem TiO<sub>2</sub>-10-450 katalizatora (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, m=0,045 ± 0,005 g, λ=366 nm)

#### 4.5.5. Uticaj primenjene talasne dužine zračenja

Na Slici 4.52. prikazan je uticaj talasne dužine zračenja na fotokatalitičku degradaciju kristal violet boje uz korišćenje katalizatora TiO<sub>2</sub>-10-450.

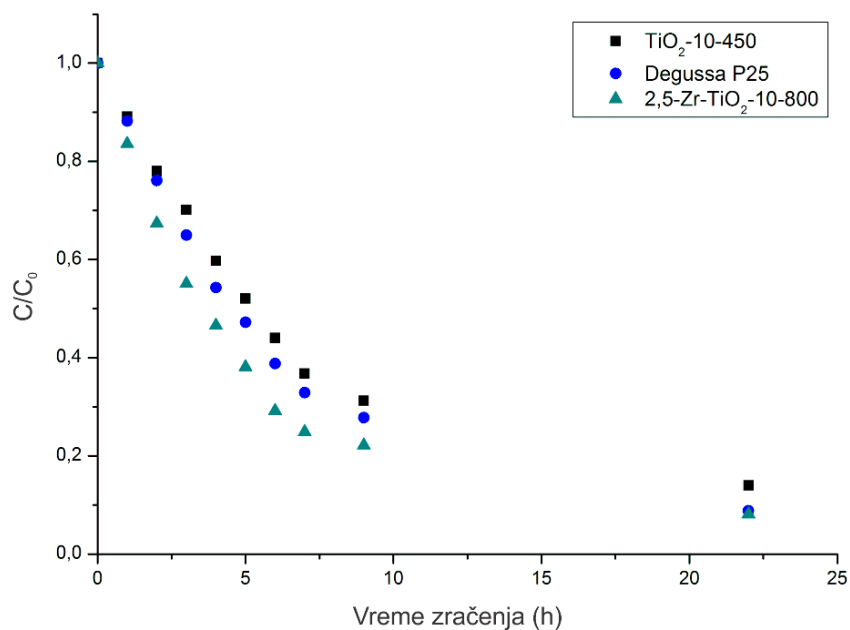
Na osnovu dobijenih i prikazanih rezultata može se primetiti da primena UV zračenja manje talasne dužine, tj. veće energije elektromagnetnog zračenja vodi povećanju i stepena fotodegradacije i/ili stepena obezbojavanja test rastvora kristal violet. Primećeno ponašanje se može objasniti time da se sa povećanjem energije zračenja, povećava efekat fotona i dolazi do generisanja veće količine hidroksil radikala koji učestvuju u fotokatalitičkoj degradaciji posmatrane boje. Imajući u vidu da je za aktivaciju katalizatora neophodna primena UV zračenja, intenzitet i/ili talasna dužina primenjenog zračenja spadaju u fundamentalne parametre fotokatalitičkih procesa.



**Slika 4.52.** Uticaj primenjene talasne dužine zračenja na fotokatalitičku degradaciju kristal violet boje pod uticajem TiO<sub>2</sub>-10-450 katalizatora, (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, m=0,045 ± 0,005 g, pH=6,7-7,0)

#### **4.5.6. Fotokatalitička degradacija KV boje korišćenjem komercijalno dobijenog TiO<sub>2</sub> Degussa P25 i TiO<sub>2</sub> sintetisanog u laboratoriji**

Na Slici 4.53. prikazana je fotokatalitička degradacija kristal violet boje korišćenjem komercijalno dobijenog/kupljenog katalizatora TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) i katalizatora sintetisanih u laboratorijskim uslovima, TiO<sub>2</sub>-450-10 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti/efikasnosti izvršeno je pri identičnim eksperimentalnim uslovima za sva tri posmatrana katalizatora.



**Slika 4.53.** Poređenje stepena fotokatalitičke degradacije kristal violet boje korišćenjem katalizatora TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub>-450-10 i 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, m=0,045 ± 0,005 g, λ=366 nm, pH=6,7-7,0)

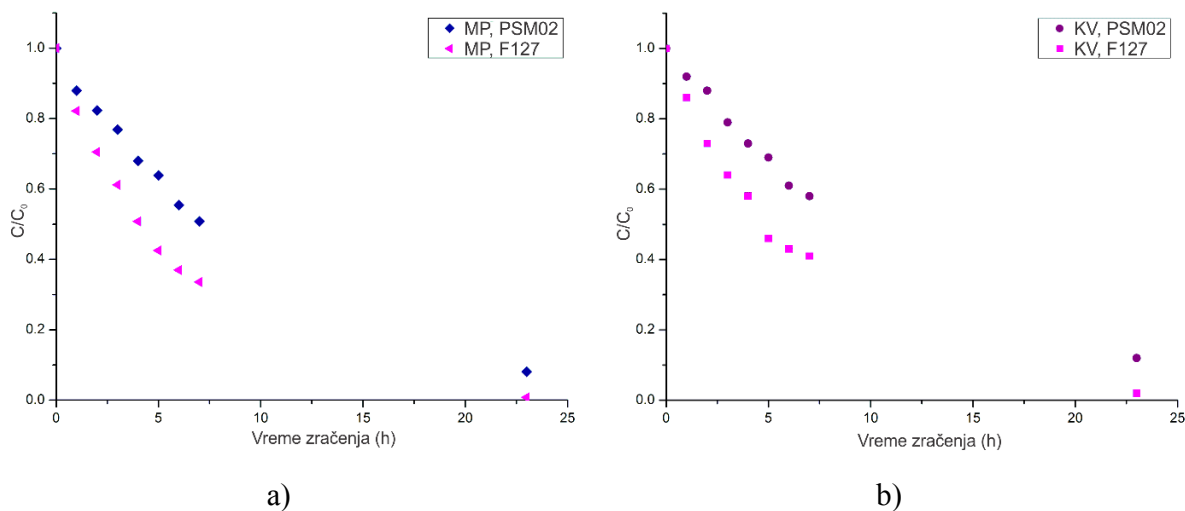
Na osnovu prikazanih rezultata, može se primetiti da je katalizator TiO<sub>2</sub>-450-10 sintetisan u laboratorijskim uslovima pokazao nešto manju, ali uporedivu fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalno dobijenim TiO<sub>2</sub> Degussa P25 katalizatorom. Dopirani katalizator u koji je inkorporiran dopant u masenom udelu od 2,5 mas. % ZrO<sub>2</sub> (2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800) pokazao je veću efikasnost u posmatranoj reakciji u poređenju sa komercijalno dobijenim katalizatorom titan(IV)-oksida (Degussa P25). Ovaj efekat, može se objasniti činjenicom da se sintetisani modifikovani/dopirani katalizator karakteriše povoljnim teksturalnim karakteristikama, bimodalnom/multimodalnom distribucijom veličine pora, dovoljno velikom zapreminom pora koja može obezbediti transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara; pored toga, katalizator 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-10-800 se karakteriše visokom ukupnom kiselošću površine kao i dobrom kristalčnošću, te prisustvom smeše kristalnih faza TiO<sub>2</sub> što, takođe, može pozitivno uticati na (foto)katalitičku efikasnost.

## 4.6. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova

### 4.6.1. Uticaj primenjenog polimera na fotokatalitičku efikasnost

Poznato je da specifična površina ima značajan uticaj na fotokatalitičku efikasnost TiO<sub>2</sub> katalizatora [161, 162]. Sa ciljem kvantifikacije ovog efekta, ispitivana je fotokatalitička degradacija dve organske boje (MP i KV), pri identičnim eksperimentalnim uslovima, korišćenjem mezoporoznih TiO<sub>2</sub> filmova iste debljine, sintetisanih korišćenjem dva različita polimera kao tzv. templejta (F127 i PSM02), sa različitim specifičnim površinama (95,7 i 23,4 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>, respektivno). Stepennivo fotokatalitičke razgradnje MP i KV prikazan je na Slici 4.54. a) i b) respektivno.

Na osnovu dobijenih rezultata, može se primetiti da je ostvaren veći stepen fotokatalitičke degradacije/konverzije, obeju odabranih boja, kada je primenjen mezoporozni TiO<sub>2</sub> film sa većom specifičnom površinom kao katalizator (sa polimernom matricom F127) [77].



**Slika 4.54.** Stepennivo degradacije boja MP a) i KV b) upotrebom mezoporoznih katalizatora TiO<sub>2</sub> na bazi tankih filmova kao fotokatalizatora sa različitim specifičnim površinama (95,7 i 23,4 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>) (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, λ=366 nm, pH(MP)=6,8-7,1; pH(KV)= pH=6,7-7,0)

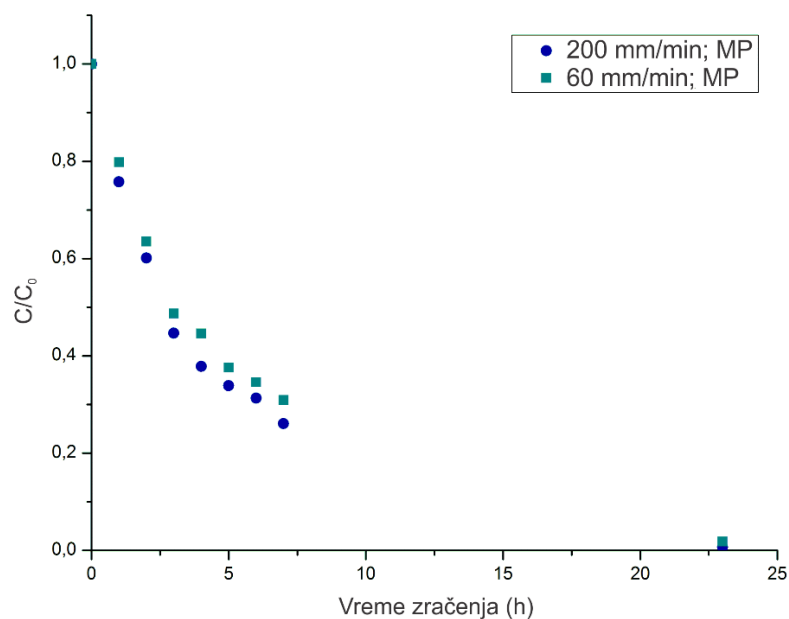
[77]

Primećeno ponašanje se može objasniti činjenicom da materijali sa razvijenijom/većom specifičnom površinom ispoljavaju veću fotokatalitičku aktivnost usled bolje adsorpcije molekula polutanata (molekula boje) na površini i efikasnije difuzije do katalitički aktivnih centara, te bolje interakcije sa katalitički aktivnim centrima katalizatora. Pored toga, materijal sintetisan sa polimerom F127 se karakteriše naprednijim morfološkim svojstvima (površina supstrata je u potpunosti prekrivena, bez neželjenih pukotina, film  $\text{TiO}_2$  sa polimerom F127 se karakteriše visokom poroznošću, sa visoko uređenim i organizovanim poroznim sistemom, te dobrom međupovezanošću pora), dok se film katalizatora dobijen korišćenjem PSM02 kao polimernom matricom karakteriše lošijim morfološkim svojstvima.

#### ***4.6.2. Uticaj debljine filma/brzine dip-coating procesa na fotokatalitičku efikasnost procesa***

Na Slici 4.55. prikazana je zavisnost stepena/nivoa (foto)degradacije boje MP od debljine filma katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  sa polimerom Pluronic F127, koji je nanet na odgovarajuću podlogu (supstrat). Različite debljine filmova, postignute su korišćenjem različitih brzina dip-coating procesa (uranjanja/izranjanja supstrata), što je detaljnije opisano u eksperimentalnom delu disertacije.

Ispitivanje uticaja debljine filma na fotokatalitičku efikasnost pokazalo je da je fotokatalitički proces bio efikasniji kada je primenjen tri puta deblji  $\text{TiO}_2$  film (270 nm  $\text{TiO}_2$  filma koji je dobijen korišćenjem brzine dip-coating procesa 200 mm/min u poređenju sa 90 nm  $\text{TiO}_2$  filma dobijenog primenom brzine dip-coating procesa 60 mm/min). Moguće objašnjenje ovog fenomena, kao i kod tumačenja uticaja količine katalizatora u obliku praha, je da veća debljina filma obezbeđuje veću količinu katalizatora, a time i postojanje većeg broja katalitički aktivnih centara, čime se postiže adsorpcija većeg broja fotona UV svetlosti što dalje povećava broj reaktivnih radikala  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^{\cdot-}$  koji učestvuju u fotokatalitičkom procesu i na taj način doprinose povećanju efikasnosti celokupnog fotokatalitičkog procesa razgradnje/konverzije organohemijskih jedinjenja/polutanata.



**Slika 4.55.** Zavisnost koncentracije MP od vremena izlaganja UV zračenju prilikom korišćenja mezoporoznih TiO<sub>2</sub>-F127-400 filmova sa različitim brzinom dip-coating procesa, 200 i 60 mm/min (eksperimentalni uslovi: C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, λ=366 nm, pH=6,8-7,1)

Prilikom korišćenja katalizatora u obliku tankog filma izbegnut je nedostatak koji se može javiti kod katalizatora u obliku praha da veća količina katalizatora može negativno uticati usled pojave agregata ili замуćenja rastvora što bi dovelo do smanjenja prodora/penetracije UV zračenja.

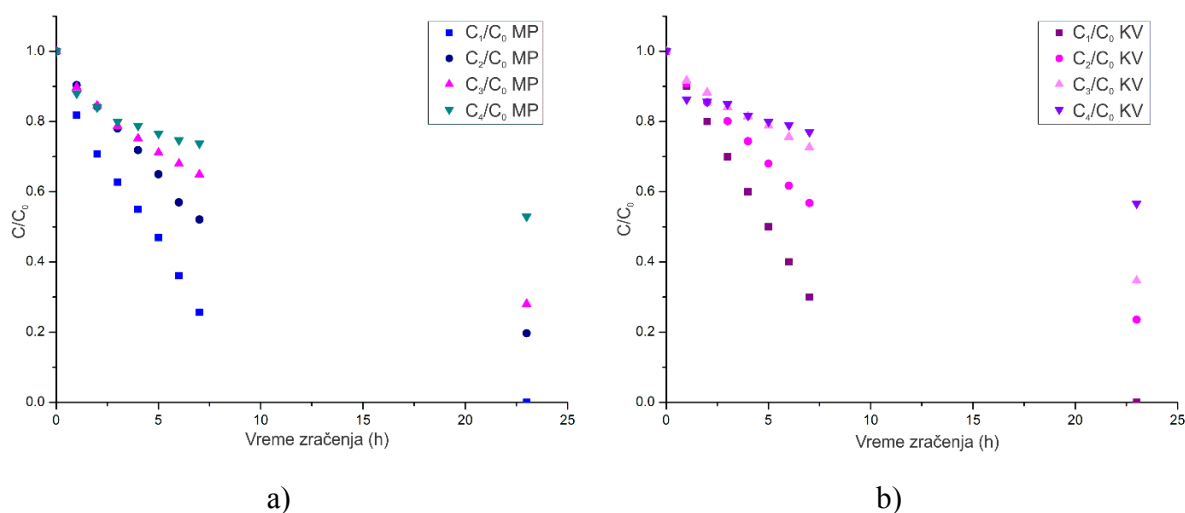
#### 4.6.3. Uticaj inicijalne koncentracije boje

Fotokatalitička degradacija MP i KV boja korišćenjem mezoporoznih TiO<sub>2</sub> filmova ispitivana je u zavisnosti od inicijalne koncentracije organskih boja u opsegu od 0,005 do 0,030 mmol/dm<sup>3</sup> (upotrebljena talasna dužina zračenja bila je 366 nm, pH vrednost ispitivanih rastvora bila je između 6,8 i 7,1 za MP i između 6,7 i 7,0 za KV boju). Krive razgradnje različitih inicijalnih koncentracija boja MP i KV pomoću mezoporoznog TiO<sub>2</sub> u obliku filma sa F127 polimerom (specifične površine 95,7 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>) prikazane su na Slikama 4.56. a) i b), respektivno [77].

Najveća fotokatalitička efikasnost dobijena je kada je ispitivana najniža inicijalna koncentracija odabranih boja (MP i KV). Ovakvo ponašanje može se objasniti činjenicom da se sa



povećanjem koncentracije polutanta (boje) smanjuje prodor/penetracija UV svetlosti usled veće optičke gustine rastvora boje, čime se smanjuje efikasnost fotona. Kao posledica toga, smanjuje se broj formiranih  $\cdot\text{OH}$  radikala koji učestvuju u fotokatalitičkim reakcijama i ovo rezultuje u dobijanju nižeg stepena degradacije boje. Kompletna degradacija/dekolorizacija MP i KV boja postignuta je nakon 24 sata samo kada je inicijalna koncentracija boje bila dovoljno niska ( $0,005 \text{ mmol/dm}^3$ ) [77].

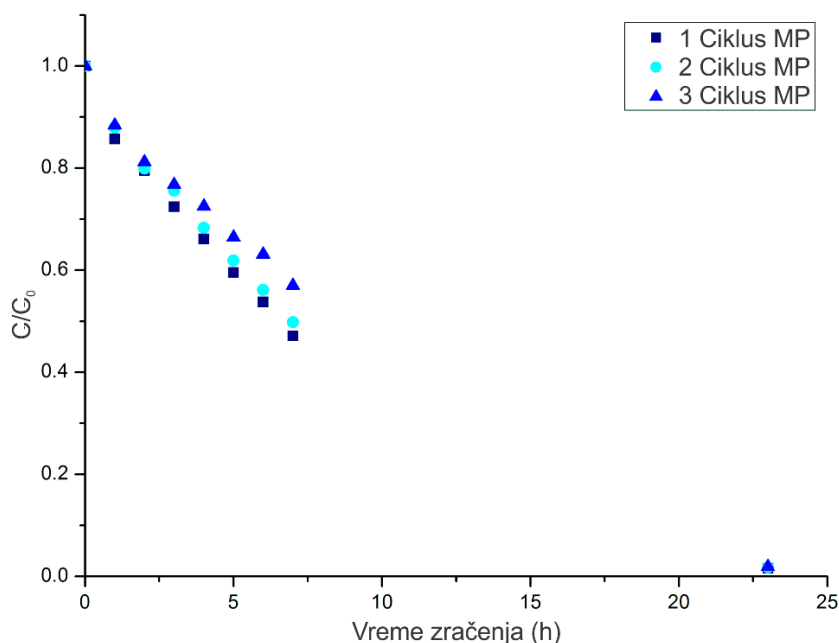


**Slika 4.56.** Stepen/nivo degradacije MP a) i KV b) upotrebom mezoporoznog  $\text{TiO}_2$  u obliku filma kao fotokatalizatora  $\text{TiO}_2\text{-F127-400}$  u funkciji inicijalne koncentracije organskih boja [77]

#### 4.6.4. Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti u ciklusima

Sa ciljem testiranja fotokatalitičke sposobnosti mezoporoznog  $\text{TiO}_2$  u obliku filma u uslovima dužeg radnog veka katalizatora-ponovne upotrebe, degradacija organskih boja je ispitivana u ciklusima koji se ponavljaju bez podvrgavanja katalizatora bilo kakvim tretmanima čišćenja/regeneracije između ciklusa. Degradacione (kinetičke) krive za MP nakon potpune (prethodne) degradacije/konverzije boje u ponovljenim ciklusima prikazane su na Slici 4.57. Kada se porede rezultati prvog i trećeg kinetičkog ciklusa, može se primetiti da fotokatalitička sposobnost  $\text{TiO}_2$  u obliku filma nije značajno smanjena pri uslovima dužeg rada katalizatora, tj. pri ponovnom korišćenju katalizatora, bez prethodnog prečišćavanja i/ili regeneracije (foto)katalizatora [77]. Smatra se da u uslovima dužeg rada katalizatora (do tri radna ciklusa) ne

dolazi do značajnijeg zasićenja katalitički aktivnih centara molekulima reaktanata (boja), intermedijerima i/ili produktima reakcije. Pored toga, tokom fotokatalitičkog procesa verovatno nije došlo do bitnijih promena u strukturi sintetisanih katalizatora.



**Slika 4.57.** Stepen degradacije MP upotrebom mezoporoznog TiO<sub>2</sub> u obliku filma sa specifičnom površinom od 95,7 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> u funkciji ciklusa koji se ponavljaju (C<sub>0</sub>=0,01 mmol/dm<sup>3</sup>, λ=366 nm, pH=6,8-7,1) [77]

Mezoporozni TiO<sub>2</sub> filmovi su nakon fotokatalitičkih eksperimenata odvojeni sa supstrata kako bi se proverila njihova masa. Izmerena masa katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova korišćenih u fotokatalitičkim eksperimentima bila je 30 ± 2 mg [77].

Na osnovu dobijenih i diskutovanih rezultata može se primetiti da brojni faktori mogu uticati na fotokatalitičku efikasnost katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova kao što su vrednost BET specifične površine, debljina katalitičkog filma deponovana na supstratu, tj. količina katalizatora prisutna u reakcionom sistemu, dubina do koje UV zračenje može dopreti, od čega dalje zavisi količina generisanih elektrona i elektronskih šupljina neophodnih za odvijanje fotokatalitičkih procesa na osnovu poluprovodničkih svojstava (foto)katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>.

#### 4.6.5. Ispitivanje kinetike fotokatalitičkih reakcija na katalizatoru na bazi $TiO_2$ u obliku tankog filma

Fotokatalitička degradacija organskih boja može se pratiti Langmir-Hinšelvudovom kinetikom (Langmuir–Hinshelwood kinetics) [121], koja se može opisati sledećom jednačinom:

$$-\frac{dC}{dT} = \frac{k_r \times K \times C_{eq}}{1 + K \times C_{eq}}$$

gde je:  $k_r$  - konstanta brzine,  $K$  - adsorpcioni koeficijent supstance koja se razgrađuje i  $C_{eq}$  - ravnotežna koncentracija. Za veoma niske koncentracije rastvora/polutanata, Langmir-Hinšelvudova jednačina (Langmuir–Hinshelwood) se pojednostavljuje na kinetiku pseudo-prvog reda:

$$-\frac{dC}{dt} = k \times C$$

gde je:  $k$  - konstanta pseudo-prvog reda.

Konstante pseudo-prvog reda određene za različite inicijalne koncentracije MP i KV boja u fotokatalitičkim degradacionim reakcijama na mezoporoznim  $TiO_2$  filmovima različitih specifičnih površina (95,7 i 23,4  $m^2/m^2$ ), ali iste mase (oko 30 mg), sumirane su u Tabeli 4.6. [77]. Na osnovu (kinetičkih) podataka degradacije, mogu se prepoznati neke opšte karakteristike. Prvenstveno, pri istim eksperimentalnim uslovima, fotokatalitička degradacija KV je sporija u poređenju sa degradacijom MP. Zatim, kao što se i očekivalo, degradacija obeju boja je brža kada se primeni fotokatalizator sa većom specifičnom površinom. Kao treće, relativno smanjenje (konstante) brzine reakcije sa povećanjem inicijalne koncentracije obeju organskih boja je veće/izraženije za katalizator sa manjom specifičnom površinom. Ovaj efekat, lako se može razumeti ako se ima u vidu da je kod  $TiO_2$  katalizatora sa manjom specifičnom površinom verovatno veći stepen zasićenja površinski aktivnih centara prisutnim organskim bojama [77].

Potrebno je naglasiti da su svi eksperimenti izvođeni u opsegu pH vrednosti 6,7 do 7,0. Poznato je da je  $TiO_2$  amfoteran i da je tačka nultog naelektrisanja na  $P_{ZC}$  5,9 [160]. Pri ovakvim eksperimentalnim uslovima, elektrostatičko privlačenje između pozitivno naelektrisanih organskih

boja i negativno naelektrisane, tj. deprotonovane površine, –OH grupama, predstavlja pokretačku silu za adsorpciju organskih boja, te dalji proces fotokatalitičke razgradnje [77].

**Tabela 4.6.** Konstante pseudo-prvog reda za različite koncentracije MP i KV u fotokatalitičkim reakcijama degradacije na TiO<sub>2</sub> filmovima dobijenim upotrebom dva različita polimera [77].

C <sub>0</sub> (mmol/dm <sup>3</sup> )	k <sub>MP</sub> (h <sup>-1</sup> )		k <sub>KV</sub> (h <sup>-1</sup> )	
	F127	PSM02	F127	PSM02
0,0050	0,154	0,145	0,139	0,122
0,0075	0,112	0,108	0,100	0,086
0,0100	0,079	0,072	0,065	0,058
0,0300	0,027	0,022	0,017	0,016

## 4.7. Ispitivanje antimikrobne aktivnosti sintetisanih materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha i tankog filma

### 4.7.1. Antimikrobna aktivnost materijala na bazi čistog TiO<sub>2</sub> i dopiranog ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> u obliku praha

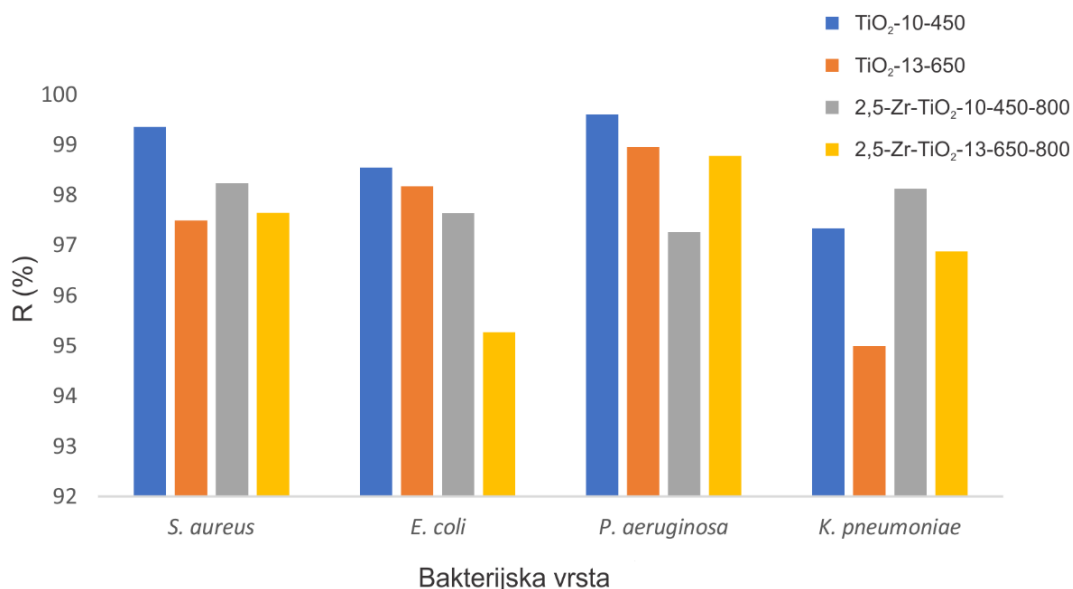
#### 4.7.1.1. Dinamički šejk test (dynamic shake test)

U Tabeli 4.7. prikazani su rezultati ispitivane antimikrobne aktivnosti materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha prema odabranim bakterijskim vrstama/sojevima.

**Tabela 4.7.** Antimikrobna aktivnost materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha prema ispitivanim gram-pozitivnim i gram-negativnim sojevima bakterija

Uzorak	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>K. pneumoniae</i>	
	N/ml	R (%)	N/ml	R (%)	N/ml	R (%)	N/ml	R (%)
Kontrolni uzorak	6,8 x 10 <sup>5</sup>		5,5 x 10 <sup>5</sup>		7,7 x 10 <sup>5</sup>		6,4 x 10 <sup>5</sup>	
TiO <sub>2</sub> -10-450	5,0 x 10 <sup>3</sup>	99,36	1,1 x 10 <sup>4</sup>	98,55	3,0 x 10 <sup>3</sup>	99,61	1,7 x 10 <sup>4</sup>	97,34
TiO <sub>2</sub> -13-650	1,7 x 10 <sup>4</sup>	97,50	1,0 x 10 <sup>4</sup>	98,18	8,0 x 10 <sup>3</sup>	98,96	3,2 x 10 <sup>4</sup>	95,00
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -10-450-800	1,2 x 10 <sup>4</sup>	98,24	1,3 x 10 <sup>4</sup>	97,64	2,1 x 10 <sup>4</sup>	97,27	1,2 x 10 <sup>4</sup>	98,13
2,5-Zr-TiO <sub>2</sub> -13-650-800	1,6 x 10 <sup>4</sup>	97,65	2,6 x 10 <sup>4</sup>	95,27	1,0 x 10 <sup>4</sup>	98,78	2,0 x 10 <sup>4</sup>	96,88

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u Tabeli 4.7., može se primetiti da su svi ispitivani uzorci materijala na bazi TiO<sub>2</sub> pokazali veoma dobro antimikrobno dejstvo prema ispitivanim sojevima bakterijskih vrsta (preko 95% bakterija je ubijeno nakon kontaktiranja sa materijalima). Na Slici 4.58. prikazan je dijagram zavisnosti procenta redukcije ispitivanih bakterijskih vrsta (*S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* i *K. pneumoniae*) prilikom kontaktiranja sa uzorcima sintetisanih materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha.



**Slika 4.58.** Procenat redukcije populacije/broja bakterija u zavisnosti od konkretnih bakterijskih vrsta (*S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* i *K. pneumoniae*) primenom materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha

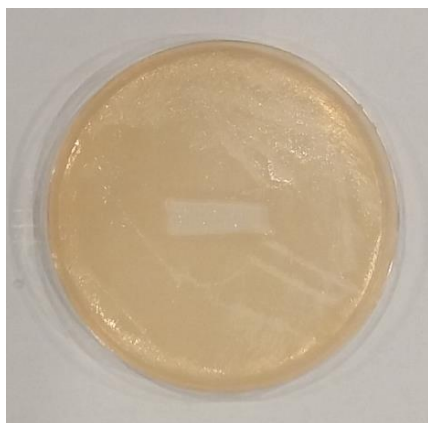
#### 4.7.1.2. Mikrodiluciona metoda

U mikrodilucionoj metodi nisu zabeležene minimalne inhibitorne/baktericidne koncentracije (MIC/MBC) testiranih materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  jer su, zbog ograničene količine uzoraka, početne koncentracije bile suviše niske (5 mg/ml).

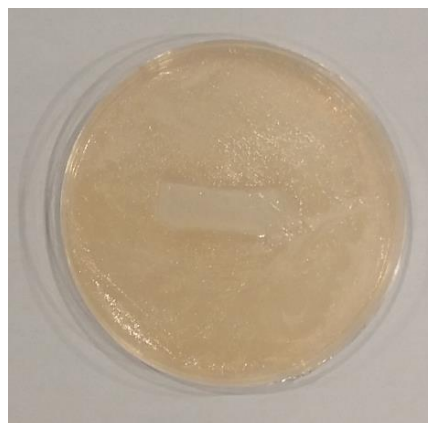
#### 4.7.2. Antimikrobna aktivnost materijala na bazi $\text{TiO}_2$ u obliku tankih filmova

##### 4.7.2.1. Agar-difuziona metoda

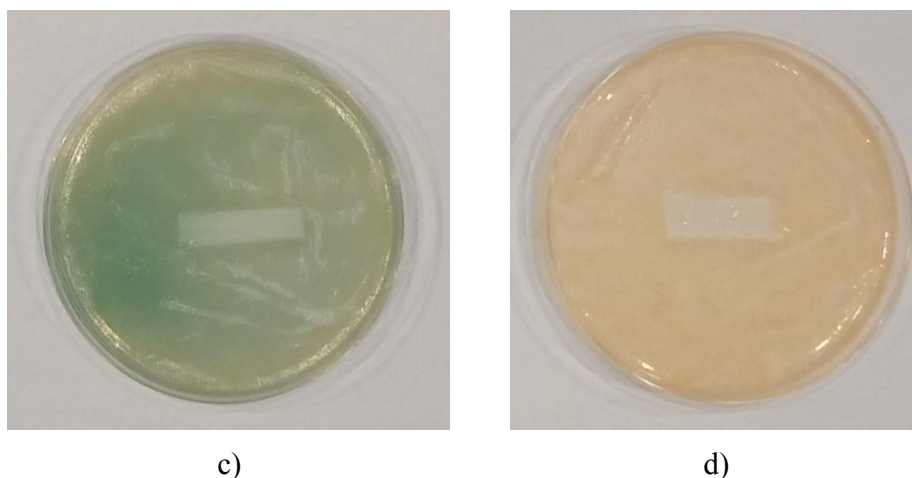
Poznato je da materijal sa filmova ne difunduje u podlogu, međutim, nanošenje materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankih filmova, na inokulisanu čvrstu podlogu, omogućava direktan kontakt sa bakterijskim ćelijama. Na Slici 4.59. su prikazane fotografije petrijevih šolja uslikane nakon inkubacije odgovarajućih bakterijskih vrsta na materijalu/potencijalno aktivnom antimikrobnom materijalu na bazi  $\text{TiO}_2$ -F127 u obliku tankog filma. Slične fotografije dobijene su i prilikom ispitivanja antimikrobne aktivnosti materijala  $\text{TiO}_2$ -PSM02 u obliku tankog filma, te ovde nisu dodatno prikazane. Kao što se može vizuelno registrovati na slikama, nakon inkubacije i uklanjanja filmova, na kontaktnoj površini, nije bilo porasta bakterijskih kolonija na mestu direktnog kontaktiranja materijala sa inokulisanom podlogom, što ukazuje na postojanje njihove velike antimikrobne aktivnosti. Ovaj test je samo kvalitativan i preliminaran. Radi dobijanja kvantitativnih podataka izvršena je i analiza primenom dinamičkog šejk testa.



a)



b)



**Slika 4.59.** Fotografije petrijevih šolja sa bakterijskim sojevima/kolonijama a) *E. Coli*, b) *K. Pneumoniae*, c) *P. Aeruginosa*, d) *S. Aureus* nakon inkubacije uz korišćenje i naknadno uklanjanje materijala TiO<sub>2</sub>-F127-400 u obliku tankog filma

#### 4.7.2.2. Dinamički šejk test

U Tabeli 4.8. prikazani su rezultati ispitivane antimikrobne aktivnosti materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova sintetisanih sa polimerima F127 i PSM02 i kalciniranih na 400 °C.

**Tabela 4.8.** Antimikrobna aktivnost materijala na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankih filmova prema odabranim bakterijskim sojevima

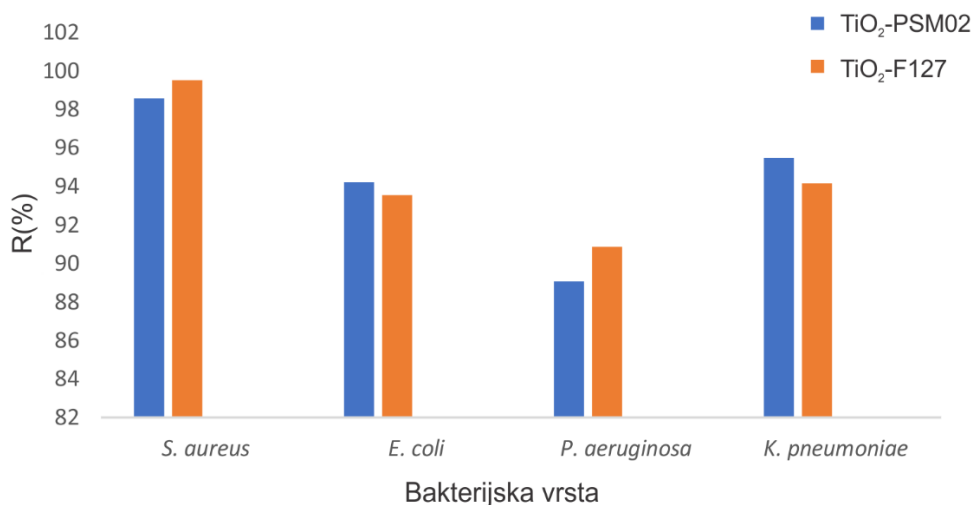
Uzorak	<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>K. pneumoniae</i>	
	N/ml	R (%)	N/ml	R (%)	N/ml	R (%)	N/ml	R (%)
TiO <sub>2</sub> -PSM02 t <sub>0</sub>	7,1 x 10 <sup>5</sup>		6,6 x 10 <sup>5</sup>		4,3 x 10 <sup>5</sup>		8,2 x 10 <sup>5</sup>	
TiO <sub>2</sub> -PSM02 t <sub>1</sub>	7,0 x 10 <sup>3</sup>	98,59	3,8 x 10 <sup>4</sup>	94,24	4,7 x 10 <sup>4</sup>	89,07	3,7 x 10 <sup>4</sup>	95,49
TiO <sub>2</sub> -F127 t <sub>0</sub>	5,8 x 10 <sup>5</sup>		5,9 x 10 <sup>5</sup>		5,7 x 10 <sup>5</sup>		7,2 x 10 <sup>5</sup>	
TiO <sub>2</sub> -F127 t <sub>1</sub>	3,0 x 10 <sup>3</sup>	99,52	4,0 x 10 <sup>4</sup>	93,56	5,2 x 10 <sup>4</sup>	90,88	4,2 x 10 <sup>4</sup>	94,17

t<sub>0</sub> – odmah nakon dodavanja uzorka u bakterijske suspenzije

t<sub>1</sub> – 1h nakon dodavanja uzorka u bakterijske suspenzije

Na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u Tabeli 4.8., može se primetiti da je najveća redukcija brojnosti bakterijskih ćelija pod uticajem testiranih uzoraka materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankih filmova zabeležena prilikom kontaktiranja sa bakterijskim sojem *S.aureus* (~99%), a najmanja prilikom kontaktiranja sa bakterijskim sojem *P. Aeruginosa* (~90%). Oba  $\text{TiO}_2$  materijala u obliku tankog filma (sa polimerima Pluronic F127 i PSM02) pokazala su slične vrednosti redukcije ispitivanih bakterijskih sojeva, tako da nisu primećene veće razlike u antimikrobnoj aktivnosti ispitivanih materijala.

Na Slici 4.60. prikazan je dijagram zavisnosti procenta redukcije ispitivanih bakterijskih vrsta (*S. aureus*, *E coli*, *P. aeruginosa* i *K. pneumoniae*) prilikom kontaktiranja sa uzorcima sintetisanih materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankih filmova dobijenih u prisustvu polimera Pluronic F127 i PSM02, kalcinisanih na 400 °C.



**Slika 4.60.** Procenat redukcije populacije/broja bakterija u zavisnosti od konkretnih bakterijskih vrsta (*S. aureus*, *E coli*, *P. aeruginosa* i *K. pneumoniae*) primenom materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma

Poznato je da materijali na bazi  $\text{TiO}_2$  ispoljavaju antimikrobno dejstvo, što je u saglasnosti sa ovde dobijenim rezultatima. Poznato je fotokatalitički efekat  $\text{TiO}_2$  može dovesti do ubijanja mikroba, inhibirati/redukovati njihov porast i smanjiti njihovu reprodukciju. Postoje brojna istraživanja koja ukazuju na antimikrobno dejstvo titan(IV)-oksida sa UV zračenjem, kao i manji



broj istraživanja antimikrobnog dejstva  $\text{TiO}_2$  bez uticaja UV zračenja. Pretpostavlja se da do uništenja bakterija prilikom fotokatalitičkog dejstva dolazi zbog dekompozicije ćelijske membrane i gubitka njene permeabilnosti. Pored toga, smatra se da kontakt čestica  $\text{TiO}_2$  materijala i bakterija (bez uticaja UV zračenja) može voditi oštećenju spoljašnje membrane i (najverovatnije) liposaharida bakterija.

Materijali koji poseduju antimikrobna svojstva su veoma važni jer doprinose smanjenju širenja zaraze, naročito na mestima od javnog značaja poput bolnica, aerodroma, škola i slično. Imajući u vidu da je  $\text{TiO}_2$  hemijski stabilan, biokompatibilan i netoksičan postoji potencijal korišćenja ovog materijala u stomatološkim i hirurškim materijalima. Pored toga, ova osobina titan(IV)-oksida može biti iskorišćena i u građevini kako za spoljašnju upotrebu, tako i za upotrebu u zatvorenim prostorijama (npr. operacionim salama).

## **5. Zaključak**

Na osnovu rezultata predstavljenih i diskutovanih u ovoj doktorskoj disertaciji, mogu se navesti sledeći zaključci:

- Modifikovana/unapređena sol-gel metoda sinteze katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha predstavlja dobar izbor metode sinteze materijala i obezbeđuje dobijanje katalizatora odgovarajućih/povoljnih teksturalnih, strukturnih i morfoloških karakteristika,
- fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih katalitičkih materijala su u (direktnoj) korelaciji/zavisnosti sa prirodom prekursora, metodom sinteze, kao i parametrima procesiranja (pH vrednosti sredine, izborom alkohola, molarnim odnosom alkoxid/alkohol/voda, dužinom starenja sola) kao i sa primenjenim termijskim tretmanom kalcinacije i/ili (dodatne) aktivacije,
- primena niže pH vrednosti sredine (pH=10) tokom procesa sinteze  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i potom kalcinacija na temperaturi od 450 °C, rezultovala je u dobijanju materijala veće specifične površine, manje vrednosti srednjeg prečnika pora i veće vrednosti zapremine pora u poređenju sa katalizatorom koji je dobijen kada su primenjeni visoko bazni uslovi sredine (pH=13),
- povećavanje temperature kalcinacije sa 450 do 800 °C rezultovalo je u smanjenju specifične površine, porastu srednjeg prečnika pora i smanjenju zapremine pora u seriji katalizatora  $\text{TiO}_2$  u obliku praha sintetisanih pri pH vrednosti 10; pretpostavlja se da navedene promene nastaju kao direktna posledica nepovoljne konsolidacije materijala usled sinterovanja čestica katalizatora koja se dešava pri višim temperaturama kalcinacije; dobijene vrednosti srednjeg prečnika pora, ukazuju na to da se porozni sistem sintetisanih uzoraka  $\text{TiO}_2$  katalizatora u obliku praha može okarakterisati dominantnim prisustvom mezopora,
- serija nedopiranih katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  karakteriše se tipičnim *s*-oblikom tipa IV sorpcione izoterme sa tipom H1 histerezisa kod katalizatora kalcinisanog na najnižoj temperaturi kalcinacije i sintetisanog pri pH 10, (što ukazuje na to da se materijal karakteriše prisustvom mezopora, uglavnom, cilindričnog oblika) i/ili H3 histerezisom kod katalizatora sintetisanog pri pH 13 i kalcinisanog na istoj temperaturi (što ukazuje na prisustvo pora oblika pukotina ili pora uzanog otvora); pomenute razlike u tipu histerezisa/obliku pora se javljaju kao posledica različitih pH vrednosti primenjenih prilikom sinteze katalizatora  $\text{TiO}_2$  u obliku praha,

- sintetisani katalizatori na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha (bilo da je korišćena pH vrednost 10 ili 13 prilikom procesa sinteze) karakterišu se prisustvom mezopora, kao i bimodalnom distribucijom pora po veličini; zapremina/broj mezopora je veći kod katalizatora sintetisanog pri  $\text{pH}=10$ , u poređenju sa katalizatorom sintetisanim pri  $\text{pH} 13$ ,
- rezultati strukturnih karakteristika katalizatora  $\text{TiO}_2$  ukazuju na to da temperaturni tretman kome su uzorci katalizatora bili podvrgnuti ima veliki uticaj na faznu transformaciju anataza u rutil  $\text{TiO}_2$ , kao i na stepen kristaličnosti sintetisanih katalizatora; uzorci  $\text{TiO}_2$  kalcinirani pri temperaturi od  $450\text{ }^\circ\text{C}$  karakterišu se prisustvom isključivo anataz kristalne faze, dok se sa povećanjem temperature kalcinacije (do  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) povećava udeo rutil kristalne faze; porast temperature kalcinacije praćen je povećanjem veličine kristalita, kako anataz tako i rutil kristalne faze  $\text{TiO}_2$ , kao i povećanjem zapreminskog udela rutil kristalne faze; pored toga, XRD pikovi pojedinačnih kristalnih faza postaju oštiri i intenzivniji što implicira porast kristaličnosti sintetisanih katalizatora,
- sinteza katalizatora pri visoko baznim uslovima sredine ( $\text{pH}=13$ ) i kalcinacija na temperaturi od  $450\text{ }^\circ\text{C}$  rezultovala je u dobijanju katalitičkog materijala sa manjim stepenom kristaličnosti i lošijom rezolucijom XRD pikova; pored toga, porast pH vrednosti sa 10 na 13 pri sintezi  $\text{TiO}_2$  praćen je smanjenjem veličine kristalita anataza kod uzoraka kalciniranih pri temperaturi  $450$  i  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ; može se primetiti neznatno/nešto manji stepen kristaličnosti uzoraka  $\text{TiO}_2$  sintetisanih pri visoko baznim uslovima sredine ( $\text{pH} = 13$ ), što može uticati na fotokatalitičke performanse i efikasnost u testiranim reakcijama,
- pored anataz i rutil kristalnih faza  $\text{TiO}_2$ , procenjuje se da je prisutna i brucit kristalna faza kod katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  kalciniranih pri  $550$  i  $650\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{pH}=10$  i/ili  $13$ ) sa malim udelom (do oko  $10\%$ ) koja verovatno može povoljno uticati na fotokatalitičku efikasnost,
- morfološke karakteristike katalizatora sintetisanog pri pH vrednosti 10 i kalciniranog na temperaturi od  $450\text{ }^\circ\text{C}$  odnose se na tipičnu (gotovo idealnu) sferičnu morfologiju reljefa površine sa (relativno) ujednačenom/uniformnom površinom koja se sastoji uglavnom od primarnih čestica veličine na nano-skali (do oko  $50\text{ nm}$ ) i visoku poroznost (prisutne su interkristaljne pore); sa porastom temperature kalcinacije na  $550$  i  $650\text{ }^\circ\text{C}$  dolazi do porasta primarnih čestica i formiranja sekundarnih čestica većeg dijametara; uočava se specifična poroznost materijala (prisustvo interkristalnih i interaglomeratnih pora),

- porast temperature kalcinacije na 800 °C rezultovao je u dobijanju materijala poroznosti okarakterisane interkristalitim i interaglomeratnim porama, dijametra čestica nešto krupnijih u poređenju sa veličinom čestica katalizatora sintetisanih pri istoj pH vrednosti (pH=10), a kalciniranih na nižim temperaturama, što može biti posledica (nepoželjnog) sinterovanja čestica koje se dešava na visokim temperaturama termijskog tretmana,
- kod uzoraka sintetisanih pri visoko baznim uslovima (pH=13) uočavaju se slične promene u morfološkim svojstvima katalizatora sa porastom temperature kalcinacije; uzorci sintetisani pri pH vrednosti 13 se karakterišu nešto lošijom morfologijom reljefa površine, došlo je do primetnije aglomeracije čestica sa porastom temperature, prilikom čega su formirane znatno veće sekundarne čestice, sferičnog i/ili nepravilnog oblika; može se primetiti da sa porastom pH vrednosti od 10 do 13 pri sintezi TiO<sub>2</sub>, čestice podležu većem stepenu aglomeracije i formiranju većih čestica tako da je morfologija serije uzoraka sintetisanih pri pH vrednosti 13 primetno lošija u poređenju sa katalizatorima sintetisanim pri nižoj pH vrednosti; kod uzorka kalciniranog pri 650 °C, pored primarnih čestica, javljaju se sekundarne čestice koje prevazilaze dimenzije nano-skale,
- može se zaključiti da uslovi sinteze (foto)katalitičkog materijala, primenjena pH vrednost i temperaturni tretman kome su uzorci izloženi, bitno/krucijalno utiču na morfološke karakteristike sintetisanih TiO<sub>2</sub> katalizatora,
- dobijeni rezultati kiselobaznih svojstava površine sintetisanih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> ukazuju na prisustvo Bronstedovih i Luisovih katalitički aktivnih centara verovatno bitnih za odigravanje fotokatalitičkih procesa; pored toga, prisutna je i traka koja potiče od istežućih vibracija hidroksilnih grupa koje se nalaze na površini titan(IV)-oksida i molekularno vezane vode, kao i traka karakteristična za hidrataciju piridina na hidratisanom anataz kristalnoj fazi TiO<sub>2</sub>, koje doprinose ukupnoj kiselosti sintetisanih katalizatora;
- katalizator sintetisan pri pH vrednosti 10 i kalcinisan pri 450 °C se karakteriše većom ukupnom kiselošću površine u poređenju sa katalizatorima sintetisanim pri istoj pH vrednosti i kalciniranim pri višim temperaturama kalcinacije, što dalje utiče na (povoljniju) fotokatalitičku efikasnost ovog katalizatora, zajedno sa drugim fizičko-hemijskim karakteristikama,
- na osnovu dobijenih rezultata prilikom ispitivanja termijskih svojstava katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> primećuje se prisustvo pika endotermnog efekta na oko 100-120 °C, kod posmatranih

katalitičkih uzoraka koji se pripisuje uklanjanju fizisorbovane vode, te isparavanju organskih rastvarača i/ili organskih intermedijernih jedinjenja; tom prilikom došlo je do gubitka mase od 2 do 5% koji se registruje na TG krivama,

- uzorak sintetisan pri visoko baznim uslovima sredine i kalcinisan pri 450 °C, karakteriše se postojanjem pika egzotermnog efekta na temperaturi oko 550 °C koji nastaje zbog izdvajanja konstitucione vode jer je (verovatno) zaostao hidroksid, koji se uočava na DTA krivoj, kao i postojanjem tzv. „ramena“ što se može pripisati heterogenosti površine katalizatora,
- proces dopiranja (čistih) sintetisanih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub> dopantom) ima značajan uticaj na fizičko-hemijske karakteristike tako modifikovanih katalizatora; različiti maseni udeli dopanta, kao i različite temperature kalcinacije nakon dopiranja direktno utiču na rezultujuća fizičko-hemijska svojstva sintetisanih katalizatora/materijala,
- nakon dopiranja sa ZrO<sub>2</sub> u masenom udelu od 2,5 mas. % i kalcinacije na (relativno) visokoj temperaturi (800 °C), dobijeni katalizator se karakteriše značajnim smanjenjem specifične površine i zapremine pora u poređenju sa vrednostima dobijenim za nedopiran katalizator na bazi TiO<sub>2</sub>; sa druge strane, ugrađivanje cirkonijum(IV)-oksida u kristalnu rešetku TiO<sub>2</sub>, rezultuje u povećanju srednjeg prečnika pora,
- povećanje masenog udela dopanta na 5 i 10 mas. % dopanta ZrO<sub>2</sub>, tj. inkorporiranje veće količine dopanta, rezultuje u povećanju specifične površine materijala, smanjenju srednjeg prečnika pora i povećanju zapremine pora; ovi rezultati ukazuju na to da veća količina dopanta ZrO<sub>2</sub> sprečava nepoželjan porast čestica TiO<sub>2</sub> i na taj način vodi formiranju brojnijih nanočestica TiO<sub>2</sub>,
- veće količine dopanta, obezbeđuju dobijanje materijala sa većom zapreminom pora, što olakšava transport molekula reaktanata/polutanata do katalitički aktivnih centara bulk-a katalizatora i difuziju produkata/intermedijera natrag u reakcionu smešu,
- dopirani katalizatori se karakterišu prisustvom netipične bimodalne ili multimodalne distribucije pora koja omogućuje lakšu penetraciju/transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara kod dopiranih uzorka katalizatora u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim katalizatorima na bazi TiO<sub>2</sub>,
- porast masenog udela dopanta, i temperature kalcinacije nakon dopiranja vodi (pravilnom) porastu zapreminskog udela mezopora, koje se karakterišu većim srednjim prečnikom pora,

- nakon procesa dopiranja  $\text{TiO}_2$  sa  $\text{ZrO}_2$  u različitim masenim % udelima i kalcinacije na relativno visokoj temperaturi (800 °C), katalizatori se karakterišu različitim faznim sastavom (sa različitim udelima odgovarajućih faza); pored toga difrakcioni pikovi se karakterišu bolje definisanim, intenzivnijim i oštrijim maksimumima, što indicira povećanje stepena kristalnosti/unapređenje kristalne strukture materijala,
- ugradnja dopanta u masenom udelu od 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$  i kalcinacija na visokoj temperaturi od 800 °C (kod katalizatora sintetisanih pri pH 10) vodi smanjenju zapreminskog udela anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  i formiranju većih zrna kristalita u odnosu na nedopirani  $\text{TiO}_2$ ,
- ugradnja  $\text{ZrO}_2$  u masenom udelu od 5 mas. % vodi usporavanju fazne transformacije anataz u rutil  $\text{TiO}_2$  koje se dešava pri povišenim temperaturama; porast temperature kalcinacije i dodatak  $\text{ZrO}_2$  kao dopanta obezbedili su poboljšanje kristalne strukture fotokatalizatora što je potvrđeno prisustvom jačih i oštrijih XRD pikova; pored toga, nakon inkorporiranja dopanta u masenom udelu od 5 mas. % i kalcinacije na temperaturi od 800 °C uočava se verovatno prisustvo monoklinične i/ili tetragonalne faze  $\text{ZrO}_2$ ,
- inkorporacija  $\text{ZrO}_2$  u masenom udelu od 10 mas. % i kalcinacija na temperaturi od 600 °C rezultuju u formiranju pikova karakterističnih za anataz kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$ ; pored toga, uočava se i prisustvo male količine brucit kristalne faze  $\text{TiO}_2$  i/ili monoklinične/tetragonalne faze  $\text{ZrO}_2$ , dok se uzorak kalcinisan na temperaturi od 800 °C, karakteriše pikovima tipičnim za anataz i rutil kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$  i malom količinom, najverovatnije,  $\text{ZrTiO}_4$  i/ili monoklinične faze  $\text{ZrO}_2$ ; ovo ukazuje na činjenicu da kada se količina dodatih  $\text{Zr}^{4+}$  jona dovoljno poveća, dolazi do zasićenja prilikom zamene  $\text{Ti}^{4+}$  jona jonima  $\text{Zr}^{4+}$  na 800 °C; pretpostavlja se da nakon što se postigne zasićenje, usled dodatka dovoljne količine dopanta, preostali  $\text{Zr}^{4+}$  joni koji se nalaze u višku, formiraju  $\text{ZrTiO}_4$ ; ugradnja  $\text{ZrO}_2$  u masenom udelu od 10 mas. % rezultuje u приметnom smanjenju/usporavanju transformacije anataz faze u rutil koja se očekuje na povišenim temperaturama kalcinacije,
- proces dopiranja u masenom udelu 2,5 mas. %  $\text{ZrO}_2$  dopanta i kalcinacija na povišenoj temperaturi katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  vodi očiglednoj promeni reljefa površine sintetisanih nano-čestica; naime, primećuje se morfologija nalik na rombičnu strukturu kod pojedinih dopiranih uzoraka; ova pojava može se dovesti u vezu sa приметnim porastom veličina kristalita titan(IV)-oksida i  $\text{TiO}_2$  dopiranih kristalitima dopanta ( $\text{ZrO}_2$ ) nakon kalcinacije na

- temperaturi od 800 °C; uočava se i prisustvo (primarnih i/ili sekundarnih) čestica, većeg dijametra u poređenju sa česticama nedopiranih katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub>, (uglavnom) sferičnog ili nepravilnog oblika koje su okružene interkristalnim i/ili interaglomeratnim porama,
- inkorporiranje veće količine dopanta (maseni udeo od 10 mas. % ZrO<sub>2</sub>) rezultuje u dobijanju katalitičkog materijala sa finim česticama i specifičnom morfologijom; ovi rezultati su u korelaciji sa primećenim porastom specifične površine dopiranog katalizatora,
  - nakon procesa dopiranja (ZrO<sub>2</sub> dopantom) ukupna kiselost površine katalizatora se povećava; broj LKC i BKC je veći kod dopiranih katalitičkih uzoraka u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim uzorcima; pored toga, prisutne su i trake karakteristične za hidrataciju piridina na hidratizanoj anataz fazi TiO<sub>2</sub>, kao i trake karakteristične za istežuće vibracije OH grupa koje se nalaze na površini TiO<sub>2</sub> i molekularno vezanu vodu, ove trake, mogu da se ponašaju kao slab katalitički aktivan površinski centar, te doprinose ukupnoj (većoj) kiselosti dopiranih katalizatora,
  - TG/DTA rezultati dopiranih katalizatora na bazi ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> pokazuju postojanje pika endotermnog efekta na oko 120 °C koji se može pripisati uklanjanju fizisorbovane vode, te isparavanju organskih rastvarača i/ili organskih intermedijernih jedinjenja; gubitak mase koji se tom prilikom javlja iznosi 5-10 %; kod katalizatora 2,5-Zr-TiO<sub>2</sub>-13-450 prisutan je pik egzotermnog efekta na temperaturi oko 600 °C za koji se smatra da nastaje zbog izdvajanja konstitucione vode, jer je verovatno zaostao hidroksid,
  - EISA metoda sinteze katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankog filma realizovana tehnikom uranjanja/izranjanja supstrata u rastvor prekursora uz korišćenje polimera obezbeđuje dobijanje visoko uređenih mezoporoznih filmova TiO<sub>2</sub>,
  - korišćenje polimera Pluronic F127 kao strukturno-dirigujućeg agensa rezultuje u dobijanju materijala veće specifične površine u poređenju sa katalizatorom koji je dobijen sa polimerom PSM02,
  - povećanje temperature kalcinacije sa 400 na 450 °C vodi smanjenju specifične površine bilo da je korišćen F127 ili PSM02 polimer tokom sinteze TiO<sub>2</sub> u obliku tankog filma; smanjenje specifične površine, može biti posledica intenzivnijeg sinterovanja čestica do kog dolazi kada se primene povišene temperature kalcinacije,



- rezultati strukturnih karakteristika  $\text{TiO}_2$  sa polimerom Pluronic F127 ukazuju na prisustvo dominantne anataz kristalne faze  $\text{TiO}_2$  i male količine nestehiometrijskog  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , pri čemu obe kristalne faze mogu doprinostiti (velikoj) fotokatalitičkoj aktivnosti/efikasnosti,
- površinski FE-SEM snimak morfologije reljefa površine  $\text{TiO}_2$  katalizatora u obliku filma sintetisanog sa polimerom Pluronic F127 ukazuje da je supstrat u potpunosti pokriven  $\text{TiO}_2$  filmom bez prisustva nepoželjnih pukotina; uočava se visoka poroznost  $\text{TiO}_2$  filma, koja se karakteriše uskom distribucijom raspodele veličine pora, sa prosečnom veličinom pora od oko 8 nm; FE-SEM snimak poprečnog preseka mezoporoznog  $\text{TiO}_2$  filma sa polimerom Pluronic F127 ukazuje na visoko uređen sistem pora, kubičnog oblika, međusobno inter povezanih,
- korišćenje PSM02 polimera kao strukturno dirigujućeg agensa tokom sinteze katalizatora  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma, vodi formiranju mezoporoznog  $\text{TiO}_2$  filma sa nešto većom veličinom pora u opsegu od 20 do 22 nm; FE-SEM snimci poprečnog preseka mezoporoznog  $\text{TiO}_2$  filma sa polimerom PSM02 ukazuju na prisustvo pora eliptičnog oblika, kao i na manji stepen inter povezanosti pora,
- postoji linearna veza/proporcionalnost između debljine filma i brzine uranjanja/izranjanja supstrata u rastvor prekursora; tako, tri puta deblji  $\text{TiO}_2$  film dobijen je kada je korišćena oko tri puta veća brzina uranjanja/izranjanja supstrata iz rastvora/sola prekursora,
- rezultati fotokatalitičke degradacije odabranih polutanata (boja MP i KV) potvrđuju postojanje korelacije između fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora i fotokatalitičke aktivnosti/efikasnosti u ispitivanim reakcijama,
- pH vrednost rastvora prekursora ima značajan uticaj na fizičko-hemijske osobine katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$ , te njihove finalne fotokatalitičke performanse u reakciji degradacije/konverzije odabrane boje; katalizator sintetisan pri pH vrednosti 10 pokazuje veću efikasnost u fotokatalitičkim reakcijama u poređenju sa katalizatorom sintetisanim pri pH vrednosti 13; ovo se pripisuje većoj specifičnoj površini, većoj zapremini pora, višoj kristaličnosti, povoljnijim morfološkim karakteristikama, kao i (nešto) većoj kišlosti površine katalizatora sintetisanog pri manje baznim uslovima sredine,
- katalizator na bazi  $\text{TiO}_2$  sintetisan pri pH vrednosti 10 i kalcinisan na temperaturi kalcinacije od 600 °C ispoljava veću efikasnost u reakciji degradacije odabrane boje (kristal violet) u poređenju sa katalizatorima kalcinisanim pri 450 i 800 °C i sintetisanim pri istoj

- pH vrednosti; prisustvo smeše kristalnih faza anataza i rutila  $\text{TiO}_2$  katalizatora kalcinisanog pri  $600\text{ }^\circ\text{C}$  može biti razlog veće fotokatalitičke aktivnosti u poređenju sa katalizatorom kalcinisanim pri  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ; niža fotokatalitička efikasnost katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  kalcinisanog pri  $800\text{ }^\circ\text{C}$  u reakciji degradacije KV boje, može biti posledica manje specifične površine i zapremine pora u poređenju sa katalizatorima koji su kalcinisani na nižim temperaturama ( $450$  i  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), kao i većeg udela rutil kristalne faze,
- dopirani katalizatori na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  pokazuju veću fotokatalitičku efikasnost u reakcijama degradacije/konverzije odabranih polutanata u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim katalizatorima na bazi  $\text{TiO}_2$ ,
  - dopiranje katalizatora (naročito sa većim masenim udelom dopanta) rezultuje u poboljšanju fizičko-hemijskih svojstava, prisustvu bimodalne/multimodalne distribucije/raspodele veličina pora, koja može uticati na lakšu penetraciju/pristup reaktanata do katalitički aktivnih centara; smatra se da veća zapremina pora dopiranog katalizatora obezbeđuje lakši transport/transfer reaktanata do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju produkta/produkata sa katalitički aktivnih centara natrag u reakcionu smešu; bolja kristaličnost dopiranog  $\text{TiO}_2$  i prisustvo smeše kristalnih faza (anataza, rutila i/ili brucita  $\text{TiO}_2$  kao i m/t- $\text{ZrO}_2$  i/ili  $\text{ZrTiO}_4$ ), takođe pozitivno utiču na fotokatalitičku efikasnost dopiranog titan(IV)-oksida; pored toga, nešto veća ukupna kiselost površine dopiranog titan(IV)-oksida ima uticaja na poboljšanje (foto)katalitičke sposobnosti katalitičkog materijala ( $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ ) u procesu fotokatalitičke razgradnje/konverzije KV,
  - sa porastom količine ugrađenog dopanta od 2,5 do 5,0 i 10,0 mas. % raste i fotokatalitička efikasnost u reakciji degradacije kristal violet boje; generalno, sve fizičko-hemijske osobine  $\text{ZrO}_2$  dopiranih uzoraka  $\text{TiO}_2$  su poboljšane sa povećanjem količine inkorporiranog dopanta sa 5 do 10 mas. %  $\text{ZrO}_2$  (bolja kristaličnost, prisustvo smeše kristalnih faza; bolje fizičko-hemijske karakteristike utiču na fotokatalitičke performanse dopiranih katalizatora i dobijanje superiornijih fotokatalitičkih sposobnosti i efekata primene dopiranih katalizatora sa većim masenim udelom dopanta u posmatranim fotokatalitičkim test reakcijama,
  - povećanje temperature kalcinacije sa  $600$  na  $800\text{ }^\circ\text{C}$  kod katalizatora sa masenim udelom od 10 mas. %  $\text{ZrO}_2$  nakon procesa dopiranja rezultuje u dobijanju nešto manje, ali uporedive, fotokatalitičke efikasnosti pri istim eksperimentalnim uslovima, što se pripisuje

- dobijenim nešto manjim vrednostima specifične površine i zapremine pora, usled povećane temperature kalcinacije,
- fotokatalitička degradacija odabranih organskih boja prilikom korišćenja  $ZrO_2$  dopiranog  $TiO_2$  podleže unapređenom/kompleksnijem mehanizmu reakcije; inkorporiranje jona dopanta  $Zr^{4+}$  u kristalnu rešetku čistog/nedopiranog  $TiO_2$  vodi generisanju/formiranju dodatnih  $O_2^-$  i  $\cdot OH$  radikala, koji dalje vode odvijanju sukcesivnih fotokatalitičkih (sub)reakcija efektivne konverzije/razgradnje boja,
  - ugradnja dovoljne količine  $Zr^{4+}$  jona u kristalnu rešetku  $TiO_2$  vodi smanjenju stepena rekombinacije fotogenerisanih elektrona i šupljina, a time i poboljšanju fotokatalitičke efikasnosti u poređenju sa nedopiranim katalizatorom na bazi  $TiO_2$ ,
  - primena vodonik-peroksida zajedno sa katalizatorom na bazi  $TiO_2$  i UV zračenjem prilikom degradacije pesticida 2,4-D obezbeđuje efikasniji proces konverzije molekula pesticida; predložen je mogući put razgradnje/degradacije pesticida do 2,4-dihlorfenola i dalje do 2-hlorhidrohinona kao finalnog proizvoda,
  - na osnovu analize masenih spektara, zaključuje se da je došlo do *N*-demetilovanja boja metilen plavo (do tionina kao finalnog proizvoda koji je u potpunosti *N*-demetilovan) i kristal violet (do pararosalina kao krajnjeg degradacionog proizvoda, takođe potpuno *N*-demetilovanog),
  - ispitivanje procesnih parametara fotokatalitičkih reakcija ukazuju na to da se sa povećanjem količine primenjenog (foto)katalizatora, te smanjenjem inicijalne koncentracije polutanta, povećava stepen degradacije organskih polutanata (boja) bilo da je primenjen dopirani ili nedopirani katalizator na bazi  $TiO_2$ ; korišćenje UV zračenja manje talasne dužine (254 nm) rezultuje u dobijanju većeg stepena fotodegradacije; pored toga, pH vrednost test rastvora polutanata (boja) ima uticaja na fotokatalitičku efikasnost ispitivanih fotokatalizatora, najveća aktivnost je postignuta kada je pH vrednost sredine bila 9,
  - testiranje fotokatalitičke efikasnosti katalizatora u ponovljenim radnim ciklusima bez dodatnog (pred)tretmanskog čišćenja i/ili regeneracije nakon ponovne upotrebe katalizatora, pokazuje da nije došlo do značajnog smanjenja fotokatalitičke efikasnosti titan(IV)-oksida u obliku praha u uslovima dužeg rada (do tri radna ciklusa); ovaj fenomen posebno dolazi do izražaja prilikom primene dopiranog katalizatora tako da se isti može

- koristiti kao obećavajući katalizator koji je ekonomski isplativ i povoljan po životnu sredinu,
- dopirani katalizator na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha (2,5-Zr- $\text{TiO}_2$ -10-800) sintetisan u laboratorijskim uslovima pokazao je veći stepen fotokatalitičke degradacije boje kristal violet u poređenju sa komercijalno nabavljenim  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 katalizatorom, zbog povoljnijih fizičko-hemijskih svojstava dopiranog katalizatora,
  - na osnovu dobijenih i diskutovanih rezultata može se primetiti da brojni faktori mogu uticati na fotokatalitičku aktivnost/efikasnost katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankih filmova kao što su: vrednost specifične površine, debljina katalitičkog filma deponovana na supstratu tj. količina katalizatora prisutna u reakcionom sistemu, dubina ispitivanog rastvora model polutanta do koje UV zračenje može dopreti, a od čega zavisi količina generisanih elektrona i elektronskih šupljina neophodnih za odvijanje fotokatalitičkih procesa i drugo,
  - katalizator na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma sintetisan sa polimerom Pluronic F127 pokazuje veću efikasnost u poređenju sa katalizatorom sintetisanim sa polimerom PSM02, što se može pripisati većoj specifičnoj površini i uređenijem mezoporoznom sistemu sa manjom veličinom međusobno povezanih pora; pomenuto može dovesti do povećanja difuzije reaktanata kroz tanki film katalizatora do katalitički aktivnih centara tokom (foto)katalitičke reakcije dekompozicije organskih polutanata,
  - ispitivanje uticaja debljine filma na fotokatalitičku efikasnost pokazuje da je fotokatalitički proces bio efikasniji kada je primenjen tri puta deblji  $\text{TiO}_2$  film; veća brzina uranjanja/izranjanja supstrata, obezbeđuje dobijanje filmova veće debljine, što dalje garantuje veću količinu katalizatora, a time i postojanje većeg broja katalitički aktivnih centara, čime se postiže adsorpcija većeg broja fotona UV zračenja što posledično povećava broj reaktivnih slobodnih radikala  $\cdot\text{OH}$  i  $\text{O}_2^-$  koji učestvuju u fotokatalitičkom procesu i na taj način doprinose povećanju fotokatalitičke efikasnosti,
  - povećanje inicijalne koncentracije polutanta (boja), dovodi do smanjenja efikasnosti katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankih filmova,
  - ispitivanje fotokatalitičke sposobnosti mezoporoznih  $\text{TiO}_2$  filmova u uslovima dužeg radnog veka katalizatora/ponovne upotrebe, pokazuje da fotokatalitička sposobnost  $\text{TiO}_2$  u obliku filma nije značajno smanjena pri uslovima dužeg rada katalizatora (do tri radna

- ciklusa), tj. pri ponovnom korišćenju katalizatora, bez prethodnog prečišćavanja i/ili regeneracije fotokatalizatora,
- fotokatalitička degradacija organskih boja podleže Langmir-Hinšelvudovoj kinetici pseudo-prvog reda; relativno smanjenje konstante brzine reakcije sa povećanjem inicijalne koncentracije obeju organskih boja (KV i MP), izraženije/veće je za katalizator sa manjom specifičnom površinom; pretpostavlja se da kod katalizatora sa manjom specifičnom površinom dolazi do većeg stepena zasićenja katalitički aktivnih centara molekulima polutanata (boja),
  - ispitivani uzorci katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i tankog filma su pokazali veoma dobro antimikrobno dejstvo prema odabranim sojevima bakterijskih vrsta (gram-pozitivnih i gram-negativnih humanih patogena) (preko 90%),
  - sintetisani katalizatori na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha, a naročito katalizatori dopirani sa optimizovanom količinom (masenim udelom) dopanta  $\text{ZrO}_2$  i kalcinirani na optimizovanoj temperaturi kalcinacije, mogu se koristiti kao obećavajući ekonomski isplativi i benigni katalizatori u procesima prečišćavanja voda/vodenih sistema,
  - sintetisani katalizatori na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku tankog filma, modifikovani korišćenjem odgovarajućih polimera (F127 i PSM02) kao strukturno dirigujućih agenata, predstavljaju materijale koji se odlikuju visokom fotokatalitičkom efikasnošću, kao i visokom rentabilnošću procesa jer se mogu koristiti u ponovnim reakcionim ciklusima; pored toga, njihova prednost u poređenju sa katalizatorima u obliku praha je mogućnost lakog uklanjanja katalizatora iz sistema nakon korišćenja, što pojeftinjuje proces/povećava ekonomsku isplativost prečišćavanja voda,
  - ispitivani materijali na bazi  $\text{TiO}_2$  u obliku praha i tankog filma su pokazali visoku antimikrobnu aktivnost prema ispitivanim gram-pozitivnim i gram-negativnim bakterijama; pretpostavlja se da prilikom kontaktiranja bakterija sa česticama  $\text{TiO}_2$  dolazi do oštećenja membrane i liposaharida ćelija, što dalje može voditi destrukciji/uništenju bakterija; ova osobina materijala može biti iskorišćena na mestima od javnog značaja poput operacionih sala, bolnica, aerodroma, škola i slično, sa ciljem redukcije brojnosti bakterija i/ili sprečavanja širenja zaraze; antimikrobno svojstvo/osobina materijala na bazi  $\text{TiO}_2$  (naročito u vidu prevlake/tankog filma) može biti iskorišćeno u zatvorenim prostorijama, poput operacionih sala, ali i u građevini za spoljašnju upotrebu; pored toga, obzirom da je

TiO<sub>2</sub> hemijski stabilan, biokompatibilan i netoksičan, ovaj materijal se može koristiti i u stomatološkim i hiruškim materijalima.

## **6. Literatura**

- [1] Z. Ma, F. Zaera, Heterogeneous Catalysis by Metals, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006, 1-17.
- [2] D. Astruc, Chapter 20, Heterogeneous Catalysis, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, 2007, 457-486.
- [3] R. J. Farrauto, *Industrial Catalysis: A Practical Guide*, Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, 2007, 271-304.
- [4] U. G. Akpan, B. H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529, 2009.
- [5] O. Tokode, R. Prabhu, L. A. Lawton, P. K. J. Rober, Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 319-320, 96-106, 2016.
- [6] S. M. Gupta, M. Tripathi, An Overview of Commonly Used Semiconductor Nanoparticles in Photocatalysis, *High Energy Chemistry*, 46, 1-9, 2012.
- [7] K. Naeem, O. Feng, Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 527-533, 2009.
- [8] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330, 2011.
- [9] H. Lasa, B. Serrano, M. Salaiques, Advances and Perspectives for Photocatalysis, *Photocatalytic Reaction Engineering*, 2005, 169-183.
- [10] I. Fechete, Y. Wang, J. C. Vedrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catalysis Today*, 189, 2-27, 2012.
- [11] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.
- [12] J.-M. Herrmann, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 85-93, 2010.
- [13] Z. Jiang, M. X. Chen, J. Shi, J. Yuan, W. Shanggua, Catalysis Removal of Indoor Volatile Organic Compounds in Room Temperature: From Photocatalysis to Active Species Assistance Catalysis, *Catalysis Surveys from Asia*, 19, 1-16, 2015.



- [14] N. M. Julkapli, S. Bagheri, S. B. A. Hamid, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes, *The Scientific World Journal*, 2014, 25, 2014.
- [15] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review, *RSC Advances*, 5, 14610-14630, 2015.
- [16] K. Hashimoto, H. H. Irie, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (12) 8269-8285, 2005.
- [17] M. Henderson, A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Surface Science Reports*, 66, 185–297, 2011.
- [18] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol Lett*, 29, 211-214, 1985.
- [19] G. Mital, T. Manoj, A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chinese Science Bulletin*, 56, 1639–1657, 2011.
- [20] A. Molea, V. Popescu, N. Rowson, A. Dinescu, Influence of pH on the formulation of TiO<sub>2</sub> nano-crystalline powders with high photocatalytic activity, *Powder Technology*, 253, 22–28, 2014.
- [21] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy*, 2, 1031–1045, 2013.
- [22] M. Landmann, E. Rauls, W. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 195503-195508, 2012.
- [23] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 26, 207–215, 2000.
- [24] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, Influence of the preparation methods of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (2) 829–832, 1990.
- [25] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison, First-principles calculations of the phase stability of TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 65, 1-15, 2002.

- [26] G. Li, L. Chen, M. Graham, K. Grey, A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 30-35, 2007.
- [27] M. Addamo, M. Bellardita, A. Paola, L. Palmisano, Preparation and photoactivity of nanostructured anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub> thin films, *Chemical communications*, 47, 4943-4945, 2006.
- [28] M. Andersson, L. Osterlund, S. Ljungstrom, A. Palmqvist, Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (41) 10674–10679, 2002.
- [29] Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, . J.-M. Chovelon, Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 353–360, 2011.
- [30] M. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri, Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Desalination*, 278, 10–17, 2011.
- [31] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, L. Vera, Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Derived Catalysts, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 99–107, 2001.
- [32] H. Xie, L. Zhu, L. Wang, S. Chen, D. Yang, L. Yang, G. Gao, H. Yuan, Photodegradation of benzene by TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by flame CVD process, *Particuology*, 9, 75-79, 2011.
- [33] S. Yang, L. Gao, Preparation of titanium dioxide nanocrystallite with high photocatalytic activities, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 968-970, 2005.
- [34] J. Kim, S. Choi, D. Kim, S. Lee, H. Jung, J.-K. Lee, K. Hong, Surfactant-assisted shape evolution of thermally synthesized TiO<sub>2</sub> nanocrystals and their applications to efficient photoelectrodes, *Langmuir*, 24, 4316-4319, 2008.
- [35] V. Cohen-Yaniv, N. Narkis, R. Armon, Photocatalytic inactivation of *Flavobacterium* and *E. coli* in water by a continuous stirred tank reactor (CSTR) fed with suspended/immobilized TiO<sub>2</sub> medium, *Water Science and Technology*, 58, 247-252, 2008.

- [36] I. Arslan, I. Balcioglu, D. Bahnemann, Photochemical treatment of simulated dyehouse effluents by novel TiO<sub>2</sub> photocatalysts: experience with the thin film fixed bed (TFFB) and double skin sheet (DSS) reactor, *Water Science and Technology*, 44, 171 - 178, 2001.
- [37] D. Gummy, A. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study, *Solar Energy*, 80, 1376–1381, 2006.
- [38] W. Kuo, Preparation and photocatalytic activity of metal-supported resin-bonded titania, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 35, 419-433, 2000.
- [39] A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 301–308, 2002.
- [40] A. Modestov, O. Lev, Photocatalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 112, 261-270, 1998.
- [41] S. Parra, S. Stanca, I. Guasaquillo, K. Thampi, Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 107-116, 2004.
- [42] S. Geissen, W. Xi, A. Weidemeyer, A. Vogelpohl, L. Bousselmi, A. Ghrabi, A. Ennabl, Comparison of suspended and fixed photocatalytic reactor systems, *Water Science and Technology*, 44, 245-249, 2001.
- [43] X. You, F. Chen, J. Zhang, Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel template method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 34 (2) 181-187, 2005.
- [44] Y. Hu, H. Tsai, C. Huang, Phase transformation of precipitated TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Materials Science and Engineering A*, 344, 209–214, 2003.
- [45] M. Imran, S. Riaz, S. Naseem, Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel Technique, *Materials Today: Proceedings*, 2, 5455 – 5461, 2015.
- [46] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, M. Fan, Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material, *Journal of environmental sciences*, 26, 2139 – 2177, 2014.

- [47] X. Chen, S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews*, 107 (7) 2891-2959, 2007.
- [48] L. Mahoney, R. Koodali, Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO<sub>2</sub> for Energy and Environmental Applications, *Materials*, 7, 2697-2746, 2014.
- [49] C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy, *Advanced Materials*, 11 (7) 579-585, 1999.
- [50] M. Carreon, V. Guliants, Mesostructuring of Metal Oxides Through EISA: Fundamentals and Applications, *Ordered Porous Solids, Recent advances and prospects*, 2009, 413-439.
- [51] S. Wang, J. Lian, W. Zheng, Q. Jiang, Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystal particles prepared by sol-gel technique, *Applied Surface Science*, 263, 260-265, 2012.
- [52] M. Raileanu, M. Crisan, N. Dragan, D. Crisan, A. Galtayries, A. Braileanu, A. Ianculescu, V. Teodorescu, I. Nitoi, M. Anastasescu, Sol-gel doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials: a comparative study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51, 315-329, 2009.
- [53] F. Han, V. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General*, 359, 25-40, 2009.
- [54] D. Kapusuz, J. Park, A. Ozturk, Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of B and Zr co-doped TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 1026-1031, 2013.
- [55] J. Lukáč, M. Klementová, P. Bezdička, S. Bakardjieva, J. Šubrt, L. Szatmáry, Z. Bastl, J. Jirkovsky, Influence of Zr as TiO<sub>2</sub> doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 83-91, 2007.
- [56] M. B. Vasic, M. S. Randjelovic, M. Z. Momcilovic, B. Z. Matovic, A. R. Zarubica, Degradation of crystal violet over heterogeneous TiO<sub>2</sub>-based catalysts: The effect of process parameters, *Processing and Application of Ceramics*, 10 (3) 189-198, 2016.
- [57] C. Ling, A. Mohamed, S. Bhatia, Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, 57, 547-554, 2004.

- [58] G.-M. Léonard, C. Malengreux, Q. Mélotte, S. Lambert, E. Bruneel, I. Driessche, B. Heinrichs, Doped sol–gel films vs. powders TiO<sub>2</sub>: On the positive effect induced by the presence of a substrate, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 449-459, 2016.
- [59] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent Applications, *Electrochimica Acta*, 84, 103-111, 2012.
- [60] I. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S. Neophytides, P. Falaras, Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for azo-dye degradation, *Journal of Catalysis*, 220, 127-135, 2003.
- [61] T. Wang, H. Wang, P. Xu, X. Zhao, Y. Liu, S. Chao, The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water, *Thin Solid Films*, 334, 103-108, 1998.
- [62] M. Lazar, S. Varghese, S. Nair, Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, *Catalysts*, 2, 572-601, 2012.
- [63] E. Rebrov, J. Schouten, Limiting withdrawal rate and maximum film thickness during dip-coating of titania sols onto a Si substrate, *Chemical Engineering and Processing*, 50, 1063-1068, 2011.
- [64] O. Muraza, E. Rebrov, M. de Croon, J. Schouten, Enhancement of the stability of microporous silica films in non-aqueous solvents at elevated temperature, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124, 20-29, 2009.
- [65] L. Protasova, E. Rebrov, T. Glazneva, A. Berenguer-Murcia, Z. Ismagilov, J. Schouten, Control of the thickness of mesoporous titania films for application in catalytic microreactors, *Journal of Catalysis*, 271, 161–169, 2010.
- [66] T. Glazneva, E. Rebrov, J. Schouten, E. Paukshtis, Z. Ismagilov, Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on a titanium substrate, *Thin Solid Films*, 515, 6391–6394, 2007.
- [67] T. Hanley, Y. Krisnandi, A. Eldewik, V. Luca, R. Howe, Nanosize Effects in Titania Based Photocatalyst Materials, *International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion*, 7, 319-326, 2001.

- [68] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37-38, 1972.
- [69] S. Lacombe, F. Fresno, U. Štangar, Photocatalysis: new highlights from JEP 2013, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 11111–11115, 2014.
- [70] R. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, 388, 431-432, 1997.
- [71] S.-Y. Lee, S.-J. Park, TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761–1769, 2013.
- [72] D. Sethi, A. Pal, R. Sakthivel, S. Pandey, T. Dash, T. Das, R. Kumar, Water disinfection through photoactive modified titania, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 130, 310–317, 2014.
- [73] H.-J. Fan, C. Lu, W.-L. Lee, M.-R. Chiou, C.-C. Chen, Mechanistic pathways differences between P25-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> mediated CV photodegradation, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 227–235, 2011.
- [74] D. Das, N. Baliarsingh, K. Parida, Photocatalytic decolorisation of methylene blue (MB) over titania pillared zirconium phosphate (ZrP) and titanium phosphate (TiP) under solar radiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261, 254–261, 2007.
- [75] C. Galindo, P. Jacques, A. Dalt, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, 45, 997–1005, 2001.
- [76] J. Dominguez, J. Beltran, O. Rodriguez, Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) for dyes treatment, *Catalysis Today*, 101, 389–395, 2005.
- [77] A. Zarubica, M. Vasic, M. D. Antonijevic, M. Randelovic, M. Momcilovic, J. Krstic, J. Nedeljkovic, Design and photocatalytic ability of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> thin, *Materials Research Bulletin*, 57, 146–151, 2014.
- [78] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Research*, 28 (5) 1051–1057, 1994.
- [79] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, 49, 117–125, 2001.

- [80] B. Gao, T. Lim, D. P. Subagio, T.-T. Lim, Zr-doped TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A, *Applied Catalysis A: General*, 375, 107–115, 2010.
- [81] S. Patil, V. Shinde, Biodegradation studies of aniline and nitrobenzene in aniline plant waste water by gas chromatography, *Environmental Science and Technology*, 22, 1160–1165, 1988.
- [82] A. Moore, A. Vira, S. Fogei, Biodegradation of trans-1,2-dichloroethylene by methane – Utilizing bacteria in an aquifer simulator, *Environmental Science and Technology*, 23 (4) 403–406, 1989.
- [83] R. Jain, M. Shrivastava, Photocatalytic removal of hazardous dye cyanosine from industrial waste using titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 216–220, 2008.
- [84] L. Andronic, D. Andrasi, A. Enesca, M. Visa, A. Duta, The influence of titanium dioxide phase composition on dyes Photocatalysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (1) 201–208, 2011.
- [85] G. Shao, S. Imran, S. Jeon, M. Engole, N. Abbas, M. Haider, S. Kang, H. Kim, Sol-gel synthesis of photoactive zirconia–titania from metal salts and investigation of their photocatalytic properties in the photodegradation of methylene blue, *Powder Technology*, 258, 99-109, 2014.
- [86] T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 247– 262, 2012.
- [87] P. Robertson, Bahnemann, J. Robertson, F. Wood, Photocatalytic Detoxification of Water and Air, *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 2, Part M*, 2005, 367–423.
- [88] H. Marie, Environmental photocatalysis: Perspectives for China, *Science China Chemistry*, 53 (9) 1831–1843, 2010.
- [89] M. Rauf, M. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals, *Desalination*, 276, 13–27, 2011.

- [90] S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 390-398, 2011.
- [91] A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21, 2000.
- [92] A. Agrios, P. Pichat, State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO<sub>2</sub>, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 655–663, 2005.
- [93] K. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review, *Applied Water Science*, 1-10, 2015.
- [94] M. Chong, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44, 2997-3027, 2010.
- [95] M. Saquib, M. Muneer, TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*, 56, 37–49, 2003.
- [96] F. Kiriakidou, D. Kondarides, X. Verykios, The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes, *Catalysis Today*, 54, 119–130, 1999.
- [97] X. Zhu, C. Yuan, Y. Bao, J. Yang, Y. Wu, Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO<sub>2</sub> particles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229, 95-105, 2005.
- [98] C. Kormann, D. Bahnemann, M. Hoffman, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Environmental Science and Technology*, 25, 494-500, 1991.
- [99] R. Nath, M. Zain, M. Jamil, An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1184–1194, 2016.
- [100] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan, Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO<sub>2</sub>: efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273, 177-185, 2007a.
- [101] W.-L. Lee, S.-T. Huang, J.-L. Chang, J.-Y. Chen, M.-C. Cheng, C.-C. Chen, Photodegradation of CV over nanocrystalline bismuth tungstate prepared by



- hydrothermal synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361–362, 80–90, 2012.
- [102] A. Franco, M. Neves, M. Carrott, M. Mendonca, M. Pereira, O. Monteiro, Photocatalytic decolorization of methylene blue in the presence of TiO<sub>2</sub>/ZnS nanocomposites, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 545–550, 2009.
- [103] K. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and Pigments*, 65, 51-59, 2005.
- [104] P. Mohapatra, K. Parida, Photocatalytic activity of sulfate modified titania 3: Decolorization of methylene blue in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258, 118–123, 2006.
- [105] C.-C. Chen, F.-D. Mai, K.-T. Chen, C.-W. WU, C.-S. Lu, Photocatalyzed *N*-demethylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation, *Dyes and Pigments*, 75, 434-442, 2007.
- [106] C.-C. Chen, W.-C. Chen, W.-C. Chen, M.-R. Chiou, S.-W. Chen, Y. Chen, H.-J. Fan, Degradation of crystal violet by an FeGAC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Journal of Hazardous Materials*, 196, 420–425, 2011.
- [107] Y. Li, S. Yang, C. Sun, L. Wang, Q. Wang, Aqueous photofate of crystal violet under simulated and natural solar irradiation: Kinetics, products, and pathways, *Water Research*, 88, 173-183, 2016.
- [108] Y. Ju, J. Fang, X. Liu, Z. Xu, X. Ren, C. Sun, S. Yang, Q. Ren, Y. Ding, K. Yu, L. Wang, Z. Wei, Photodegradation of crystal violet in TiO<sub>2</sub> suspensions using UV–vis irradiation from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (EDL-2): Products, mechanism and feasibility, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1489-1498, 2011.
- [109] P. Reddy, K.-H. Kim, A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides, *Journal of Hazardous Materials*, 285, 325–335, 2015.
- [110] X. Bian, J. Chen, R. Ji, Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) by Novel Photocatalytic Material of Tourmaline-Coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Kinetic Study and Model, *Materials*, 6, 1530-1542, 2013.

- [111] B. Hameed, J. Salman, A. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 121–126, 2009.
- [112] E. Seck, J. Dona-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Arana, J. Pérez-Pena, Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol–gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 28–34, 2012.
- [113] M. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, V. Murugesan, Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO<sub>2</sub>, *Chemosphere*, 63, 1014–1021, 2006.
- [114] S. Kundu, A. Pal, A. Dikshit, UV induced degradation of herbicide 2,4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation, *Separation and Purification Technology*, 44, 121–129, 2005.
- [115] S. Bradberry, A. Proudfoot, J. Vale, Poisoning Due to Chlorophenoxy Herbicides, *Toxicological Reviews*, 23 (2) 65-73, 2004.
- [116] T. Aungpradit, P. Sutthivaiyakit, D. Martens, S. Sutthivaiyakit, A. Kettrup, Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates and degradation pathways, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 204–213, 2007.
- [117] M. Mahalakshmi, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 240-245, 2007.
- [118] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 609–614, 2007.
- [119] M. Maldonado, S. Malato, L. Pérez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Doménech, J. Peral, Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor, *Journal of Hazardous Materials B*, 38, 363–369, 2006.
- [120] C. Chang, C. Chang, K. Hsu, S. Lee, W. Höll, Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 295–304, 2008.

- [121] K. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study, *Catalysis Communications*, 9, 82–84, 2008.
- [122] L. Andronic, A. Duta, The influence of TiO<sub>2</sub> powder and film on the photodegradation of methyl orange, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 1078–1082, 2008.
- [123] M. B. Vasic, M. S. Ranđelovic, J. Z. Mitrovic, N. I. Stojkovic, B. Z. Matovic, A. R. Zarubica, Decolorization of crystal violet over TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with zirconia photocatalysts, *Chemical Industry*, DOI:10.2298/HEMIND160521036V.
- [124] M. B. Vasic, A. Z. Zarubica, Decolorisation of methylene blue over titania-based catalysts: The influence of different pH values used in the catalyst preparation procedure, *Advanced technologies*, 5 (2) 12-17, 2016.
- [125] M. A. Barakat, G. Hayes, S. Ismat-Shah, Effect of cobalt doping on the phase transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1-7, 2005.
- [126] R. Spurr, H. Myers, Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, *Analytical Chemistry*, 29, 760–761, 1957.
- [127] D. Mardare, A. Manole, A. Yildiz, D. Luca, Photoinduced wettability of titanium oxide thin films, *Chemical Engineering Communications*, 198, 530-540, 2011.
- [128] A. Zarubica, Modified nanostructured titania based thin films in photocatalysis: kinetic and mechanistic approach, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 115, 159–174, 2015.
- [129] A. Varesano, C. Vineis, A. Aluigi, F. Rombaldoni, Antimicrobial polymers for textile products, *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*, 1 (3) 99-110, 2011.
- [130] Clinical and laboratory standards institute, CLSI (2012): M07-A9, 29, 2012, 1-63.
- [131] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, Photoactivity of anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, 193-202, 2005.
- [132] F. He, F. Ma, J. Li, T. Li, G. Li, Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO<sub>2</sub> hollow nanoparticles, *Ceramics International*, 40, 6441 – 6446, 2014.

- [133] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, On a theory of the van der waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (7) 1723–1732, 1940.
- [134] J. C. Morales-Ortuno, R. A. Ortega-Dominguez, P. Hernandez-Hipolito, X. Bokhimi, T. E. Klimova, HDS performance of NiMo catalysts supported on nanostructured materials containing titania, *Catalysis Today*, 271, 127–139, 2016.
- [135] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemineiewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4) 603-619, 1985.
- [136] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, J. P. Jolivet, Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol–gel method, *Thin Solid Films*, 403–404, 312-319, 2002.
- [137] R. Miao, Z. Luo, W. Zhong, S.-Y. Chen, T. Jiang, B. Dutta, Y. Nasr, Y. Zhang, S. L. Suib, Mesoporous TiO<sub>2</sub> modified with carbon quantum dots as a high-performance visible light photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 189, 26-38, 2016.
- [138] M. H. Habibi, M. N. Esfahani, T. A. Egerton, Photochemical Characterization and Photocatalytic Properties of a Nanostructure Composite TiO<sub>2</sub> Film, *International Journal of Photoenergy*, vol. Article ID 13653, 2007.
- [139] S. S. Arbuji, R. R. Hawaldar, U. P. Mulik, B. N. Wani, D. P. Amalnerkar, S. B. Waghmode, Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation, *Materials Science and Engineering B*, 168, 90–94, 2010.
- [140] A. Castro, M. Nunes, A. Carvalho, F. Costa, M. Florencio, Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity, *Solid State Sciences*, 10, 602–606, 2008.
- [141] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science*, 46 (4) 855–874, 2011.
- [142] R. Gao, Z. Jiao, Y. Wang, L. Xu, S. Xia, H. Zhang, Eco-friendly synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanostructures with controlled morphology for efficient lithium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 304, 156–164, 2016.
- [143] A. D. Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, *Catalysts*, 3, 36-73, 2013.

- [144] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska, I. Chashechnikova, T. Khalyavka, J. Baran, Pyridine-TiO<sub>2</sub> surface interaction as a probe for surface active centers analysis, *Applied Surface Science*, 2014, 222–231, 2003.
- [145] C. Fu, Y. Gong, Y. Wu, J. Liu, Z. Zhang, C. Li, L. Niu, Photocatalytic enhancement of TiO<sub>2</sub> by B and Zr co-doping and modulation of microstructure, *Applied Surface Science*, 379, 83–90, 2016.
- [146] E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1) 373-380, 1951.
- [147] S. Sokolov, E. Ortel, J. Radnik, R. Kraehnert, Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO<sub>2</sub> mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates, *Thin Solid Films*, 518, 27–35, 2009.
- [148] E. Ortel, S. Sokolov, R. Kraehnert, Influence of steel substrate roughness on morphology and mesostructure of TiO<sub>2</sub> porous layers produced by template-assisted dip coating, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127, 17–24, 2010.
- [149] W. Chen, Y. Geng, X.-D. Sun, Q. Cai, H.-D. Li, D. Weng, Achievement of thick mesoporous TiO<sub>2</sub> crystalline films by one-step dip-coating approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 219–227, 2008.
- [150] F. Bosc, P. Lacroix-Desmazes, A. Ayral, TiO<sub>2</sub> anatase-based membranes with hierarchical porosity and photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 545–548, 2006.
- [151] K. Kusakabe, M. Ezaki, A. Sakoguchi, K. Oda, N. Ikeda, Photocatalytic behaviors of silica-loaded mesoporous titania, *Chemical Engineering Journal*, 180, 245–249, 2012.
- [152] L. Chen, T. Rajh, W. Jäger, J. Nedeljkovic, M. Thurnauer, X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles, *Journal of Synchrotron Radiation*, 6, 445–447, 1999.
- [153] T. Rajh, J. Nedeljkovic, L. Chen, O. Poluektov, M. Thurnauer, Improving Optical and Charge Separation Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by Surface Modification with Vitamin C, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 3515–3519, 1999.
- [154] M. Hernández-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J. Coronado, M. Anderson, Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of methyl cyclohexane and toluene in air over TiO<sub>2</sub>–

- ZrO<sub>2</sub> thin films: Influence of the aromaticity of the target molecule on deactivation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101, 283–293, 2011.
- [155] F. Fresno, M. Hernandez-Alonso, D. Tudela, J. Coronado, J. Soria, Photocatalytic degradation of toluene over doped and coupled (Ti,M)O<sub>2</sub> (M = Sn or Zr) nanocrystalline oxides: Influence of the heteroatom distribution on deactivation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 598–606, 2008.
- [156] J. Yu, J. Lin, R. Kwok, Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solutions for the Photocatalytic Degradation of Acetone in Air, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (26), 5094–5098, 1998.
- [157] X. Fu, L. Clark, Q. Yang, M. Anderson, Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, *Environmental Science and Technology*, 30, 647–653, 1996.
- [158] Y. Liu, H. Yu, Z. Lv, S. Zhan, J. Yang, X. Peng, Y. Ren, X. Wu, Simulated-sunlight-activated photocatalysis of methylene blue using cerium-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructured fibers, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (10), 1867–1875, 2012.
- [159] R. Kumar, J. Rashid, M. Barakat, Zero valent Ag deposited TiO<sub>2</sub> for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation, *Colloids and Interface Science Communications*, 5, 1-4, 2015.
- [160] M. Kosmulski, The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase, *Advances in Colloid and Interface Science*, 99, 255–264, 2002.
- [161] L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, H. Sun, Preparation and performances of mesoporous TiO<sub>2</sub> film photocatalyst supported on stainless steel, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 287–292, 2003.
- [162] S. Kim, M. Heo, S. Hahn, C. Lee, J. Joo, J. Kim, I.-K. Yooc, E. Kim, Optical and photocatalytic properties of Pt-photodeposited sol–gel TiO<sub>2</sub> thin films, *Materials Letters*, 59, 2059–2063, 2005.

## **7. Izvod**

U doktorskoj disertaciji pod nazivom: „Optimizacija i fotokatalitička primena nanostrukturnog TiO<sub>2</sub>“, izvršena je sinteza katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha i tankog filma.

Katalizatori na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha sintetisani su modifikovanom sol-gel metodom sinteze i naknadno hemijski modifikovani upotrebom/ugradnjom odabranog dopanta (ZrO<sub>2</sub>) u različitim masenim udelima. Sa ciljem optimizacije i definisanja uslova sinteze katalizatora u obliku praha ispitivani su uticaji različitih parametara procesiranja kao što su: izbor prekursora, pH vrednost sredine, primena različitih termičkih tretmana i slično.

Sinteza (mezoporoznih) katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku tankog filma izvršena je „dip coating“ tehnikom uranjanja/izranjanja supstrata iz rastvora prekursora u kombinaciji sa EISA metodom uz korišćenje polimera, tzv. strukturno-dirigujućih agenasa (Pluronic F127 i PSM02). Variranjem parametara prilikom procesiranja/sinteze katalizatora u obliku tankog filma (izbora prekursora, sastava rastvora prekursora, brzine uranjanja i izranjanja supstrata u rastvor prekursora, temperature kalcinacije i slično) mogu se kontrolisati fizičko-hemijska svojstva katalizatora, homogenost materijala, dijametar pora, međusobna povezanost pora u poroznom sistemu katalizatora, debljina dobijenog katalitičkog filma i slično. Pomenute karakteristike su u direktnoj korelaciji sa efikasnošću sintetisanih katalizatora u ispitivanim/odabranim reakcijama fotokatalize.

U okviru disertacije izvršena je kompletna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih katalizatora (ispitivanje teksturalnih, strukturnih, morfoloških, površinskih i termijskih svojstava katalizatora). Fotokatalitička efikasnost/aktivnost sintetisanih katalizatora ispitivana je u reakcijama fotokatalitičke degradacije/konverzije organskih polutanata boja (metilen plavo i kristal violet) i pesticida (2,4-dihlorfenoksisirćetna kiselina). Pored toga, ispitivana je i antimikrobna aktivnost sintetisanih materijala prema odabranim gram-negativnim i gram-pozitivnim bakterijskim vrstama (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* i *Staphylococcus aureus*).

Sa ciljem postizanja većeg efekta razgradnje i/ili konverzije organskih polutanata izvršeno je ispitivanje uticaja niza procesnih parametara kao što su: uticaj količine/doze primenjenog katalizatora, uticaj inicijalne koncentracije boja, pH vrednosti model rastvora boja, talasne dužine zračenja, ponovno korišćenje katalizatora u ciklusima i slično.

Rezultati dobijeni ispitivanjem teksturalnih karakteristika katalizatora na bazi TiO<sub>2</sub> u obliku praha, ukazuju na postojanje povoljne specifične površine i zapremine pora koje omogućuju



nesmetan transport i difuziju reaktanata/polutanata do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju intermedijera/produkata reakcije sa katalitički aktivnih centara natrag u reakcionu smešu. Rezultati stukturkih karakteristika ukazuju na postojanje katalitički aktivnih kristalnih faza (anataza i/ili rutila  $\text{TiO}_2$ ) i optimalne veličine kristalita  $\text{TiO}_2$ ; morfološke karakteristike reljefa površine potvrđuju da sintetisani katalizatori sadrže čestice nano-dimenzija, te da se mogu karakterisati solidnim/dobrim poroznim sistemom, prisustvom interkristalitnih i interaglomeratnih pora; ispitivanje površine katalizatora (FTIR metodom) ukazuje na postojanje kiselih katalitički aktivnih centara koji se smatraju bitnim za odigravanje fotokatalitičkih procesa.

Može se zaključiti/primetiti da se dopirani katalizatori na bazi  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  u obliku praha karakterišu bimodalnom/multimodalnom distribucijom veličine pora, kao i većom količinom većih mezopora u poređenju sa nedopiranim katalizatorima, što rezultuje u postizanju većeg stepena fotokatalitičke efikasnosti. Pored toga, primećeno prisustvo smeše kristalnih faza (anataz, rutil i/ili brucit  $\text{TiO}_2$  kao i m/t- $\text{ZrO}_2$  i/ili  $\text{ZrTiO}_4$ ), povećanje kristaličnosti strukture, kao i veća ukupna kiselost katalizatora kod kojih je  $\text{ZrO}_2$  inkorporiran u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ , takođe se može korelisati sa većom fotokatalitičkom aktivnošću/efikasnošću dopiranih katalizatora u poređenju sa nedopiranim.

Utvrđeno je da je proces dopiranja katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  uz primenu odgovarajućih parametara sinteze (sa odgovarajućim/optimizovanim masenim udelom dopanta i kalcinacija na odgovarajućoj temperaturi) obezbedio dobijanje materijala superiornijih fizičko-hemijskih karakteristika koje su potvrđene uvećanom fotokatalitičkom efikasnošću u poređenju sa nedopiranim katalizatorima.

Primena katalizatora u obliku tankog filma sa polimerom Pluronic F127, rezultovala je u dobijanju povoljnijih fizičko-hemijskih svojstava (veće specifične površine, naprednijim morfološkim svojstvima – potpunom pokrivenošću površine supstrata bez neželjenih pukotina, visokom poroznošću sa visoko uređenim i organizovanim poroznim sistemom, te dobrom međupovezanošću pora) i veće fotokatalitičke aktivnosti/efikasnosti u ispitivanim reakcijama u poređenju sa katalizatorom u obliku tankog filma koji je sintetisan korišćenjem polimera PSM02.

Ispitivanje procesnih parametara ukazuje na dobijanje većeg stepena degradacije prilikom primene veće količine katalizatora i prilikom ispitivanja nižih inicijalnih koncentracija model polutanata (boja). Veća efikasnost je postignuta prilikom primene niže talasne dužine zračenja

(veće energije). Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora polutanta (boja) ukazuje na veći stepen razgradnje u baznim uslovima sredine. Ponovno korišćenje katalizatora u ciklusima (bez predhodnog pečišćavanja i/ili regeneracije katalizatora) ukazuje na to da nije došlo do značajnog smanjenja efikasnosti katalizatora u uslovima dužeg rada/ponovnog korišćenja.

Dobijeni rezultati ukazuju na postojanje visoke antimikrobne aktivnosti sintetisanih katalizatora kako u obliku praha (nedopiranih i dopiranih), tako i u obliku tankog filma (bilo da je u pitanju katalizator sintetisan sa polimerom Pluronic F127 ili PSM02).

Sintetisani katalizatori na bazi  $\text{TiO}_2$ , a naročito katalizatori dopirani optimizovanom količinom dopanta ( $\text{ZrO}_2$ ) i kalcinirani na optimizovanoj temperaturi kalcinacije mogu se koristiti kao obećavajući, isplativi katalizatori za prečišćavanje voda.

Rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije ukazuju na to da parametri procesiranja/sinteze katalizatora imaju ključan uticaj na kompletni dizajn i fizičko-hemijske karakteristike katalizatora koje dalje determinišu fotokatalitičku efikasnost u ispitivanim reakcijama degradacije/konverzije organskih polutanata u cilju očuvanja životne sredine.

## **8. Summary**

In the PhD thesis entitled: "Optimisation and photocatalytic application of nanostructured TiO<sub>2</sub>", the various/different series of TiO<sub>2</sub>-based catalyst were synthesized in the form of a powder and thin film.

The TiO<sub>2</sub>-based catalysts in the powder form were synthesized by the modified sol-gel synthesis method, and subsequently chemically modified using the selected dopant (ZrO<sub>2</sub>) with different wt. % of the dopant. In order to optimize and define synthesis conditions of the catalysts in powder form the influence of different process parameters was investigated such as: choice of precursors, pH of the precursor solution, different temperature treatment which the catalysts were subjected to, etc.

Mesoporous TiO<sub>2</sub>-based catalysts, in the form of a thin film, were prepared by the dip coating technique using an evaporation-induced, self-assembly method (EISA), with the use of selected polymers as a template (Pluronic F127 and PSM02). Variation of processing parameters during the synthesis of thin film catalyst (choice of precursors, the composition of the solution precursor, dip coating withdrawal rate, the calcination temperature, etc.) provides a possibility to control the physico-chemical properties of the catalyst, the homogeneity of the material, the pore diameter, interconnectivity of pores in the porous system of the catalyst, thickness of the resulting catalytic film, etc. These features are in direct correlation with the efficiency of the synthesized catalyst in selected photocatalytic reactions.

In the scope of this dissertation, a complete physico-chemical characterization of photocatalysts was performed (characterization of textural, structural, morphological, surface and thermal properties of the catalysts).

The efficiency/activity of the synthesized catalysts was investigated in the reactions of photocatalytic degradation/conversion of organic pollutants, dyes (methylene blue and crystal violet) and pesticide (2,4-dichlorophenoxyacetic acid). In addition, the antimicrobial activity of the synthesized TiO<sub>2</sub> based material, in the form of a powder and thin film, against selected gram-negative and gram-positive bacterial species (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* and *Staphylococcus aureus*) was tested as well.

With the aim of achieving greater organic pollutants degradation, the influence of various process parameters was investigated, such as: quantities of catalyst used (catalyst dosage), the

initial dye concentration, pH value of the dye model solution, wavelength of illumination, re-use of the catalyst in repeated cycles, etc.

Investigation of textural characteristics of the catalysts in the powder form indicated the existence of a favorable surface area and pore volume, which facilitates an easier transport and diffusion of the reactants/pollutants to the catalytically active centers, as well as the diffusion of the intermediates/products of reaction from catalytically active centers, back into the reaction mixture. Results of the structural characteristics suggest the existence of catalytically active crystal phases (anatase and/or rutile crystal phase of  $\text{TiO}_2$ ), and the optimum size of the  $\text{TiO}_2$  crystallites; the morphological characteristics of the surface confirmed that the synthesized catalysts comprise of nano-size particles, and that can be characterized by a well porous system, presence of intercrystalline and interagglomerate pores; the FTIR results implies the existence of acidic catalytically active centers of the catalysts, which are considered important for the photocatalytic process.

It can be concluded/noted that the achieved bimodal/multimodal distribution of pore sizes as well as higher amount of greater mesopores in size in the case of the Zr-doped titania herein resulted in greater photocatalytic activity. In addition, different compositions of crystal phases (anatase, rutile and/or brookite  $\text{TiO}_2$  as well as m/t- $\text{ZrO}_2$  and/or  $\text{ZrTiO}_4$ ) and improved crystalline structure, as well as higher total surface acidity achieved after incorporation of  $\text{ZrO}_2$  dopant into titania crystal lattice, can also be related to more effective photocatalytic activity compared to the pure titania catalyst.

It has been found that the process of doping of  $\text{TiO}_2$ -based catalysts under appropriate synthesis conditions (with the corresponding wt.% of the dopant, followed by appropriate thermal treatment) provided a material of a superior physico-chemical properties, which have been confirmed by increased photocatalytic efficiency compared with pure  $\text{TiO}_2$  catalysts.

The application of the thin film catalyst with the polymer Pluronic F127, has resulted in more favorable physico-chemical properties (larger specific surface area, complete crack-free surface coverage of substrate, extensive porosity of mesoporous  $\text{TiO}_2$  film, highly ordered porous system with well interconnected pore structure) and greater activity in the photocatalytic reactions in comparison with a catalyst which was synthesized by using a polymer PSM02.

Variations of process parameters showed higher levels of dye degradations with the increases of catalysts dosages and decreases of initial dye concentrations. Greater efficiency was achieved when lower wavelength of the radiation was applied (higher energy). Investigation of the effect of the solution pH of pollutant (dye) indicates a greater decomposition degree under basic conditions of the environment. Under long run working conditions, the photocatalytic ability of catalysts (without the photocatalyst being subject to any cleaning treatments between cycles) was not significantly diminished.

The results obtained point to the high antimicrobial activity of the catalysts synthesized both in the form of powder (pure and doped) and thin film (the catalysts synthesized from both Pluronic F127 or PSM02).

The synthesized pure titania catalysts and particularly titania doped with the optimized content of dopant ( $ZrO_2$ ) and calcined at optimized temperature can be used as promising costeffective and environmentally friendly catalysts for purification of water(s).

The results obtained in the scope of this dissertation indicated that the parameters of the catalysts processing/synthesis have a crucial influence on the complete design and physico-chemical characteristics of the catalyst, which further determine the photocatalytic efficiency in the examined degradation reactions/conversion of organic pollutants for the purpose of preserving/protecting the environment.

## **9. Biografija**

Marija B. Vasić je rođena 25. Jula 1984. godine u Nišu. Osnovnu školu Jovan Popović i srednju medicinsku školu, završila je u Kruševcu.

Prirodno-matematički fakultet u Nišu, Odsek za hemiju, upisala je školske 2003/04. godine. Osnovne studije završila je 05.10.2009. godine sa prosečnom ocenom 8,64 i ocenom 10 na diplomskom radu, pod nazivom „Sinteza Mg-Al slojevitog dvostrukog hidroksida kao materijala za uklanjanje sintetičke tekstilne boje Procion Red MX-5B iz vode“. Doktorske akademske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu upisala je školske 2009/10 godine i položila sve ispite predviđene studijskim programom, sa ocenom 10.

Od 2011. godine angažovana je kao istraživač na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije ON 172061 pod nazivom: „Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda, modifikovanih prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima“.

Od školske 2012/13. godine angažovana je u izvođenju praktične nastave na predmetima Katedre za Primenjenu i industrijsku hemiju, na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu.

U okviru projekta TEMPUS ISIS JP 510985-2010 obavila je stručnu praksu na Institutu “Archipelagos Institute of Marine Conservation” na ostrvu Samos u Grčkoj (mesec dana).

Objavila je 2 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), 1 rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), 6 radova u međunarodnim časopisima (M23) i 2 rada u časopisima nacionalnog značaja (M52). Rezultate svojih istraživanja saopštila je na međunarodnim i nacionalnim naučnim skupovima.



## **10. Bibliografija**

**Radovi u vhnuskim međunarodnim časopisima, M<sub>21</sub> (poena: 8)**

Zarubica Aleksandra R., **Vasić B. Marija**, Antonijević Milan D., Randjelović Marjan S., Momčilović Milan Z., Krstić Jugoslav B., Nedeljković, Jovan M., Design and photocatalytic ability of ordered mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films, *Materials Research Bulletin*, 57 (2014) 146–151.

Mina M. Medić, **Marija B. Vasić**, Aleksandra R. Zarubica, Lidija V. Trandafilović, Goran Dražić, Miroslav D. Dramićanin, Jovan M. Nedeljković, Enhanced photoredox chemistry in surface-modified Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nano-powders with bidentate benzene derivatives, *RSC Advances* 6 (2016) 94780-94786.

**Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima, M<sub>22</sub> (poena: 5)**

**Marija B. Vasić**, Marjan S. Randjelović, Milan Z. Momčilović, Branko Z. Matović, Aleksandra R. Zarubica, Degradation of crystal violet over heterogeneous TiO<sub>2</sub>-based catalysts: The effect of process parameters, *Processing and Application of Ceramics* 10 (3) (2016) 189-198.

**Radovi u međunarodnim časopisima, M<sub>23</sub> (poena: 3)**

**Vasic Marija B.**, Randjelovic Marjan S., Mitrovic Jelena Z., Stojkovic Nikola I., Matovic Branko Z., Zarubica Aleksandra R. Decolorization of crystal violet over TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with zirconia photocatalysts, *Chemical Industry*, (2016) DOI:10.2298/HEMIND160521036V.

Milos Marinkovic, Nikola Stojkovic, **Marija Vasic**, Radomir Ljupkovic, Tijana Stamenkovic, Marjan Randjelovic, Aleksandra Zarubica, KI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as heterogeneous catalyst in biodiesel preparation: K<sup>+</sup> key factor for catalyst efficiency, *Oxidation communications* (2016) book 3, vol 39.

Milos M. Marinkovic, Nikola I. Stojkovic, **Marija B. Vasic**, Radomir B. Ljupkovic, Sofija M. Rancic, Boban R. Spalovic, Aleksandra R. Zarubica, Synthesis of biodiesel from sunflower oil over potassium loaded alumina as heterogeneous catalyst: the effect of process parameters, *Hemijska industrija* DOI:10.2298/HEMIND150807001M (2016).

Zarubica, Aleksandra R., Randjelović, Marjan S., Momčilović, Milan Z., Stojković, Nikola I., **Vasić, Marija B.**, Radulović, Niko S., The balance between acidity and tetragonal phase fraction in the favorable catalytic act of modified zirconia towards isomerized *n*-hexane(s), *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, 7 (1-2) (2013) 62-69.

Stojković, Nikola I., **Vasić, Marija B.**, Marinković, Miloš M., Randjelović, Marjan S., Purenović, Milovan M., Putanov, Paula S., Zarubica, Aleksandra R., A comparative study of *n*-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 18 (2) 209–220 (2012).

Zarubica, Aleksandra R., Kostić, Danijela A., Rančić, Sofija M., Popović, Žarko L., **Vasić, Marija B.**, Radulović, Niko S., An Improvement of the Eighth Grade Pupils' Organic Chemistry Knowledge with the Use of a Combination of Educational Tools: An Evaluation Study – Expectations and Effects, *New Educational Review*, 30 (4) (2012) 93-102.

#### **Radovi u časopisima nacionalnog značaja (M52)**

**Marija B. Vasić**, Aleksandra R. Zarubica, Decolorisation of methylene blue over titania-based catalysts: The influence of different pH value used in the catalyst preparation procedure, *Advanced technologies* 5(2) (2016) 12-17.

Dragana Marković, Aleksandra Zarubica, Nikola Stojković, **Marija Vasić**, Milorad Cakić, Goran Nikolić, Alginates and similar exopolysaccharides in biomedical application and pharmacy: Controlled delivery of drugs, *Advanced technologies*, 5(1) (2016) 39-52.

#### **Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini (M33)**

Zarubica, Aleksandra R., Stojković, Nikola I., Randjelović, Marjan S., Marinković, Miloš M., Radulović, Niko S., **Vasić, Marija B.** (2012) Influence of different parameters on biodiesel yield using CaO heterogeneous catalyst, *Physical Chemistry 2012*, 11<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28 September 2012, C-05-P, 165-169, ISBN: 978-86-82475-27-9.

A. Zarubica, **M. Vasic**, M. Marinkovic, N. Stojkovic, J. Nedeljkovic, Photocatalytic decolorisation of selected organic dyes by mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films, 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26 September 2014, C-16-P, 280-283, ISBN 978-86-82475-30-9.

**Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M<sub>34</sub>)**

N. Stojkovic, **M. Vasic**, M. Marinkovic, M. Randjelovic, M. Purenovic, A. Zarubica, A comparative study of *n*-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia, Book of abstracts, 9<sup>th</sup> Symposium “Novel Technologies and Economic Development”, Leskovac, October 21-22, 2011, 92, ISBN: 978-86-82367-92-5.

M. Marinkovic, **M. Vasic**, N. Stojkovic, P. Putanov, N. Radulovic, A. Zarubica, Mesoporous zirconia modified by phosphates: An impact on structural and catalytic properties in isomerization of *n*-hexane, 4<sup>th</sup> International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Book of Abstracts, 6-9 September, Bulgaria, 2011, P2-32, 133.

**M. Vasic**, M. Marinkovic, N. Stojkovic, P. Putanov, A. Zarubica, Tungstate impact on mesoporous zirconia properties in isomerization of *n*-hexane, 4<sup>th</sup> International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Book of Abstracts, 6-9 September, Bulgaria, 2011, P2-33, 134.

**Vasić, Marija B.**, Ljupković, Radomir B., Radulović, Niko S., Putanov, Paula S., Momčilović, Milan Z., Zarubica, Aleksandra R. (2012) Combined Methods for Mono-, Di- and Triglycerides Determination: a Biodiesel Production over CaO Catalyst, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25 2012, St. Petersburg, Russia, PP-IV-24, 309.

Stojković, Nikola I., **Vasić, Marija B.**, Randjelović, Marjan S., Radulović, Niko S., Putanov, Paula S., Zarubica, Aleksandra R. (2012) Influence of Different Parameters on Yield of Biodiesel Produced over CaO Catalyst, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25 2012, St. Petersburg, Russia, OY-IV-6, 107.

Randjelović, Marjan S., Stojković, Nikola I., **Vasić, Marija B.**, Marinković, Miloš M., Zarubica, Aleksandra R., (2013) Photocatalytic decomposition of selected organic dye with TiO<sub>2</sub> and M-modified TiO<sub>2</sub> catalysts, Workshop SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalized Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM).

Marinković, Miloš M., Stojković, Nikola I., **Vasić, Marija B.**, Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., (2013) The influence of various reaction parameters over alumina as support with base promoter on the activity in the transesterification reaction of sunflower oil, Workshop SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalized Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM).

Stojković, Nikola I., **Vasić, Marija B.**, Marinković, Miloš M., Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., (2013) Influence of different parameters on the activity of sulfated zirconia catalyst in the reaction of transesterification of sunflower oil, Workshop SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalized Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM).

**Saopštenja sa nacionalnog skupa štampana u celini (M63)**

**Vasić, Marija B.**, Stojković, Nikola I., Marinković, Miloš M., Randjelović, Marjan S., Radulović, Niko S., Zarubica, Aleksandra R. (2013) Process parameters affecting TiO<sub>2</sub> photo-catalytic activity, 6<sup>th</sup> Symposium Chemistry and Environmental Protection, EnviroChem, May 21-24 2013, Vršac, Serbia, 344-345, ISBN: 978-86-7132-052-8.

Nikola Stojkovic, **Marija Vasic**, Milos Marinkovic, Aleksandra Radovanovic, Aleksandra Zarubica, Blaga Radovanovic, Photocatalytic decolourisation of selected dyes by TiO<sub>2</sub> thin films, 7<sup>th</sup> Symposium Chemistry and Environmental Protection, EnviroChem, June 9-12, 2015, Palic, Serbia, Appendix, 3-4, ISBN: 978-86-7132-058-0.

## **11. Izjave autora**



---

## ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом:  
Оптимизација и фотокаталитичка примена наноструктурног  $\text{TiO}_2$

---

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 15.05.2017.

Аутор дисертације:

Марија Б. Васић

Потпис аутора дисертације:

Марија Васић



---

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА  
ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

Оптимизација и фотокаталитичка примена наноструктурног  $\text{TiO}_2$

---

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 15.05.2017.

Аутор дисертације:

Марија Б. Васић

Потпис аутора дисертације:

Марија Васић





## ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:  
Оптимизација и фотокаталитичка примена наноструктурног  $TiO_2$

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

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

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

У Нишу, 15.05.2017.

Аутор дисертације:

Марија Б. Васић

Потпис аутора дисертације:

Марија Васић

## ТИПОВИ ЛИЦЕНЦИ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ

### **1. Ауторство (CC BY)**

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

### **2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)**

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

### **3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)**

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 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 (CC BY-NC-SA)**

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од 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 (CC BY-ND)**

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 аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

### **6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)**

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од 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.