



**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET**



# **Strukturna i fotokatalitička svojstva sistema na bazi modifikovanih slojevitih hidroksida i oksida titana**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:  
prof. dr Tatjana Vulić

Kandidat:  
mr Milica Hadnađev-Kostić

26.08.2013, Novi Sad

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**Tehnološki Fakultet**  
**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

<b>Redni broj:</b> RBR	
<b>Identifikacioni broj:</b> IBR	
<b>Tip dokumentacije:</b> TD	Monografska dokumentacija
<b>Tip zapisa:</b> TZ	Tekstualni štampani materijal
<b>Vrsta rada (dipl., mag., dokt.):</b> VR	Doktorska disertacija
<b>Ime i prezime autora:</b> AU	Milica Hadnađev-Kostić
<b>Mentor (titula, ime, prezime, zvanje):</b> MN	dr Tatjana Vulić, vanredni profesor
<b>Naslov rada:</b> NR	<b>Strukturna i fotokatalitička svojstva sistema na bazi modifikovanih slojevitih hidroksida i oksida titana</b>
<b>Jezik publikacije:</b> JP	srpski, latinica
<b>Jezik izvoda:</b> JI	srpski, engleski
<b>Zemlja publikovanja:</b> ZP	Srbija
<b>Uže geografsko područje:</b> UGP	Vojvodina
<b>Godina:</b> GO	2013
<b>Izdavač:</b> IZ	autorski reprint
<b>Mesto i adresa:</b> MA	21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

<b>Fizički opis rada:</b> FO	Broj poglavlja: 7 Broj Strana: 160 Broj Slika/Grafika: 157 Broj Tabela: 32 Broj Literaturnih citata: 205 Broj Priloga: 1
<b>Naučna oblast:</b> NO	Tehničko-tehnološke nauke
<b>Naučna disciplina:</b> ND	Tehnološko inženjerske hemije
<b>Predmetna odrednica, ključne reči:</b> PO	slojeviti hidroksidi, titan(IV)-oksid, poluprovodnici, fotokataliza, zaštita životne okoline
<b>UDK</b>	
<b>Čuva se:</b> ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu
<b>Važna napomena:</b> VN	
<b>Izvod:</b> IZ	<p>Usled visoke fotokatalitičke efikasnosti u procesima prečišćavanja voda i vazduha, titan(IV)-oksid (<math>\text{TiO}_2</math>) se u poslednje vreme sve više ispituje u oblasti zaštiti životne okoline. Međutim usled visokih zahteva koje fotokatalizatori u ovoj oblasti treba da zadovolje, kao što su aktivnost, selektivnost, netoksičnost, ekonomičnost i stabilnost, potreba za razvojem fotokatalizatora sa povoljnijim karakteristikama se sve više nameće kao prioritet za buduća istraživanja. Inovativni pristup ove doktorske disertacije je usmeren upravo ka razvoju novih kompleksnih sistema na bazi oksida titana i slojevitih hidroksida, osvrćući se na postavljenu polaznu hipotezu o mogućem sinergetskom efektu komponenata u dostizanju visoke fotokatalitičke efikasnosti, kao i u poboljšanju njihovih opštih katalitičkih performansi. ZnAl i NiAl slojeviti hidroksidi su izabrani kao nosači aktivne komponente (<math>\text{TiO}_2</math>). Modifikacija postojećih metoda sinteze je izvršena kako bi se pospešila interakcija aktivne komponente i nosača. Komparativna istraživanja novonastalih materijala pripremljenih primenom četiri nove metode sinteze pokazala su da se izborom metodologije sinteze i prirode interakcije između aktivne faze <math>\text{TiO}_2</math> i aktivnog nosača mogu poboljšati fotokatalitičke performanse kompozitnih materijala u odnosu na referentne vrednosti dobijene za ZnAl slojevite hidrokside. Iako je udeo <math>\text{TiO}_2</math> veoma mali u novonastalim kompleksnim sistemima, fotokatalitička efikasnost razgradnje model polutanta je zadovoljavajuća, usled poboljšane dostupnosti aktivnih centara i usled limitiranja aglomeracije <math>\text{TiO}_2</math>. Potvrđeno je da metoda i uslovi sinteze bitno utiču na strukturu, teksturu i površinske karakteristike formiranih kompozita, uz rezultujuće značajne razlike i u fotokatalitičkim svojstvima sintetisanih materijala. Komparativna ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti uz primenu odabranih test reakcija (razgradnje metilenskog plavog, rodamina B i metil oranža) pokazala su da uzorci sintetisani metodom impregnacije u baznoj sredini pokazuju najbolje fotokatalitičke performanse u širem spektru zračenja, što je pripisano formiranju faza ZnO i <math>\text{ZnTiO}_4</math> u ovim uslovima, detektovanih XRD, FTIR i XPS analizama. Takođe, mikrobiološke analize na antimikrobno dejstvo su pokazale da, iako <math>\text{TiO}_2</math> ne pokazuje inhibitoran efekat, uzorci sintetisani impregnacijom u baznoj sredini imaju i najizraženiji inhibitorni efekat na rast gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija, što dodatno ukazuje na doprinos sinergetskog efekta slojevitih oksida i aktivne faze</p>

	<p>mešovitih oksida u formiranju aktivnih centara visoke fotokatalitičke aktivnosti. Uzorci dobijeni primenom metoda koprecipitacije pokazuju nižu, ali zadovoljavajuću fotokatalitičku aktivnost, dok uzorci sintetisani metodom impregnacije u neutralnoj sredini pokazuju najnižu fotokatalitičku aktivnost i mali inhibicioni efekat.</p> <p>Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji dala su doprinos novim saznanjima o karakteristikama kompozitnih materijala tipa <math>\text{TiO}_2/\text{ZnAl}</math> slojeviti hidoksidi bitnim za obezbeđenje fotokatalitičke aktivnosti materijala ovog tipa u širem spektru zračenja (UV/VIS), kao i ukupnih performansi koje omogućuju njihovu primenu u različitim ekološkim procesima (prečišćavanje vode i vazduha od organskih, neorganskih i bioloških polutanata).</p>
<b>Datum prihvatanja teme od strane NN veća:</b> <b>DP</b>	07.11.2012.
<b>Datum odbrane:</b> <b>DO</b>	
<b>Članovi komisije:</b> <b>(ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status)</b> <b>KO</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li><b>1. dr Radmila Marinković-Nedućin, profesor emeritus,</b> Univerzitet u Novom Sadu, predsednik</li> <li><b>2. dr Tatjana Vulić, vanredni profesor</b> Tehnološki Fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, mentor</li> <li><b>3. dr Dušan Jovanović, naučni savetnik</b> Univerzitet u Beogradu, IHTM Institut za katalizu i hemijsko inženjerstvo, član</li> <li><b>4. dr Aleksandar Nikolić, redovni profesor</b> Prirodno-matematički Fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, član</li> <li><b>5. dr Radmila Šećerov-Sokolović, redovni profesor</b> Tehnološki Fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, član</li> </ol>

**UNIVERSITY OF NOVI SAD**  
**Faculty of Technology, Novi Sad**  
**KEY WORD DOCUMENTATION**

<b>Accession number:</b> ANO	
<b>Identification number:</b> INO	
<b>Document type:</b> DT	Monograph documentation
<b>Type of record:</b> TR	Textual printed material
<b>Contents code:</b> CC	Ph. D. thesis
<b>Author:</b> AU	Milica Hadnađev-Kostić
<b>Mentor:</b> MN	Prof. Dr Tatjana Vulić
<b>Title:</b> TI	<b>Structural and photocatalytic characteristics of systems based on modified layered hydroxides and titanium oxide</b>
<b>Language of text:</b> LT	Serbian
<b>Language of abstract:</b> LA	English, Serbian
<b>Country of publication:</b> CP	Serbia
<b>Locality of publication:</b> LP	Vojvodina
<b>Publication year:</b> PY	2013
<b>Publisher:</b> PU	Faculty of Technology
<b>Publication place:</b> PP	21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

<b>Physical description:</b> <b>PD</b>	Chapters: 7 Pages: 160 Figures/Graphs: 157 Tables: 32 References: 205 Appendix: 1
<b>Scientific field</b> <b>SF</b>	Technical Technological Science
<b>Scientific discipline</b> <b>SD</b>	Technological Engineering Chemistry
<b>Subject, Key words</b> <b>SKW</b>	Layered hydroxides, titanium dioxides, semiconductors, photocatalysis, environmental protection
<b>UC</b>	
<b>Holding data:</b> <b>HD</b>	The Library of the Faculty of Technology, University of Novi Sad
<b>Note:</b> <b>N</b>	
<b>Abstract:</b> <b>AB</b>	<p>Recently, titanium-dioxide (<math>\text{TiO}_2</math>) has been extensively researched in the field of environmental protection due to its high photocatalytic efficiency in processes for water and air purification. Considering the high demands that are constantly set for photocatalysts in this field of research, such as activity, selectivity, stability, cost-effective and non-toxic, the need to develop photocatalysts with better characteristics is becoming increasingly evident as a priority for future research. The novel approach of this Ph.D. thesis is oriented towards the development of new complex systems on the basis of titanium-dioxide and layered double hydroxides, taking into account the hypothesis about their possible synergetic effect achieving high photocatalytic efficiency and obtaining better overall catalytic performances. ZnAl and NiAl layered double hydroxides have been chosen as the catalyst support of the active component (<math>\text{TiO}_2</math>). In order to initiate the interaction between the active component and support, current synthesis methods have been modified. The novel materials were synthesized using four new different synthesis methods. Comparative investigation showed that the synthesis method, as well as the nature of the interaction between the active phase and the support can improve the overall photocatalytic performances of the composite materials when compared to the referent values obtained from ZnAl layered double hydroxides. Although the <math>\text{TiO}_2</math> amount is low in the novel complex systems, photocatalytic efficiency for the degradation of model pollutants is satisfactory due to improved accessibility to the active centres, as well as due to limitation of <math>\text{TiO}_2</math> agglomeration. It was confirmed that the synthesis method and conditions considerably affect the structural, textural and surface characteristics of the formed composites, resulting in significant differences in photocatalytic characteristics of the synthesized materials. Comparative research of photocatalytic efficiency in the chosen test reactions (methylene blue, rhodamine B, and methyl orange degradation) showed that the samples synthesized by the wet impregnation method in alkaline solution exhibited the best photocatalytic performance in the wide range of radiation that attributed to the formation of ZnO phase and <math>\text{ZnTiO}_4</math> detected by XRD, FTIR and XPS analysis. Also, the research on the antimicrobial activity showed that, although <math>\text{TiO}_2</math> has no inhibitory effect, the samples synthesized by the wet impregnation method in alkaline solution have the highest inhibitory effect on the</p>

	<p>growth of gram-positive and gram-negative bacteria, confirming the contribution of the synergic effect to the formation of active centres with high photocatalytic activity. The samples obtained by the coprecipitation method had lower, but satisfactory photocatalytic activity, while samples synthesized by the wet impregnation method in water solution showed the lowest photocatalytic activity, as well as low inhibitory effect on the bacteria growth.</p> <p>The research in this Ph.D. thesis contributed to the knowledge on the characteristics of novel composite materials TiO<sub>2</sub>/ZnAl layered hydroxides that are of essential importance concerning their photocatalytic activity in the wide range of radiation (UV / VIS), as well as their overall performance that enable their use in a variety of ecological processes, such purification of water and air pollution from organic, inorganic and biological pollutants.</p>
<b>Accepted on Scientific Board on: AS</b>	07.11.2012.
<b>Defended: DE</b>	
<b>Thesis Defend Board: DB</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li><b>1. Dr Radmila Marinković-Nedučin, Professor Emeritus,</b> University of Novi Sad, president</li> <li><b>2. Dr Tatjana Vulić, Associate Professor</b> Faculty of Technology, University of Novi Sad, mentor</li> <li><b>3. Dr Dušan Jovanović, Full Research Professor</b> University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy (I.Ch.T.M.), Center of Catalysis and Chemical Engineering, member</li> <li><b>4. Dr Aleksandar Nikolić, Full Professor</b> Faculty of Sciences, University of Novi Sad, member</li> <li><b>5. Radmila Šećerov-Sokolović, Full Professor</b> Faculty of Technology, University of Novi Sad, member</li> </ol>

## SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD I POSTAVKA PROBLEMA</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DEO</b>	<b>3</b>
2.1	FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST– OPŠTI PREGLED LITERATURE	3
2.2	SLOJEVITI HIDROKSIDI	6
2.2.1	STRUKTURA I SASTAV SLOJEVITIH HIDROKSIDA	6
2.2.2	SINTEZA SLOJEVITIH HIDROKSIDA	11
2.3	TERMIČKA AKTIVACIJA LDH	14
2.3.1	STRUKTURA MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH TERMIČKOM AKTIVACIJOM LDH	14
2.3.2	KARAKTERISTIKE MEŠOVITIH OKSIDA NASTALIH IZ LDH	16
2.3.3	PRIMENA MEŠOVITIH OKSIDA U HETEROGENIM KATALITIČKIM REAKCIJAMA	18
2.4	TITAN(IV)-OKSID ( $\text{TiO}_2$ )	20
2.4.1	KARAKTERISTIKE $\text{TiO}_2$	20
2.4.2	PRIMENA $\text{TiO}_2$ U ZAŠTITI OKOLINE	22
2.4.3	MODIFIKACIJA $\text{TiO}_2$ RADI POBOLJŠANIH FOTOKATALITIČKIH KARAKTERISTIKA	23
2.6	FOTOKATALIZA	28
2.6.1	MEHANIZMI FOTOKATALITIČKE REAKCIJE	28
2.6.2	UTICAJ RAZLIČITIH PARAMETARA NA FOTOKATALIČKU REAKCIJU	30
2.6.3	ISPITIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKE REAKCIJE - LANGMUIR-HINSHELWOOD MODEL	32
2.6.4	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI PROMENLJIVIM IZVORIMA ZRAČENJA	33
2.6.5	PRIMENA RAZLIČITIH ORGANSKIH BOJA U TEST REAKCIJAMA ZA ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOST	34
2.6.6	ANTIMIKROBNA AKTIVNOST	38
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	<b>43</b>
3.1	SINTEZA Ti-ZnAL-LDH I Ti-NiAL-LDH	43
3.1.1	SINTEZA ZnAL-LDH I NiAL-LDH – KOPRECIPITACIJA NISKE PREZASIĆENOSTI I IMPREGNACIJA $\text{TiO}_2$ U BAZNOJ I NEUTRALNOJ SREDINI	43
3.1.2	VLAŽNA IMPREGNACIJA $\text{TiO}_2$ U NEUTRALNOJ SREDINI	44
3.1.3	VLAŽNA IMPREGNACIJA $\text{TiO}_2$ U BAZNOJ SREDINI	45
3.1.4	SINTEZA ZnAL-LDH U SUSPENZIJI $\text{TiO}_2$ – ZAPREMINSKA KOPRECIPITACIJA	47
3.1.5	SINTEZA Ti-ZnAL-LDH– ZAJEDNIČKA KOPRECIPITACIJA	47
3.1.6	SASTAV I OZNAČAVANJE SINTETISANIH I KALCINISANIH FOTOKATALIZATORA	48
3.2	METODA KARAKTERIZACIJE SINTETISANIH MATERIJALA	50
3.2.1	RENTGENO-STRUKTURNA ANALIZA – XRD ANALIZA	50
3.2.2	SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM), ENERGETSKA DISPERZIONA SPEKTROSKOPIJA (EDS), MERENJE SREDNJIH VELIČINA ČESTICA UPOTREBOM PROGRAMA <i>IMAGEJ</i>	50
3.2.3	NISKOTEMPERATURNNA ADSORPCIJA AZOTA	50
3.2.4	TERMIJSKA ANALIZA (TG-DTA)	50
3.2.5	FTIR ANALIZA	50
3.2.6	XPS ANALIZA - FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA	51
3.3	ISPITIVANJE EFIKASNOSTI RAZGRADNJE PRI RAZLIČITIM IZVORIMA ZRAČENJA	52
3.3.1	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE EFIKASNOSTI RAZGRADNJE SINTETISANIH I KALCINISANIH UZORAKA PRI UV ZRAČENJU	52
3.3.2	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE EFIKASNOSTI RAZGRADNJE SINTETISANIH I KALCINISANIH UZORAKA PRI SUNČEVOM ZRAČENJU	53
3.3.3	ISPITIVANJE ANTIMIKROBNE AKTIVNOSTI SINTETISANIH I KALCINISANIH UZORAKA PRI UV ZRAČENJU	54



<b>4</b>	<b>REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>57</b>
4.1	XRD ANALIZA.....	57
4.1.1	XRD ANALIZA NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE .....	57
4.1.2	XRD ANALIZA UZORAKA IMPREGNISANIH U NEUTRALNOJ I BAZNOJ SREDINI .....	58
4.1.3	XRD ANALIZA Ti-Zn-Al UZORAKA SINTETISANIH KOPRECIPITACIJOM .....	62
4.1.4	STRUKTURNI PARAMETRI ISPITIVANIH UZORAKA.....	64
4.2	TG-DTA ANALIZA.....	68
4.2.1	TG-DTA ANALIZA AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE.....	68
4.2.2	TG-DTA ANALIZA UZORAKA SINTETISANIH RAZLIČITIM METODAMA.....	70
4.2.3	TG-DTA ANALIZA IMPREGNISANIH UZORAKA U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA .....	71
4.3	TEKSTURALNA ANALIZA .....	73
4.3.1	TEKSTURALNA ANALIZA AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE.....	73
4.3.2	TEKSTURALNA ANALIZA IMPREGNISANIH UZORAKA .....	75
4.3.3	TEKSTURALNA ANALIZA IMPREGNISANIH UZORAKA U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA .....	76
4.3.4	TEKSTURALNA ANALIZA UZORAKA SINTETISANIH RAZLIČITIM METODAMA.....	78
4.4	MORFOLOŠKE ANALIZE .....	80
4.4.1	MORFOLOGIJA AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE .....	80
4.4.2	MORFOLOGIJA UZORAKA IMPREGNISANIH U NEUTRALNOJ I BAZNOJ SREDINI .....	82
4.4.3	MORFOLOGIJA UZORAKA IMPREGNISANIH U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA.....	82
4.4.4	MORFOLOGIJA UZORAKA SINTETISANIH RAZLIČITIM METODAMA.....	82
4.5	ELEMENTARNA HEMIJSKA ANALIZA .....	86
4.5.1	EDS ANALIZA AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE.....	86
4.5.2	EDS ANALIZA UZORAKA IMPREGNISANIH U NEUTRALNOJ I BAZNOJ SREDINI.....	87
4.5.3	EDS ANALIZA UZORAKA IMPREGNISANIH U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA .....	88
4.5.4	EDS ANALIZA UZORAKA SINTETISANIH RAZLIČITIM METODAMA .....	89
4.6	MERENJE SREDNJE VELIČINE ČESTICA .....	90
4.7	FTIR ANALIZA .....	92
4.7.1	FTIR ANALIZA AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE .....	92
4.7.2	FTIR ANALIZA UZORAKA IMPREGNISANIH U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA.....	94
4.8	FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS).....	97
4.8.1	KVALITATIVNA ANALIZA UZORAKA IM_ZnAl_3Ti_B I K_ZnAl_3Ti_B PRIMENOM RAZLIČITIH IZVORA ZRAČENJA .....	97
4.8.2	KVANTITATIVNA ANALIZA UZORAKA IM_ZnAl_3Ti_B I K_ZnAl_3Ti_B .....	99
4.9	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI UV ZRAČENJU U REAKCIJI RAZGRADNJE METILENSKOG PLAVOG .....	105
4.9.1	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOST AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE .....	105
4.9.2	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOST UZORAKA IMPREGNISANIH U NEUTRALNOJ I BAZNOJ SREDINI....	107
4.9.3	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOST UZORAKA SINTETISANI RAZLIČITIM METODAMA SINTEZE .....	111
4.9.4	SINERGETSKI EFEKAT ZnAl_LDH I TiO <sub>2</sub> .....	112
4.10	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI SINTETISANIH UZORAKA U REAKCIJI RAZGRADNJE METIL ORANŽA .....	114
4.11	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI UV ZRAČENJU U REAKCIJI RAZGRADNJE RODAMINA B KAO MODEL POLUTANTA .....	117
4.11.1	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE.....	117
4.11.2	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI UZORAKA IMPREGNISANIH U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA.....	118
4.11.3	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI UZORAKA SINTETISANIH RAZLIČITIM METODAMA SINTEZE (BAZNA IMPREGNACIJA I KOPRECIPITACIONE METODE) .....	120

4.12 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI SUNČEVOM ZRAČENJU SA RODAMINOM B KAO MODEL POLUTANTOM .....	122
4.12.1 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI AKTIVNOG NOSAČA I AKTIVNE KOMPONENTE .....	122
4.12.2 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI UZORAKA IMPREGNISANIH U BAZNOJ SREDINI SA RAZLIČITIM TiO <sub>2</sub> UDELIMA.....	123
4.13 ISPITIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA PRI UV ZRAČENJU.....	125
4.13.1 KINETIKA FOTOKATALITIČKE REAKCIJE RAZGRADNJE METILENSKOG PLAVOG PRI UV ZRAČENJU .....	125
4.13.2 KINETIKA FOTOKATALITIČKE REAKCIJE RAZGRADNJE RODAMINA B PRI UV ZRAČENJU .....	129
4.14 ISPITIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA PRI SUNČEVOM ZRAČENJU.....	131
4.15 ZAVRŠNA RAZMATRANJA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI SINTETISANIH UZORAKA .....	134
4.16 ISPITIVANJE ANTIMIKROBNOG DEJSTVA.....	137
4.16.1 ISPITIVANJE ANTIMIKROBNE AKTIVNOSTI FOTOKATALIČKOG MATERIJALA NA RAST <i>ESCHERICHIA COLI</i> .	137
4.16.2 ISPITIVANJE ANTIMIKROBNE AKTIVNOSTI FOTOKATALIČKOG MATERIJALA NA RAST <i>STAPHYLOCOCCUS</i> <i>AUREUS</i> .....	144
<b>5 ZAKLJUČAK .....</b>	<b>150</b>
<b>6 PRILOG .....</b>	<b>152</b>
<b>7 LITERATURA.....</b>	<b>155</b>

## SLIKE

<b>Slika 1</b> Slojevita struktura hidrotalcita prema Feitknecht-u .....	7
<b>Slika 2</b> Periodni sistem elemenata, metali koji su upotrebljeni u slojevitoj strukturi slojevitih hidroksida: zeleno obojena – podaci objavljeni u časopisima; žuto obojeni – prijavljeni u patentima.....	7
<b>Slika 3</b> Struktura minerala brusita .....	8
<b>Slika 4</b> Kristalografska struktura LDH romboedarske simetrije: oktaedri sa M(II) katjonima - plavo obojeni; oktaedri sa M(III) katjonima koji su supstituisali deo M(II) katjona - crveno obojeni; međuslojni anjoni i molekuli vode - obojeni zelenom i žutom bojom.....	8
<b>Slika 5</b> Difraktogram slojevitih hidroksida.....	9
<b>Slika 6</b> Difraktogram ZnTi-LDH pri različitim molarnim odnosima $Zn^{2+}/Ti^{4+}$ (4:1, 3:1, 2:1).....	10
<b>Slika 7</b> Strukturni model termičke razgradnje slojevitih hidroksida .....	14
<b>Slika 8</b> TG-DTA krive karakteristične za slojevite hidrokside .....	14
<b>Slika 9</b> Koraci razgradnje slojevitih hidroksida .....	15
<b>Slika 10</b> Prikaz mehanizma transformacije ZnAl-LDH u $ZnO/ZnAl_2O_4$ mešovite okside.....	15
<b>Slika 11</b> XRD refleksije (a) slojevitih hidroksida (b) mešovitih oksida.....	16
<b>Slika 12</b> Shematski prikaz raznovrsne primena slojevitih hidroksida i mešovitih oksida .....	18
<b>Slika 13</b> Prikaz kristalnih struktura i slike minerala anatasa, rutila i brukita .....	20
<b>Slika 14</b> Provodne i valentne zone anatasa i rutila .....	21
<b>Slika 15</b> XRD refleksije $TiO_2$ pre i posle kalcinacije .....	21
<b>Slika 16</b> Primene $TiO_2$ .....	22
<b>Slika 17</b> Shema fotokataličkog procesa za $TiO_2$ .....	23
<b>Slika 18</b> Procedura pripreme za sintezu ZnTi-LDH - HT(ZnTi) .....	26
<b>Slika 19</b> LDH struktura: $M^{II}$ , $M^{III/IV}$ - dvovalentni i tro/četvorovalentni katjoni, $A^-$ - anjoni u međusloju koji kompenzuju pozitivno naelektrisanje iz slojeva usled prisustva $M^{III/IV}$ .....	26
<b>Slika 20</b> Proces fotokataličke reakcije .....	29
<b>Slika 21</b> Mehanizam fotokatalitičke reakcije .....	30
<b>Slika 22</b> Uticaj različitih reakcionih parametara na brzinu fotokatalitičkih reakcija, $r$ , (A) masa katalizatora $m$ , (B) talasna dužina $\lambda$ , (C) početna koncentracija reaktanata $C_0$ , (D) temperatura $T$ , (E) svetlosni fluks $\Phi$ .....	31
<b>Slika 23</b> Grafički prikaz <i>Langmuir-Hinshelwood</i> modela .....	33
<b>Slika 24</b> Strukturna formula metilenskog plavog .....	36
<b>Slika 25</b> Strukturna formula rodamina B.....	37
<b>Slika 26</b> Strukturna formula metil oranža .....	37
<b>Slika 27</b> Shematski prikaz mehanizma bakterijske dezinfekcije tokom sunčevog zračenja fotokatalizatora N,S - $TiO_2$ .....	38
<b>Slika 28</b> Građa ćelijskog zida gram-pozitivnih bakterija .....	39
<b>Slika 29</b> Građa ćelijskog zida gram-negativnih bakterija .....	40
<b>Slika 30</b> <i>Escherichia coli</i> (levo) i <i>Staphylococcus aureus</i> (desno) .....	40
<b>Slika 31</b> Izgled petri ploče sa izraženim i neizraženim zonama inhibicije oko ispitivanih uzoraka .....	41
<b>Slika 32</b> Način merenja zone inhibicije uzorka (levo) i obeležavanje zone inhibicije (desno) .....	41
<b>Slika 33</b> Dupla zona inhibicije .....	42
<b>Slika 34</b> Aparatura za sintezu ZnAl-LDH slojevitih hidroksida .....	43
<b>Slika 35</b> Postupak filtracije.....	44
<b>Slika 36</b> Aparatura za izvođenje vlažne impregnacije.....	45
<b>Slika 37</b> Shema sinteze (ZnAl-LDH i NiAl-LDH) i impregnacije u baznoj i neutralnoj sredini za 3 mas. % $TiO_2$ .....	46
<b>Slika 38</b> Shema sinteze ZnAl-LDH u suspenziju $TiO_2$ .....	47
<b>Slika 39</b> Shema sinteze zajedničkog ukapavanja .....	48
<b>Slika 40</b> Prikaz UV-komore i postupka odvijanja fotokatalitičke reakcije .....	52

<b>Slika 41</b> Shema eksperimentalne postavke za ispitivanje efikasnosti razgradnje fotokatalizatora pri UV zračenju .....	53
<b>Slika 42</b> Aparatura za ispitivanje efikasnosti razgradnje fotokatalizatora pri sunčevom zračenju .....	54
<b>Slika 43</b> Ispitivanje efikasnosti pri sunčevim zračenjem upotrebom RB kao model polutanta.....	54
<b>Slika 44</b> Naneseni uzorci 10 mg (levo) i 100 mg (desno) na zasejanu <i>Escherichia coli</i> .....	55
<b>Slika 45</b> UV-komora, uzorci izloženi UV zračenju i mraku .....	56
<b>Slika 46</b> XRD refleksije ZnAl_LDH i K_ZnAl nakon kalcinacije .....	57
<b>Slika 47</b> XRD refleksije TiO <sub>2</sub> i K_TiO <sub>2</sub> nakon kalcinacije.....	58
<b>Slika 48</b> XRD refleksije IM_ZnAl_3Ti_V impregnisanog u neutralnoj sredini i IM_ZnAl_3Ti_B impregnisanog u baznoj sredini.....	59
<b>Slika 49</b> XRD refleksije kalcinisanog K_ZnAl_3Ti_V impregnisanog u neutralnoj sredini i kalcinisanog K_ZnAl_3Ti_B impregnisanog u baznoj sredini .....	60
<b>Slika 50</b> XRD refleksije IM_ZnAl_1Ti_B, IM_ZnAl_2Ti_B i IM_ZnAl_3Ti_B uzoraka impregnisanih u u baznoj sredini .....	61
<b>Slika 51</b> XRD refleksije kalcinisanih K_ZnAl_1Ti_B, K_ZnAl_2Ti_B i K_ZnAl_3Ti_B uzoraka impregnisanih u baznoj sredini.....	62
<b>Slika 52</b> XRD refleksije ZnAl_UK_3Ti i ZnAl_UK_3Ti uzoraka sintetisani metodama zajedničke i zapreminske koprecipitacije .....	63
<b>Slika 53</b> XRD refleksije kalcinisanih K_ZnAl_UK_3Ti i K_ZnAl_3Ti uzoraka sintetisanih metodama zajedničke i zapreminske koprecipitacije .....	63
<b>Slika 54</b> Srednja veličina kristalita uzoraka sintetisanih različitim metodama sinteze .....	66
<b>Slika 55</b> Zavisnost veličine kristalita od udela TiO <sub>2</sub> i termičkog tretmana uzoraka sintetisanih impregnacijom u baznoj sredini.....	67
<b>Slika 56</b> TG-DTA krive uzorka ZnAl_LDH .....	68
<b>Slika 57</b> TG-DTA krive uzorka TiO <sub>2</sub> .....	69
<b>Slika 58</b> TG-DTA krive uzoraka sintetisanih različitim metodama: IM_ZnAl_3Ti_B, ZnAl_3Ti i ZnAl_UK_3Ti .....	70
<b>Slika 59</b> TG-DTA krive impregnisanih uzoraka u baznoj sredini: IM_ZnAl_3Ti_B, IM_ZnAl_2Ti_B i IM_ZnAl_1Ti_B.....	71
<b>Slika 60</b> Teksturalna analiza uzoraka ZnAl_LDH i K_ZnAl (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	73
<b>Slika 61</b> Teksturalna analiza uzoraka TiO <sub>2</sub> i K_TiO <sub>2</sub> (a) ) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	74
<b>Slika 62</b> Teksturalna analiza uzoraka IM_ZnAl_3Ti_V i IM_ZnAl_3Ti_B impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	75
<b>Slika 63</b> Teksturalna analiza kalcinisanih uzoraka K_ZnAl_3Ti_V i K_ZnAl_3Ti_B impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	76
<b>Slika 64</b> Teksturalna analiza uzoraka IM_ZnAl_1Ti_B, IM_ZnAl_2Ti_B i IM_ZnAl_3Ti_B impregnisanih u baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	77
<b>Slika 65</b> Specifične površine sušenih i kalcinisanih uzoraka sintetisanih metodom impregnacije.....	77
<b>Slika 66</b> Teksturalna analiza kalcinisanih uzoraka K_ZnAl_1Ti_B, K_ZnAl_2Ti_B i K_ZnAl_3Ti_B impregnisanih u baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	78
<b>Slika 67</b> Teksturalna analiza uzoraka sintetisanih različitim metodama ZnAl_3Ti, ZnAl_UK_3Ti i IM_ZnAl_3Ti_B (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima.....	78
<b>Slika 68</b> Specifične površine sušenih i kalcinisanih uzoraka sintetisanih različitim metodama .....	79
<b>Slika 69</b> Teksturalna analiza kalcinisanih uzoraka sintetisanih različitim metodama K_ZnAl_3Ti, K_ZnAl_UK_3Ti i K_ZnAl_3Ti_B (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima .....	79
<b>Slika 70</b> SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka K_ZnAl i K_TiO <sub>2</sub> .....	81

<b>Slika 71</b> SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka K_ZnAl_3Ti_V i K_ZnAl_3Ti_B impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini.....	83
<b>Slika 72</b> SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka K_ZnAl_1Ti_B, K_ZnAl_2Ti_B i K_ZnAl_3Ti_B impregniranih u baznoj sredini.....	84
<b>Slika 73</b> SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka K_ZnAl_3Ti, K_ZnAl_UK_3Ti i K_ZnAl_3Ti_B ...	85
<b>Slika 74</b> EDS spektar K_ZnAl i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	86
<b>Slika 75</b> EDS spektar K_TiO <sub>2</sub> i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	86
<b>Slika 76</b> EDS spektar K_ZnAl_3Ti_V i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	87
<b>Slika 77</b> EDS spektar K_ZnAl_3Ti_B i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	87
<b>Slika 78</b> EDS spektar K_ZnAl_1Ti_B i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	88
<b>Slika 79</b> EDS spektar K_ZnAl_2Ti_B i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	88
<b>Slika 80</b> EDS spektar K_ZnAl_3Ti i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza .....	89
<b>Slika 81</b> EDS spektar K_ZnAl_UK_3Ti.....	89
<b>Slika 82</b> Merenje veličine čestice uzorka K_ZnAl_3Ti_B u programu <i>ImageJ</i> .....	90
<b>Slika 83</b> Dijagram veličine čestica za sve kalcinirane uzorke izračunatih <i>ImageJ</i> programom .....	90
<b>Slika 84</b> FTIR spektri ZnAl_LDH i K_ZnAl uzoraka.....	92
<b>Slika 85</b> FTIR spektri sušenog TiO <sub>2</sub> i kalciniranog TiO <sub>2</sub> uzorka.....	93
<b>Slika 86</b> FTIR spektri uzoraka impregniranih u baznoj sredini: IM_ZnAl_1Ti_B; IM_ZnAl_2Ti_B i IM_ZnAl_3Ti_B uzorci .....	94
<b>Slika 87</b> FTIR spektri uzoraka impregniranih u baznoj sredini i kalciniranih na 500°C: K_ZnAl_1Ti_B; K_ZnAl_2Ti_B i K_ZnAl_3Ti_B uzorci.....	95
<b>Slika 88</b> Pregledni spektri uzoraka IM_ZnAl_3Ti_B (donji spektar) i K_ZnAl_3Ti_B (gornji spektar) dobijeni primenom Mg K $\alpha$ izvora zračenja sa atomskim udelima detektovanih elemenata.....	97
<b>Slika 89</b> Pregledni spektri uzoraka IM_ZnAl_3Ti_B (donji spektar) i K_ZnAl_3Ti_B (gornji spektar) dobijeni primenom Al K $\alpha$ izvora zračenja sa atomskim udelima detektovanih elemenata.....	98
<b>Slika 90</b> O 1s spektar visoke rezolucije za uzorak IM_ZnAl_3Ti_B .....	99
<b>Slika 91</b> O 1s spektar visoke rezolucije za uzorak K_ZnAl_3Ti_B.....	99
<b>Slika 92</b> Ti 2p spektri visoke rezolucije za uzorak IM_ZnAl_3Ti_B .....	100
<b>Slika 93</b> Ti 2p spektri visoke rezolucije za uzorak K_ZnAl_3Ti_B .....	101
<b>Slika 94</b> Zn 2p spektri visoke rezolucije za uzorak IM_ZnAl_3Ti_B.....	101
<b>Slika 95</b> Zn 2p spektri visoke rezolucije za uzorak K_ZnAl_3Ti_B .....	102
<b>Slika 96</b> Al 2p spektri visoke rezolucije za uzorak IM_ZnAl_3Ti_B.....	102
<b>Slika 97</b> Al 2p spektri visoke rezolucije za uzorak K_ZnAl_3Ti_B .....	103
<b>Slika 98</b> C 1s spektri visoke rezolucije za uzorak IM_ZnAl_3Ti_B .....	104
<b>Slika 99</b> C 1s spektri visoke rezolucije za uzorak K_ZnAl_3Ti_B .....	104
<b>Slika 100</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog za (a) ZnAl_LDH uzorak i (b) K_ZnAl uzorak pri UV zračenju.....	105
<b>Slika 101</b> Efikasnost razgradnje sušenog (ZnAl_LDH) i kalciniranog uzorka (K_ZnAl) računata preko konverzije metilenskog plavog pri UV zračenju.....	106
<b>Slika 102</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog za (a) TiO <sub>2</sub> uzorak i (b) K_TiO <sub>2</sub> uzorak pri UV zračenju.....	106
<b>Slika 103</b> Efikasnost razgradnje sušenog (TiO <sub>2</sub> ) i kalciniranog uzorka (K_TiO <sub>2</sub> ) računata preko konverzije metilenskog plavog pri UV zračenju.....	107
<b>Slika 104</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju za (a) IM_ZnAl_3Ti_V i (b) K_ZnAl_3Ti_V .....	108
<b>Slika 105</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju za (a) IM_ZnAl_3Ti_B i (b) K_ZnAl_3Ti_B .....	108
<b>Slika 106</b> Efikasnost razgradnje sušenih i kalciniranih uzoraka impregniranih u neutralnoj (a) i baznoj (b) sredini pri UV zračenju.....	109

<b>Slika 107</b> Poređenje boje rastvora metilenskog plavog nakon 3 h <i>UV</i> zračenja, čaša sa rastvorom metilenskog plavog bez uzorka (levo) i čaša sa obezbojenim rastvorom metilenskog plavog sa uzorkom K_ZnAl_3Ti_B (desno) .....	109
<b>Slika 108</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri <i>UV</i> zračenju za (a) IM_ZnAl_1Ti_B i (b) K_ZnAl_1Ti_B .....	110
<b>Slika 109</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri <i>UV</i> zračenju za (a) IM_ZnAl_2Ti_B i (b) K_ZnAl_2Ti_B .....	110
<b>Slika 110</b> Efikasnost razgradnje uzoraka impregnisanih u baznoj pri <i>UV</i> zračenju (a) sušeni i kalcinirani IM_ZnAl_1Ti i (b) sušeni i kalcinirani IM_ZnAl_2Ti.....	111
<b>Slika 111</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri <i>UV</i> zračenju za (a) ZnAl_3Ti i (b) K_ZnAl_3Ti dobijenih metodom zajedničke koprecipitacije .....	112
<b>Slika 112</b> Efikasnost razgradnje sušenih (a) i kalciniranih (b) uzoraka dobijenih različitim metodama sinteze .....	112
<b>Slika 113</b> Efikasnost razgradnje metilenskog plavog TiO <sub>2</sub> , ZnAl_LDH i K_ZnAl_3Ti_B uzoraka .....	113
<b>Slika 114</b> Fotografija slepe probe, metil oranž bez LDH (a), potpuno obezbojavanje vodenog rastvora MO nakon kontakta sa LDH (b) .....	114
<b>Slika 115</b> Apsorpcioni spektri adsorpcije metil oranža u mraku za ZnAl_LDH i K_ZnAl.....	114
<b>Slika 116</b> Adsorpcija metil oranža kod ZnAl_LDH i K_ZnAl.....	115
<b>Slika 117</b> Predložena shema interkalacije molekula metil oranža u međuslojni prostor slojevitih hidroksida: dobijen MO-LDH sistem .....	115
<b>Slika 118</b> Shematski prikaz MO adsorpcije na kalciniran ZnAl .....	116
<b>Slika 119</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) ZnAl_LDH i (b) K_ZnAl pri <i>UV</i> zračenju .....	117
<b>Slika 120</b> Efikasnosti razgradnje RB sušenog i kalcinisanog TiO <sub>2</sub> (a) i ZnAl (b) pri <i>UV</i> zračenju.....	118
<b>Slika 121</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) IM_1Ti_ZnAl_B i (b) K_ZnAl_1Ti_B pri <i>UV</i> zračenju .....	119
<b>Slika 122</b> Efikasnosti razgradnje RB (a) sušenih i (b) kalciniranih impregnisanih uzoraka pri <i>UV</i> zračenju .....	119
<b>Slika 123</b> Poređenje boje RB rastvora nakon 24 h izlaganja <i>UV</i> zračenje, čaša sa rastvorom rodamina B bez uzorka (levo), čaša sa obezbojenim rastvorom sa uzorkom K_ZnAl_3Ti_B (u sredini) i čaša sa obezbojenim rastvorom sa uzorkom IM_ZnAl_3Ti_B (desno).....	120
<b>Slika 124</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) ZnAl_UK_3Ti i (b) K_ZnAl_UK_3Ti pri <i>UV</i> zračenju .....	121
<b>Slika 125</b> Efikasnosti razgradnje RB za sušene (a) i kalcinirane (b) uzorke pri <i>UV</i> zračenju dobijenih baznom impregnacijom, zajedničkom i zapreminskom koprecipitacijom .....	121
<b>Slika 126</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) ZnAl_LDH i (b) K_ZnAl pri sunčevom zračenju.....	122
<b>Slika 127</b> Efikasnosti razgradnje RB (a) sušenog i kalcinisanog TiO <sub>2</sub> , (b) sušenog i kalcinisanog ZnAl pri sunčevom zračenju .....	123
<b>Slika 128</b> Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) IM_ZnAl_3Ti_B i (b) K_ZnAl_3Ti_B pri sunčevom zračenju .....	124
<b>Slika 129</b> Efikasnosti razgradnje RB (a) sušenih i (b) kalciniranih impregnisanih uzoraka pri sunčevom zračenju.....	124
<b>Slika 130</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za sušene uzorke sintetisanih različitim metodama.....	126
<b>Slika 131</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za sušene impregnisane uzorke i prekursor ZnAl_LDH .....	126
<b>Slika 132</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za kalcinirane uzorke sintetisanih različitim metodama .....	127
<b>Slika 133</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB za kalcinirane impregnisane uzorke i kalcinirani K_ZnAl .....	128
<b>Slika 134</b> Efikasnost razgradnje metilenskog plavog pri izlaganju <i>UV</i> zračenja kod kalciniranih uzoraka sintetisanih impregnacijom u baznoj sredini.....	128

<b>Slika 135</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za uzorke sintetisanih različitim metodama .....	129
<b>Slika 136</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za sušene impregnisane uzorke .....	130
<b>Slika 137</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za kalcinisanе uzorke.....	130
<b>Slika 138</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za kalcinisanе impregnisane uzorke .....	131
<b>Slika 139</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB pri sunčevom zračenju primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za impregnisane uzorke .....	131
<b>Slika 140</b> Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB pri sunčevom zračenju primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za impregnisane uzorke .....	132
<b>Slika 141</b> Predložena shema interakcije LDH i TiO <sub>2</sub> i formiranje OH radikala .....	134
<b>Slika 142</b> Shematski prikaz prenos naelektrisanja kod kuplovanih poluprovodničkih sistema .....	135
<b>Slika 143</b> Kalcinacija ZnAl <sub>2</sub> LDH i formiranje ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	135
<b>Slika 144</b> Prikaz procesa prelaza naelektrisanja kod ZnO/TiO <sub>2</sub> sistema .....	136
<b>Slika 145</b> Stereomikroskopski snimci (uvećanje 6,5x) zone inhibicija sušenog (ZnAl <sub>2</sub> LDH) i kalcinisanog (K <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> ) nosača u mraku (ZnAl <sub>2</sub> LDH <sub>M</sub> , K <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> <sub>M</sub> ) i pri UV zračenju (ZnAl <sub>2</sub> LDH <sub>UV</sub> , K <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> <sub>UV</sub> ).....	138
<b>Slika 146</b> Stereomikroskopski snimci (6,5x uvećanje) zone inhibicija sušene (TiO <sub>2</sub> ) i kalcinisanе (K <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> ) aktivne komponente u mraku (TiO <sub>2</sub> <sub>M</sub> , K <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> <sub>M</sub> ) i pri UV zračenju (TiO <sub>2</sub> <sub>UV</sub> , K <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> <sub>UV</sub> ) .....	139
<b>Slika 147</b> Stereomikroskopski snimci (uvećanje 6,5x) zone inhibicija sušenog i kalcinisanog IM <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> 3Ti <sub>2</sub> V u mraku i pri UV zračenju .....	141
<b>Slika 148</b> Stereomikroskopski snimci (6,5x uvećanje) zone inhibicija sušenog i kalcinisanog IM <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> 3Ti <sub>2</sub> B u mraku i pri UV zračenju .....	142
<b>Slika 149</b> Prikaz srednjih vrednosti dimenzija zona inhibicije rasta <i>E. coli</i> kod nosača (K <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> ) i uzoraka impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini pri (a) izlaganju mraku i (b) UV zračenju .	142
<b>Slika 150</b> Stereomikroskopski snimak uzorka K <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> 3Ti <sub>2</sub> B (uvećanje 6.5x) sa <i>E. coli</i> neravnomernog raspoređivanja materijala po površini petrijevke .....	143
<b>Slika 151</b> Stereomikroskopski snimci uzorka impregnisanog u baznoj sredini IM <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> 3Ti <sub>2</sub> B sa <i>E. coli</i> izloženog UV zračenju (levo) i u mraku (desno).....	144
<b>Slika 152</b> Stereomikroskopski snimci (6,5x uvećanje) zone inhibicija rasta <i>S. aureus</i> sušenog i kalcinisanog IM <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> 3Ti <sub>2</sub> V u mraku i pri UV zračenju .....	145
<b>Slika 153</b> Zone inhibicije rasta <i>Staphylococcus aureus</i> oko fotokatalitičkog materijala impregnisanih u baznoj sredini nakon 48 h u mraku (gornji red) i pri UV izlaganju (donji red) .....	146
<b>Slika 154</b> Stereomikroskopski snimci zone inhibicija rasta <i>Staphylococcus aureus</i> sušenih i kalcinisanih uzoraka impregnisanih u baznoj sredini u mraku i pri UV zračenju .....	147
<b>Slika 155</b> Prikazi srednjih vrednosti dimenzija zona inhibicije rasta <i>S. aureus</i> kod kalcinisanog nosača (K <sub>2</sub> ZnAl <sub>2</sub> ) i uzoraka impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini pri (a) izlaganju mraku i (b) UV zračenju .....	147
<b>Slika 156</b> Stereomikroskopski snimci kolonija <i>S. aureus</i> kod sušenih impregnisanih uzoraka u mraku (gornji red) i izloženih UV zračenju (donji red) pri različitim uvećanjima.....	148
<b>Slike 157</b> Slike inhibitornog efekta sušenog impregnisanog uzorka (levo) i kalcinisanog impregnisanog uzorka (desno) u mraku i pri UV zračenju na rast <i>S. aureus</i> .....	149

# 1 UVOD I POSTAVKA PROBLEMA

Razvoj novih katalizatora, evaluacija njihove efikasnosti i efektivnosti, sveobuhvatna karakterizacija neophodna za utvrđivanje mehanizma katalitičkog dejstva su osnove za unapređenje postojećih i uvođenje novih, energetski efikasnih, i za okolinu prihvatljivih katalitičkih procesa u različitim oblastima tehnologije. Primena katalitičkih procesa zauzima posebno mesto u skoro svim segmentima istraživanja u oblasti zaštite životne sredine, u zaštiti voda, vazduha i zemljišta od sve izraženijeg opterećenja životne sredine polutantima različitog porekla. Primena naučnih rezultata fundamentalnih istraživanja u oblasti katalize u razvoju novih tehnologija zaštite okoline i novih proizvoda, koji posredno ili neposredno doprinose smanjenju njenog zagađenja, zahteva sve više interdisciplinarni pristup, uz preplitanje znanja i saznanja iz različitih oblasti nauke i tehnologije. Ova doktorska disertacija usmerena je upravo na područje istraživanja u zaštiti okoline, od prioritarnog značaja i u nacionalnom i u evropskom istraživačkom prostoru.

U poslednje vreme se za prečišćavanje voda i vazduha sve više ispituju fotokatalitički procesi oksidacije polutanata sa titan(IV)-oksidom ( $\text{TiO}_2$ ) kao najčešće korišćenim katalizatorom. I pored visoke aktivnosti ovog poluprovodnika u *UV* oblasti, za širu primenu neophodno je prevazilaženje problema štetnosti nanočestica oksida titana i proširenje spektra zračenja na niže energije inicijacije aktivnog centra fotokatalizatora. Visoki zahtevi koje treba da zadovolje novi fotokatalizatori, kao što su aktivnost, selektivnost, netoksičnost, ekonomičnost i stabilnost, nameću potrebu za razvojem fotokatalizatora sa povoljnijim karakteristikama u odnosu na klasične poluprovodničke materijale. Razvoj specifičnih materijala sa odgovarajućom fotokatalitičkom aktivnošću i selektivnošću, stabilnih u realnim uslovima spoljašnje i unutrašnje primene, netoksičnih za okolinu, aktivnih u širem spektru zračenja i ekonomičnih za masovnu proizvodnju predstavlja jedan od velikih izazova i u posebno zahtevnoj oblasti zaštite životne okoline.

Fotokatalitička aktivnost poluprovodnika zasnovana je na aktivaciji materijala ovog tipa apsorpcijom fotona čija energija je dovoljna za savlađivanje energetske barijere i formiranje parova elektron-pozitivna šupljina ( $e^-/h^+$ ) koji sa adsorbovanim  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$  i  $\text{O}_2$  iz vazduha formiraju hidroksilne radikale i superoksidne jone, izuzetno reaktivnih u sukcesivnim procesima razgradnje nečistoća organskog i neorganskog porekla. U ovom radu je kao aktivna komponenta izabran titan(IV)-oksid,  $\text{TiO}_2$ , poluprovodnik čija je fotokatalitička aktivnost potvrđena u brojnim fundamentalnim istraživanjima.

Inovativni pristup ove doktorske disertacije ogleda se u razvoju novih kompleksnih sistema na bazi oksida titana i slojevitih hidroksida, LDH, uz polaznu hipotezu o mogućem sinergetskom efektu komponenata sistema u dostizanju visoke fotokatalitičke aktivnosti i u poboljšanju opštih katalitičkih performansi kompleksnih sistema.

Zbog mogućnosti varijacije brojnih parametara tokom sinteze i mogućnosti dizajniranja željenih karakteristika, istraživanja u oblasti sinteze i primene slojevitih hidroksida su vrlo aktuelna. Ovi materijali su interesantni zbog mogućnosti dizajniranja njihovih karakteristika ugradnjom različitih metala i varijacijom njihovih odnosa čime se indukuju posebne redoks, kiselobazne karakteristike i menja kapacitet jonske izmene. Termičkim tretmanom ovih hidroksida dolazi do kolapsa slojevite strukture i prelaska u nestehiometrijske mešovite okside sa karakteristikama pogodnim za različitu primenu kao prekursori katalizatora, nosači katalizatora, katalizatori, jonoizmenjivači i adsorbensi, zbog čega mogućnost sinteze novih materijala ovog tipa otvara nove prostore za istraživanja, razvoj i za njihovu primenu u različitim oblastima.

Aktuelna istraživanja usmerena su ka modifikaciji slojevitih hidroksida uvođenjem poluprovodnika  $\text{TiO}_2$  sa već potvrđenom fotokatalitičkom aktivnošću, uz iskorišćenje potencijala slojevitih hidroksida pri njihovom zajedničkom dejstvu u cilju razvoja različitih, povoljnijih karakteristika u njihovoj primeni kao fotokatalizatora u odnosu na klasične poluprovodničke materijale. Pri tome se posebno obratila pažnja na poboljšanje katalitičke aktivnosti u širem spektru zračenja, uključujući i mikrobiostatsko/mikrobicidno delovanje, kao i smanjenje štetnog dejstva slobodnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  na okolinu u primeni klasičnih poluprovodnika kao katalizatora.



Metodologija istraživanja proizilazi iz postavljenog cilja i obuhvata sledeće segmente: sintezu katalitički aktivnog materijala različitim metodama uz variranje prirode gradivnih metala, udela aktivne komponente i uslova sinteze; karakterizaciju primenom komplementarnih metoda za ispitivanje strukture, teksture, morfologije i površinskih karakteristika; ispitivanje katalitičke aktivnosti u odabranim test reakcijama (metilensko plavo, rodamin B, metil oranž) pri UV i sunčevom zračenju; ispitivanje antimikrobnog dejstva i određivanje kinetičkih modela u odabranim test reakcijama.

Nova saznanja o karakteristikama razvijenih materijala proistekla iz rezultata planiranih istraživanja doprineće boljem razumevanju uticaja različitih strukturnih, teksturalnih i kinetičkih svojstava fotokatalizatora na odvijanje kompleksnih heterogenih procesa. Očekuje se da će rezultati ovih istraživanja dati doprinos u sagledavanju kompleksnosti i rešavanju problema pri dizajniranju fotokatalizatora na bazi slojevitih hidroksida željenih karakteristika izborom pogodne metode i parametara sinteze.

## 2 TEORIJSKI DEO

### 2.1 FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST– OPŠTI PREGLED LITERATURE

Fotokataliza je počela da se proučava još osamdesetih godina prošlog veka. Proteklih dvadeset godina, istraživanja iz oblasti fotokatalize su izuzetno aktuelna, usled praktične primene ovog fenomena u prečišćavanju vazduha, vode i zemljišta. Zasnovana su na primeni poluprovodnika, materijala koji prema teoriji zona imaju energetska barijeru, to jest "zabranjenu zonu", u granicama od 0 do 3,1 eV, a specifičnu električnu otpornost u granicama od  $10^{-6} \Omega\text{m}$  do  $10^{10} \Omega\text{m}$ . Literaturni pregled odabranih referenci ukazuje na genezu i glavne pravce istraživanja u ovoj širokoj oblasti.

Fenomen fotokatalitičkog dejstva zapažen je u istraživanjima početkom dvadesetog veka, a kasnije detaljno istražen u smislu razumevanja mehanizma i primene ovog fenomena u različitim procesima. Najranije studije, 1921. godine (*Renz et al.* sa Univerziteta u Švajcarskoj) ukazale su na delimičnu redukciju titan(IV)-oksida,  $\text{TiO}_2$ , pod dejstvom sunčevih zraka u prisustvu organskih jedinjenja, kao što je glicerol. Slične pojave su ustanovljene kod  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Kasnije su ova istraživanja proširena i na ispitivanje cink-oksida,  $\text{ZnO}$ , kada su naučnici *Baur* i *Neuweiler*, objašnjavajući nastajanje vodonik-peroksida na  $\text{ZnO}$ , predložili mehanizam simultane oksidacije i redukcije. Pedesetih godina prošlog veka je konačno razjašnjen fenomen nastajanja vodonik-peroksida na  $\text{ZnO}$  pri *UV* zračenju, potvrđujući da se organsko jedinjenje na  $\text{ZnO}$  oksiduje, dok se kiseonik iz okoline redukuje stvarajući vodonik-peroksid. Uporedo sa ovim proučavanjem je istraživačka grupa *Kenedy et al.* postavila korelaciju između sposobnosti uzorka  $\text{TiO}_2$  da fotokatalitički razgradi hlorazol plavo (azo boja) pri *UV* zračenju i njegove sposobnosti fotoapsorpcije kiseonika. Šezdesetih godina prošlog veka su u Japanu *Kato* i *Mashio* detektovali da različite fotokatalitičke aktivnosti praha  $\text{TiO}_2$  pri *UV* zračenju zavise od njegove kristalne strukture, konstatujući da je prah anatasa aktivniji od praha rutila. Krajem sedamdesetih *Frank* i *Bard* predlažu primenu ozračenih  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{WO}_3$  za prečišćavanje vode razgradnjom polutanata pri zračenju i prvi sagledavaju mogućnost ekološkog prečišćavanja, za primenu u zaštiti životne okoline [1, 2, 3]. Devedesetih godina pažnja je usmerena na primenu relativno malog broja *UV* fotona potrebnog za fotokatalitičke reakcije na  $\text{TiO}_2$  površini, kao na primer, za razgradnju organskih tankih filmova na čvrstim površinama [3, 4], ili za uništavanje bakterija na površini različitih supstrata, kao i u kontaminiranoj vodi i vazduhu [5, 6]. Novija istraživanja ukazuju na efikasnost uklanjanja širokog spektra patogenih mikroorganizama iz voda, otpadnih voda i vazduha primenom fotokatalitičkih fenomena, deaktivacijom (mikrobiostatsko dejstvo) i/ili destrukcijom (mikrobidno dejstvo) mikroorganizama kao što su, sem pomenutih bakterija, plesni, virusi i protozoe [7]. Spektar novih područja korišćenja fotokatalitičkih materijala se proširuje i na zatvorene prostore koji zahtevaju posebnu higijenu (bolnice, zdravstvene ustanove, predškolske i školske ustanove i dr.) [8, 9, 10]. Ovo ukazuje na mogućnost značajnog smanjenja troškova čišćenja i količina agresivnih dezinfekcionih sredstava, uz kvalitetniju mikroklimu samih objekata.

Usled visokih zahteva u prečišćavanju voda i otpadnih voda, kao što su eliminacija stvaranja rezistencije mikroorganizama i nastanka toksičnih intermedijernih proizvoda u primeni klasičnih dezinfekcionih sredstava, heterogena fotokataliza predstavlja obećavajući alternativni pravac u ovoj oblasti. Može se zaključiti da efikasnost u razgradnji širokog spektra organskih, neorganskih i mikrobioloških polutanata (mineralizacija organskih jedinjenja, razgradnja opasnih neorganskih sastojaka i dezinfekcija), kao i pristupačnost i ekološka prihvatljivost fotokatalitičkih procesa ukazuju da dalja istraživanja u ovoj oblasti imaju izuzetan značaj u razvoju novih tehnologija zaštite okoline [11].

U većini slučajeva heterogena fotokataliza se odnosi na poluprovodničku fotokatalizu (odnosno poluprovodničko - aktiviranu fotoreakciju), koja se zasniva na ozračivanju katalizatora (poluprovodnika), koji može biti fotoekscitovan u oblik elektron-donora (redukciona mesta) i elektron-akceptora (oksidaciona mesta). U tumačenju mehanizma

fotokatalitičkog dejstva danas prevladava mišljenje da do aktivacije poluprovodnika dolazi apsorpcijom fotona čija je energija jednaka ili veća od njegove energetske barijere (zabranjene zone), *Eg*. Usled ove aktivacije dolazi do pojave parova elektron-pozitivne šupljine ( $e^-/h^+$ ) koji zajedno sa adsorbovanim  $H_2O / OH^-$  i  $O_2$  iz vazduha formiraju hidroksilne radikale i superoksidne jone, izuzetno reaktivne vrste u razgradnji polutanata različitog porekla. Simultano se odvijaju dve reakcije: oksidacija sa fotogenerisanim pozitivnim šupljinama, i redukcija sa elektronima [3, 12, 13, 14, 15], o čemu će detaljniji prikaz biti dat u daljem literaturnom pregledu. Katalitička aktivnost poluprovodnika se može posmatrati kao lokalno ili kolektivno dešavanje, to jest na površini ili u masi poluprovodnika. Lokalna pojava je posmatranje hemisorbovane čestice reaktanta i njene najbliže okoline na površini katalizatora. Površinski intermedijer koji nastaje ovim putem je sličan kompleksnom jedinjenju metala i može se ispitati preko teorije ligandnih polja. Kolektivni pristup polazi od opšteg energetskog nivoa katalizatora i posmatra se uticaj hemisorbovane čestice na ceo kristal. Ovim pristupom je razvijena teorija katalize *Volkenstein-a*. Vladajuće mišljenje o kinetičkom modelu fotokatalitičke reakcije je da prati *Langmuir-Hinshelwood* mehanizam i reakciju pseudo-prvog reda koja opisuje odnos između brzine razgradnje i koncentracije polutanata pri heterogenoj fotokatalitičkoj razgradnji [16, 17].

Prema literaturnim navodima, mnogi poluprovodnici, kao što je titan(IV)-oksid ( $TiO_2$ ), cink-oksid ( $ZnO$ ), volfram-oksid ( $WO_3$ ), stroncijuma titanat ( $SrTiO_3$ ), i hematit ( $Fe_2O_3$ ) su se pokazali kao odlični fotokatalizatori [18, 19, 20]. Većina ovih poluprovodničkih fotokatalizatora imaju zabranjenu zonu koja odgovara *UV* oblasti, to jest jednaku ili veću od 3,2 eV ( $\lambda = 387$  nm). Dakle, ovi fotokatalizatori se u većini slučajeva aktiviraju izlaganjem *UV* zračenju. Uzimajući u obzir da spektar sunčevog zračenja sadrži samo 4 -5 % *UV* zračenja, a 46 - 47% iz vidljivog i IR spektra, postoji potreba da se ovi fotokatalizatori aktiviraju pri sunčevom zračenju kako bi se fotodegradacija organskih i neorganskih kontaminanata odvijala pri prirodnim izvorima zračenja.

Od postojećih poluprovodnika,  $TiO_2$ , ( $Eg = 3,2$  eV) se najčešće primenjuje u oblasti fotokatalize, jer ima niz prednosti, kao što su pristupačnost, inertnost, otpornost na koroziju i aktivnost u blagim-radnim uslovima [1, 3, 21]. Za utvrđivanje fotokatalitičke aktivnosti poluprovodnika pri *UV* (ultra-ljubičasti deo spektra) ili *VIS* (vidljivi deo spektra) zračenju primenjuju se različite metode: razgradnja fenola [22,23], razgradnja boja, kao što su: metilensko plavo, rodamin B, rezaurin, metilensko crveno, kongo crveno [24, 25, 26, 27], fotokatalitička oksidacija 2-propanola [28], fotokatalitička razgradnja organofosfornih insekticida [29, 30] itd.

Slojeviti hidroksidi, poznati i kao anjonske gline, se u literaturi često nazivaju i materijali slični hidrotalcitu zbog minerala hidrotalcita [31]. Karakteristike slojevitih hidroksida kao što su slojevitost, mobilnost međuslojnih anjona, jonoizmenjivački karakter i termička aktivacija tokom razgradnje i prelaska u mešovite okside, omogućavaju veoma raznovrsnu primenu ovih materijala kao jonoizmenjivača, adsorbensa, katalizatora i prekursora katalizatora [32, 33, 34].

Prvi patent koji se bavi slojevitim hidroksidima je objavljen 1970. godine u kojem Miyata *et al.* opisuju proceduru sinteze  $ZnAl$ -LDH [35], dok par godina kasnije Bröcker *et al.* opisuju proceduru sinteze  $NiAl$ -LDH kao optimalnog prekursora za primenu u reakcijama dobijanja vodonika [31]. Uzimajući u obzir da se pomenuti slojeviti hidroksidi primenjuju više od 60 godina, njihova upotreba u različitim naučnim oblastima je u konstantnom usponu [36].

Slojeviti hidroksidi se u poslednje vreme pominju i u oblasti fotokatalize, a posebno u procesima prečišćavanja voda i otpadnih voda [37, 38]. Pored sopstvene fotokatalitičke aktivnosti u određenim procesima, interesantna je i njihova primena kao nosača katalizatora, uz asocijaciju različitih aktivnih vrsta sa specifičnom slojevitom strukturom hidroksida. Najnovija istraživanja ukazuju na mogućnost njihove primene kao nosača  $TiO_2$  i kao fotokatalizatora u razgradnji azo boja aktiviranjem u *UV* i *VIS* delu spektra [39, 40, 41, 42]. Čestice  $TiO_2$  su fotokatalitički aktivne, ali izuzetno sitne (nano veličine) i zato mogu biti toksične ako se inhaliraju u većim količinama. Ako se slojeviti hidroksidi primene kao nosači fotokatalizatora moguće je imobilisati aktivne nanočestice  $TiO_2$  i tako smanjiti ili eliminisati

njihov negativan uticaj na zdravlje živih organizama, uz očuvanje njihove fotokatalitičke aktivnosti. Fotokatalizator ( $\text{TiO}_2$ ) treba da bude vezan za slojeviti hidroksid, uz istovremenu dostupnost aktivnih vrsta na površini materijala na koji je nanet, kao pretpostavku fotoaktivacije delovanjem *UV* ili *VIS* zračenja. Asocijacija  $\text{TiO}_2$  sa nosačem može dodatno da doprinese sprečavanju aglomeracije nanočestica  $\text{TiO}_2$  i obezbeđivanju bolje i stabilne fotokatalitičke aktivnosti [37]. Njegova antimikrobna aktivnost može biti dodatno pojačana ukoliko u sastav slojevitog hidroksida ulazi cink koji takođe poseduje fotokatalitičku i antimikrobnu aktivnost.

LDH sa cinkom, ZnAl-LDH, su se pokazali kao izuzetno dobri katalizatori i nosači fotokatalizatora, što istraživanja čini posebno aktuelnim [43]. Kratak pregled objavljenih rezultata istraživanja ukazuje na mogućnost primene ZnAl-LDH u različitim fotokatalitičkim reakcijama:

- Fotokatalizator sa imobilisanim bakarftalocijanatom na ZnAl-LDH je pokazao aktivnost u razgradnji metilenskog plavog. Maksimum obezbojenja metilenskog plavog u toku 4 h i u prisustvu fotokatalizatora od 1 g/l pri izlaganju sunčevoj svetlosti je iznosio 75 %, a u mraku 33 % [40].
- ZnAl slojeviti hidroksidi (ZnAl-LDHs) sa odnosom Zn/Al od 1:1 do 4:1 su pripremljeni sol-gel metodom. Udeo faze ZnO u slojevitim hidroksidima se povećavao dodatkom Zn hidroksida i Zn-oksida-hidroksida u odnosu 2:1. ZnAl-LDH kompoziti su bili pripremljeni metodom heterokoagulacije. Već pri odnosu Zn:Al od 4:1, ZnAl-LDH sušeni na 120°C obezbeđuje značajan fotooksidativni efekat [43].
- Ploče sa nanetim filmovima ZnAl-LDH postavljene u vodene rastvore akril oranža izlagane su *UV* zračenju. Organska boja je skoro u potpunosti razgrađena čak pri ekstremno niskim količinama fotokatalitički aktivnog materijala (nekoliko miligrama), nakon 2 h izlaganja *UV* zračenju. Prednost primene fotokatalizatora u obliku filma je činjenica da se fotooksidacija izvodi u providnom rastvoru, a ne u koloidnoj suspenziji te nema potrebe za dodatnom tehnološkom obradom vode filtracijom. Komparativna ispitivanja katalizatora nanetog u obliku filma sa 20 slojeva u odnosu na komercijalni proizvod P25 Degussa  $\text{TiO}_2$  pokazala su i izvesnu prednost kompozitne strukture u pogledu fotokatalitičke aktivnosti (85% i 81% respektivno) [39].
- ZnAl-LDH sa različitim Zn / Al odnosom su pripremljeni konvencionalnom koprecipitacionom metodom pri konstantnom pH. Uzorak sa Zn/Al= 4 koji je sušen na 80°C, je pokazao zadovoljavajuću fotooksidativnu aktivnost, međutim, uzorci zagrevani na višim temperaturama do 500°C pokazali su značajno veću fotokatalitičku aktivnost usled većeg prisustva ZnO faze. U reakciji razgradnje metil oranža fotooksidacijom do 93% boje je otklonjeno korišćenjem uzorka sa odnosom Zn / Al=4 kalcinisanog na 500°C [41].

Prikazan opšti pregled literature potvrđuje aktuelnost istraživanja obuhvaćenih ovom doktorskom disertacijom. Imajući u vidu dostignut stepen naučnih saznanja u oblasti fotokatalize, istraživanja su usmerena ka modifikaciji slojevitih hidroksida uvođenjem poluprovodnika  $\text{TiO}_2$  sa već potvrđenom fotokatalitičkom aktivnošću, uz iskorišćenje potencijala slojevitih hidroksida pri njihovom zajedničkom dejstvu u složenim fotokatalitičkim reakcijama. Cilj istraživanja je dobijanja fotokatalizatora sa povoljnijim karakteristikama u odnosu na klasične poluprovodničke materijale, kako u domenu aktivnosti i stabilnosti, tako i u pogledu eliminacije drugih ograničavajućih faktora u njihovoj primeni u različitim procesima u zaštiti okoline. U daljem pregledu literature detaljnije su prikazana istraživanja relevantna za pojedina područja teze, postavljenu metodologiju istraživanja i analizu rezultata eksperimentalnog rada.

## 2.2 SLOJEVITI HIDROKSIDI

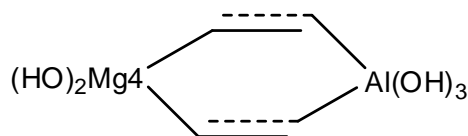
Glina je najčešći mineral na površini zemlje koje se upotrebljava još od pre 25000 godina kada su primitivni ljudi na području sadašnje Evrope i Azije proizvodili iz gline razne figure, grnčariju i keramiku. U gline spadaju raznovrsni materijali i imaju široku primenu u građevinskoj i farmaceutskoj industriji, za proizvodnju papira, boja, plastike, a, u zavisnosti od njihovih specifičnih karakteristika, takođe se upotrebljavaju kao i adsorbenti, katalizatori, nosači katalizatora, jonoizmenjivači i dr. Gline imaju i značajnu ulogu u poljoprivredi uzimajući u obzir da zemlja sadrži veliku količinu glina i samim tim je ključna za definisanje osobina zemljišta (struktura, tekstura, zadržavanje vode, plodnost itd.). Slojevi debljine 1 mm, dužine i širine oko nekoliko nanometara, koji su grupisani kao agregati čine slojevitost strukturu glina. Ovi slojevi mogu biti neutralni ili negativno i pozitivno naelektrisani [44]. Gline se mogu podeliti u dve veoma široke grupe prema vrsti međuslojnih jona: katjonske gline i anjonske gline. Katjonske gline se dobijaju iz prirodnih minerala i imaju negativne naelektrisane alumino-silikatne slojeve sa malim katjonima u međuslojevima koji neutrališu naelektrisanje [33]. Slojeviti hidroksidi ili tzv. anjonske gline mogu biti prirodni ili sintetički slojeviti mešoviti hidroksidi sa međuslojnim prostorom koji sadrži različite anjone i molekule vode. Prema sastavu i simetriji, slojeviti hidroksidi imaju različita imena koja su prikazana u tabeli 1. Pored romboedarske simetrije kristalne strukture koja se većinom javlja u prirodnim anjonskim glinama, postoji i heksagonalni politip (2H) koji nastaje iz romboedarskog tipa na visokim temperaturama. Treba napomenuti da je heksagonalna simetrija detektovana u unutrašnjosti nekih mineralnih kristalita, a romboedarski tip na spoljašnjosti kristalita. Ova pojava nastaje kada, usled energetske barijere, pri hlađenju minerala heksagonalni oblik ne može da formira romboedarski oblik na niskim temperaturama, [31,45].

**Tabela 1** Sastav, kristalografski parametri i simetrija nekih prirodnih anjonskih glina [31, 33, 45]

Mineral	Hemijski Sastav	Parametri elementarne ćelije		Simetrija
		a (nm)	c (nm)	
Hidrotalcit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3054	2,281	Romboedarska (3R)
Manasit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	Heksagonalna (2H)
Piroaurit	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3109	2,341	Romboedarska (3R)
Sjogrenit	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3113	1,561	Heksagonalna (2H)
Stihtit	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	2,34	Romboedarska (3R)
Barbertonit	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	Heksagonalna (2H)
Takovit	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3025	2,259	Romboedarska (3R)
Revesit	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3081	2,305	Romboedarska (3R)
Maeksnerit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0,3046	2,292	Romboedarska (3R)
Koalignit	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0,312	3,75	Romboedarska (3R)

### 2.2.1 Struktura i sastav slojevitih hidroksida

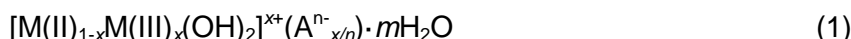
Opšte prihvaćeni nazivi anjonskih glina su materijali slični hidrotalcitu ili slojeviti hidroksidi (*eng. Layered Double Hydroxides* - LDH). Naziv LDH dolazi iz najranijih istraživanja, kada se 40-tih godina prošlog veka (*Feitknecht* je 1942. godine) pretpostavila slojevita struktura hidrotalcita koja se sastoji iz naizmenično povezanih slojeva hidroksida magnezijuma sa slojevima aluminijuma, slika 1, [33,46].



**Slika 1** Slojevita struktura hidrotalcita prema Feitknecht-u [31]

Struktura je kasnije utvrđena rentgeno-strukturnom analizom koja je pokazala da su svi M(III) i M(II) kationi locirani u istom sloju, dok su anjoni i molekuli vode smešteni u međuslojnom prostoru [31, 46]. Prema literaturi, idealizovana slojevita struktura ovih materijala pokazuje da je deo dvovalentnih katjona koordinisanih hidroksilnim grupama izomorfno supstituisan trovalentnim katjonima formirajući pozitivno naelektrisane slojeve čije se naelektrisanje kompenzuje anjonima u međuslojnom prostoru [42].

Opšta formula za LDH koja opisuje hemijski sastav je definisana kao [31]:



gde su M<sup>II</sup> i M<sup>III</sup> dvovalentni (npr. Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) i trovalentni (npr. Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>) katjoni, A<sup>n-</sup> međuslojni anjoni koji kompenzuju naelektrisanje slojeva (npr. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup>, Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>), *m* je broj molekula vode; a *x* je udeo trovalentnih katjona definisan preko odnosa:

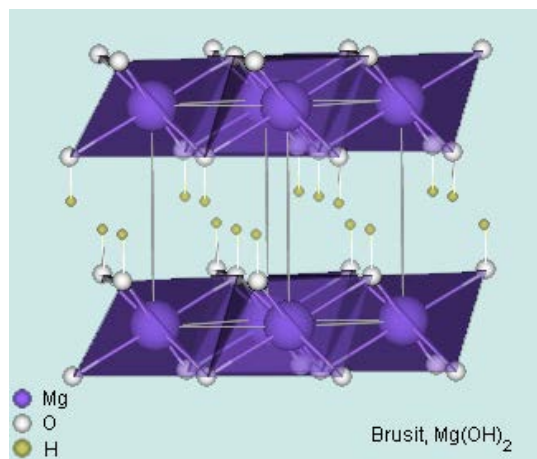
$$x = \frac{n_{M(III)}}{(n_{M(II)} + n_{M(III)})} \quad (2)$$

gde je *n*<sub>M(II)</sub> broj molova dvovalentnih katjona; a *n*<sub>M(III)</sub> broj molova trovalentnih katjona [31, 47, 48, 49]. U literaturi ima podataka o većem broju metala koji su korišćeni kao konstituenti u slojevitoj strukturi anjonskih glina (slika 2).

H																				He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds											
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

**Slika 2** Periodni sistem elemenata, metali koji su upotrebljeni u slojevitoj strukturi slojevitih hidroksida: zeleno obojena – podaci objavljeni u časopisima; žuto obojeni – prijavljeni u patentima [50]

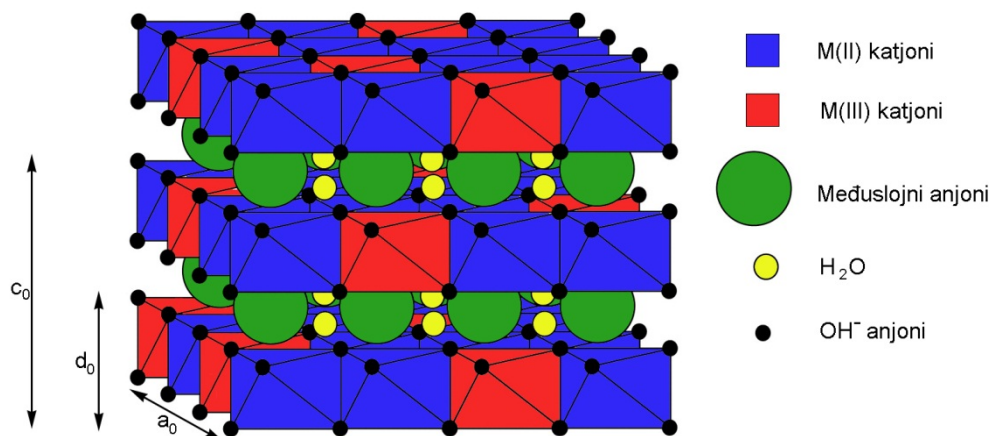
Kako bi se detaljnije objasnila struktura slojevitih hidroksida potrebno je početi od strukture minerala brusita Mg(OH)<sub>2</sub> koja je veoma slična LDH strukturi. Kod brusita osnovnu gradivnu jedinicu čine oktaedarski koordinisani Mg-joni okruženi hidroksilnim grupama i spojeni po ivicama, pri čemu susedni oktaedri dele hidroksilne jone na rogljevima, slika 3.



**Slika 3** Struktura minerala brusita [51]

Kod LDH su metalni joni oktaedarski koordinisani, okruženi hidroksilnim jonima i spojeni po ivicama. Slojevita struktura nastaje kada se izomorfnom supstitucijom jedan deo M(II) jona zameni M(III) jonima i kada se nastalo pozitivno naelektrisanje kompenzuje anjonima u međuslojevima, slika 4. U strukturi slojevitih hidroksida, kao što je već napomenuto, se može naći širok spektar različitih katjona, anjona, kao i različite količina međuslojne vode. Može se zaključiti da će osnovne karakteristike LDH strukture zavisiti od prirode katjonskog sloja, od pozicije anjona i molekula vode u međuslojnom prostoru, kao i od načina povezivanja oktaedara duž njihovih ivica. Prema literaturnim navodima, anjon koji se najčešće nalazi u međusloju kod prirodnih minerala je karbonatni jon, dok se kod sintetisanih minerala pojavljuje veliki broj različitih anjona [33]. Primer prirodnog minerala ovog tipa je hidrotalcit,  $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ , gde su neki joni magnezijuma izomorfno supstituisani trovalentnim jonima aluminijuma pri čemu je karbonatni jon prisutan u međusloju zajedno sa međuslojnom vodom, tabela 1.

Kristalografska struktura slojevitih hidroksida romboedarske R-3m simetrije koja određuje dimenzije elementarne heksagonalne kristalne ćelije je prikazana na slici 4 [31, 32].



**Slika 4** Kristalografska struktura LDH romboedarske simetrije: oktaedri sa M(II) katjonima - plavo obojeni; oktaedri sa M(III) katjonima koji su supstituisali deo M(II) katjona - crveno obojeni; međuslojni anjoni i molekuli vode - obojeni zelenom i žutom bojom

Kod elementarne kristalne ćelije definisane su sledeće prostorne dimenzije [49]:

- Međuravansko rastojanje ( $d_0$ ) predstavlja debljinu jednog sloja koji se sastoji iz jednog hidroksida i jednog međusloja sa anjonima:

$$d_0 = d_{003} \quad (3)$$

- Katjon-katjon rastojanje ( $a_0$ ) predstavlja dimenzije elementarne ćelije prostorne rešetke kristala:

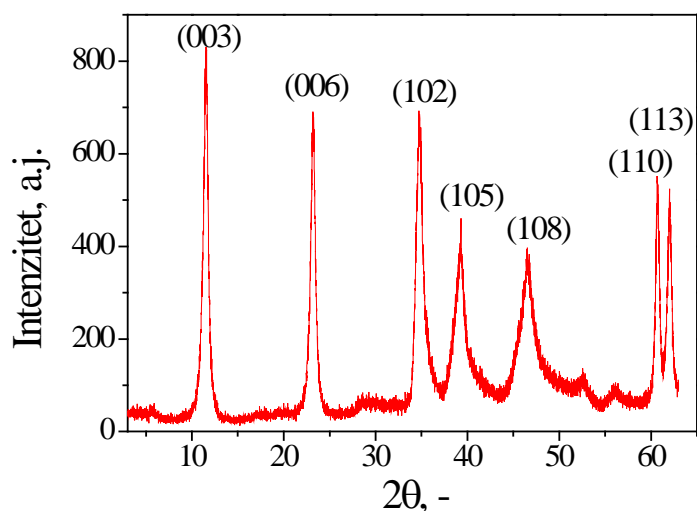
$$a_0 = 2 \cdot d_{110} \quad (4)$$

- Visina elementarne ćelije ( $c_0$ ) prostorne rešetke kristala:

$$c_0 = 3 \cdot d_{003} \quad (5)$$

Broj, veličina, orijentacija i jačina veze između anjona i hidroksilnih grupa u sloju određuju debljinu međusloja [31,52,53].

XRD analizom (eng. *X-ray diffraction, XRD*) se mogu odrediti dimenzije elementarne kristalne rešetke. Na slici 5 su prikazane tipične refleksije slojevitih hidroksida.



**Slika 5** Difraktogram slojevitih hidroksida [49]

Pri nižim vrednostima uglova  $2\theta$ , u difraktogramu su prisutna dva oštra, simetrična pika, (003) i (006). Sa povećanjem vrednosti ugla, smanjuje se simetrija pikova detektovanih na refleksijama (102), (105) i (108). Do pojave asimetričnosti refleksija najčešće dolazi usled loše kristaliničnosti ili neuređenosti slaganja (pakovanja) slojeva. Kao što je i napomenuto, dimenzije visine elementarne ćelije,  $c_0$ , se dobijaju preko bazalne (003) refleksije koja odgovara pakovanju slojeva. Za izračunavanje katjon-katjon rastojanja,  $a_0$ , se koriste refleksije (110) i (113) koje ne zavise od načina pakovanja slojeva i odgovaraju heksagonalnoj osi.

Vrednosti udela trovalentnog metala, ( $x$ ), su od velikog značaja za sintezu jednofaznih slojevitih hidroksida. Samo u uskom opsegu udela trovalentnih katjona od  $0,2 < x < 0,33$  je moguće sintetisati jednofazne LDH [31, 49, 52]. Neki naučnici su mišljenja da pri većim vrednostima  $x > 0,33$  dolazi do pojave veze M(III)-O-M(III) koja je nepoželjna jer dolazi do odbijanja usled pozitivnog naelektrisanja, međutim ova pojava je uočena samo u slučaju kada je metal hrom [46]. Prema literaturnim navodima, moguće je sintetisati LDH i u širem opsegu  $0,1 < x < 0,5$ , međutim u ovakvim slučajevima prisutne su i primese hidroksida pojedinačnih metala [49]. Ukoliko je vrednost  $x < 0,33$ , na primeru MgAl-LDH, Al oktaedri su međusobno odvojeni zbog odbijanja usled pozitivnog naelektrisanja. Samim tim, ukoliko je vrednost  $x$  veća, zbog povećanja broja Al-jona dolazi do formiranja  $Al(OH)_3$ , a pri niskim vrednostima  $x$  dolazi do povećanja gustine Mg-jona u sloju sličnom brusitu i do formiranja  $Mg(OH)_2$  [31, 34, 33, 54]. Poređenjem eksperimentalnih podataka dobijenih za različite sintetičke MgAl-LDH utvrđena je funkcionalna zavisnost katjon-katjon rastojanja elementarne ćelije kristala,  $a_0$ , i vrednosti  $x$ . Zapaženo je da parametar  $a_0$  opada sa povećanjem vrednosti  $x$  u opsegu jednofazne sinteze LDH pošto je poluprečnik Al manji od poluprečnika Mg [31, 49, 55].

Priroda međuslojnog anjona utiče na dimenzije "visine" elementarne ćelije prostorne rešetke kristala,  $c_0$ , a ne na vrednost katjon-katjon rastojanja. Do opadanja vrednosti  $c_0$  dolazi usled povećanja privlačenja elektrostatičkog naelektrisanja pozitivnih slojeva i anjona



u međuslojevima. Tabela 2 prikazuje vrednosti međuravanskog rastojanja za različite anjone merene kod MgAl-LDH i ZnAl-LDH [31, 44].

**Tabela 2** Zavisnost vrednosti  $d_0$  od prirode međuslojnog anjona

Anjon	$d_0$ (nm)	Anjon	$d_0$ (nm)
OH <sup>-</sup>	0,755	Br <sup>-</sup>	0,795
(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	0,765	I <sup>-</sup>	0,816
F <sup>-</sup>	0,766	(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,879
Cl <sup>-</sup>	0,786	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	0,858

Molekuli vode se nalaze u međusloju na pozicijama koja nisu zauzeta anjonima, a njihova količina se obično utvrđuje termogravimetrijskom metodom praćenjem gubitka mase pri povišenim temperaturama [31, 44]. Maksimalne količine vode se izračunavaju na osnovu broja prisutnih mesta u međusloju, pretpostavljajući gusto pakovanu konfiguraciju kiseoničnih atoma umanjenu za broj mesta koje zauzimaju anjoni. Za proračun količine međuslojne vode se najčešće koristi sledeći izraz [32]:

$$m = 1 - \frac{N \cdot x}{n} \quad (6)$$

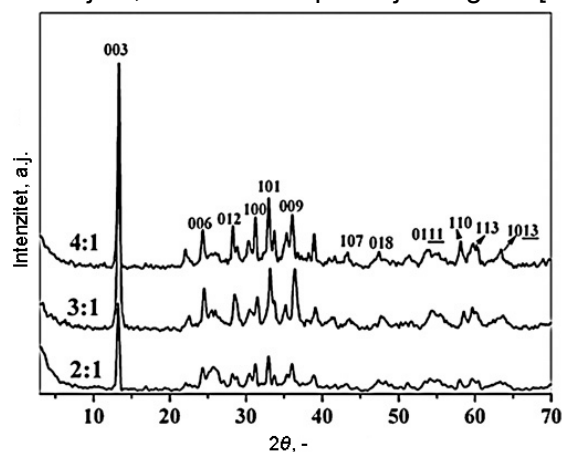
gde je  $N$  – broj mesta koja zauzimaju anjoni,  $n$  – naelektrisanje anjona, i  $x$  - udeo trovalentnih katjona.

Ukoliko se karbonatni anjon nalazi u međusloju onda maksimalna količina,  $m$ , se izračunava na sledeći način [31]:

$$m = 1 - \frac{3 \cdot x}{2} \quad (7)$$

Pri povećanju vrednosti  $x$  dolazi do porasta broja anjona u međusloju, a samim tim i do smanjenja količine međuslojne vode.

Iako se za sintezu slojevitih hidroksida već odavno koriste različite kombinacije dvovalentnih i trovalentnih metala, u poslednje vreme se veoma često spominje mogućnost inkorporacije četvorovalentnih jona u slojevitu strukturu. Ne postoji zajedničko prihvaćeno mišljenje o toj mogućnosti, iako su do sad objavljeni radovi nekih autora potvrdili uspešnu ugradnju četvorovalentnih metala, kao na primer: MgAlZr-CO<sub>3</sub>, M<sup>2+</sup>AlSn-CO<sub>3</sub> (M<sup>2+</sup>-Co, Ni, Mg, Zn), MgAlTi-CO<sub>3</sub> i ZnTi-CO<sub>3</sub> [46, 56]. Međutim, XRD analizom i Mössbauer spektroskopijom sintetisanih slojevitih hidroksida CoAlSn-CO<sub>3</sub>, utvrđeno je da četvorovalentni katjoni se nisu ugradili u slojevitu strukturu već da su formirali amorfnu fazu oksida, što dodatno baca sumnju na mogućnost dobijanje ovakvih slojevitih hidroksida [46, 57] kao i na dodatnu opreznost u tumačenju rezultata vezanih za sastav i ugradnju četvorovalentnih katjona u slojevitu strukturu. Kod najnovijih istraživanja ipak trenutno prevladava mišljenje da je uz strogu kontrolu parametara sinteze i uz detaljnu karakterizaciju dobijenih materijala, ovakva inkorporacija moguća [56], slika 6.



**Slika 6** Difraktogram ZnTi-LDH pri različitim molarnim odnosima Zn<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup> (4:1, 3:1, 2:1), [56]

## 2.2.2 Sinteza slojevitih hidroksida

Slojeviti hidroksidi spadaju u veliku grupu materijala koji mogu bez velikih poteškoća da se sintetišu u laboratorijama, ali ne uvek kao jednofazni. U zavisnosti od metode sinteze menjaju se i fizičko-hemijske osobine sintetisanih materijala, kao što su čistoće faza, kristaliničnost i specifična površina. Takođe, odabrana metoda sinteze diktira spektar mogućih konstituenata za dobijanje slojevite strukture. U literaturi su objavljene mnoge metode sinteze za pripremu slojevitih hidroksida, od kojih je najčešća metoda koprecipitacije jer je najpodobnija za dobijanje većih količina LDH. Druga metoda sinteze koja je najčešće korišćena je metoda izmene jona, a treća metoda rekonstrukcije koja se bazira na osobini „efekta pamćenja“ [31, 44, 58]. Prilikom sinteze jednofaznih LDH odabir tačnog odnosa katjona i anjona je veoma bitan, a njihove vrednosti treba da budu u datim intervalima:

$$0,2 \leq \frac{n_{M(III)}}{(n_{M(II)} + n_{M(III)})} \leq 0,4 \quad (8)$$

$$\frac{1}{n} \leq \frac{A^{n-}}{n_{M(III)}} \leq 1 \quad (9)$$

Anjoni, koje je potrebno tokom sinteze dovesti u međuslojeve LDH, moraju imati veliki afinitet prema LDH i prilikom sinteze moraju biti prisutni u velikom višku. Kod sinteze LDH sa anjonima koji nisu karbonati, zbog velikog afiniteta ugradnje CO<sub>2</sub> iz atmosfere u strukturu LDH, sintezu treba izvoditi metodom izmene jona ili metodom rekonstrukcije [49]. Iako postoje mnoge metode sinteze LDH, detaljnije objašnjenje u ovoj doktorskoj disertaciji će biti usmereno na sledeće metode:

- Koprecipitacija
  - Hidrotermalna sinteza
  - Izmena jona
  - Rekonstrukcija strukture
  - Sol-gel metoda
  - Urea metoda
  - Elektrosinteza
- **Sinteza metodom koprecipitacije** omogućava primenu širokog spektra katjona u slojevima i anjona u međuslojnom prostoru, kao i dobijanje većih količina sintetisanog materijala. Veliki uticaj na uspešnu sintezu koprecipitacije imaju mnogi faktori koji su prikazani u tabeli 3 [44]. Zapaža se da je pH vrednost od velike važnosti i može uticati na prirodu i karakteristike sintetisanih materijala. U principu, opseg pH vrednost od 8 do 10 se generalno smatra optimalnim za pripremu slojevitih hidroksida [31].

**Tabela 3** Uticaj faktora na sintezu LDH

Strukturne promenljive	Promenljive metode pripreme
Veličina katjona	pH
Vrednost x	Metoda precipitacije
Stehiometrija katjona	Temperatura koprecipitacije
Priroda i odnos prisutnih katjona	Koncentracija reagenasa
Priroda međuslojnih anjona	Starenje
Količina međuslojne vode	Ispiranje i sušenje
Veličina i morfologija kristala	Prisustvo nečistoća

Kod ove metode sinteze kao prekursori se koriste vodeni rastvori M<sup>2+</sup> jona (ili smeša M<sup>2+</sup> jona) i M<sup>3+</sup> jona (ili smeša M<sup>3+</sup> jona). Varijacijom M(II)/M(III) odnosa menja se sastav LDH

sistema, a treba napomenuti da samo u uskim opsezima pomenutog odnosa može doći do formiranja određene faze. Interesantno je da ova metoda dozvoljava ugradnju širokog spektra anjona u međuslojni prostor. Veoma je važno obezbediti simultanu koprecipitaciju prekursora, pa se ova sinteza odvija u uslovima prezasićenosti, kontrolisanjem i regulisanjem pH vrednosti rastvora koja treba da je veća ili jednaka od pH vrednosti precipitacije najrastvorljivijeg hidroksida. U tabeli 4 su prikazane adekvatne pH vrednosti za precipitaciju hidroksida koji se primenjuju u sintezi LDH [58].

**Tabela 4** pH vrednosti precipitacije nekih M(III) i M(II) hidroksida [58]

Katjon	pH pri $10^{-2}$ M	pH pri $10^{-4}$ M	pH na kojoj se hidroksid rastvara
Al <sup>3+</sup>	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr <sup>3+</sup>	5,0	9,5	12,5
Cu <sup>2+</sup>	5,0	6,5	
Zn <sup>2+</sup>	6,5	8,0	14
Ni <sup>2+</sup>	7,0	8,5	
Fe <sup>2+</sup>	7,5	9,0	
Co <sup>2+</sup>	7,5	9,0	
Mn <sup>2+</sup>	8,5	10,0	

Najčešće se koriste sledeće dve metode koprecipitacije: *precipitacija niske prezasićenosti* i *precipitacija visoke prezasićenosti*.

Metoda precipitacije niske prezasićenosti se bazira na sporom dodavanju smeše dvovalentnih i trovalentnih metala (prekursora) odabranog odnosa u reaktor uz istovremeno dodavanje vodenog rastvora željenih anjona. Bazni rastvor (NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se istovremeno dodaje kako bi se uspostavila i regulisala željena pH vrednost za taloženje metalnih precipitata. Anjon koji se nalazi u vodenom rastvoru reaktora mora da ima veliki afinitet prema LDH sloju i treba da je u velikom višku kako se anjoni iz metalnog rastvora ne bi ugradili umesto željenih. Iz tog razloga se najčešće koriste metalne soli nitrata i hlorida jer ovi anjoni imaju veliki afinitet prema ugradnji u LDH međusloj. Treba napomenuti da LDH ima veliki afinitet prema karbonatnim jonima, pa stoga, ukoliko ti anjoni nisu poželjni, sinteza treba da se odvija u atmosferi azota [44, 58]. Preporučeni uslovi sinteze su prikazani u tabeli 5. Precipitati dobijeni ovom metodom sinteze se odlikuju većom kristaliničnošću od onih dobijenih metodom velike prezasićenosti, a takođe dolazi do formiranja velikog broja čestica malih dimenzija [44, 58].

**Tabela 5** Preporučeni uslovi sinteze precipitacije niske prezasićenosti [44, 59]

Uslovi	Preporučene vrednosti
pH	7-10
Temperatura	40-60°C
Niske koncentracije reagensa	0,5-2 mol dm <sup>-3</sup>
Mali protoci oba rastvora	~ 4ml min <sup>-1</sup>
Ispiranje mlakom vodom	~ 40°C
Starenje u uslovima precipitacije	~ 40°C
Sušenje	~ 110°C

Precipitacija visoke prezasićenosti se izvodi naglim (skoro trenutnim) mešanjem rastvora koji sadrži M(II) i M(III) katjone sa baznim rastvorom (NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Primenom ove metode dolazi do nagle promene pH rastvora što prouzrokuje formiranje nečistoća u obliku M(OH)<sub>2</sub> ili M(OH)<sub>3</sub> faza usled čega dolazi do formiranja slojevitih hidroksida neželjenog M(II)/M(III) odnosa. Ovom metodom se dobijaju precipitati male kristaliničnosti usled povećanog broja prisutnih nukleusa kristalizacije. Termički tretman nastalih LDH može da poboljša kristaliničnost materijala [44, 58].

- **Hidrotermalna sinteza** podrazumeva tretman sveže istaloženih mešovityh oksida ili smeše oksida sa vodom dobijenih mehaničkim umešavanjem (uz moguće prisustvo anjona). Ovom metodom dolazi do sinteze slojevitih hidroksida i transformacije manjih kristalita LDH

u veće i jasno definisane kristalite. Hidrotermalna metoda sinteze takođe omogućuje transformaciju amornog taloga LDH u kristalne LDH. Postoje dva načina izvođenja ove metode:

1. na  $T > 100^{\circ}\text{C}$ , pod pritiskom u autoklavu
2. na  $T < 100^{\circ}\text{C}$  takođe se i naziva metoda starenje taloga.

- **Metoda sinteze izmenom jona** je veoma pogodna kada se metoda sinteze koprecipitacije ne može primeniti u slučajevima kada su dvovalentni i trovalentni metalni katjoni ili anjoni, koji učestvuju u sintezi, nestabilni u baznoj sredini ili imaju veći afinitet prema gostujućih jonima. Stoga, se ova metoda sinteze najčešće koristi za pripremu LDH materijala sa međuslojnim anjonima različitim od  $\text{CO}_3^{2-}$  usled velikog afiniteta ovih anjona ka ugradnji u međuslojeve LDH [58]. Sedamdesetih godina prošlog veka je primećeno da tretman LDH razblaženom HCl ne narušava njegovu strukturu, nego dolazi do formiranja novog LDH sa različitim dimenzijama elementarne ćelije,  $c_0$ , i do zamene međuslojnog anjona  $\text{CO}_3^{2-}$  sa  $\text{Cl}^-$  [31]. Danas se smatra da su za izmenu  $\text{CO}_3^{2-}$  anjona najpogodniji hloridi, nitrati, bromidi i sulfati [31, 44, 58].

- **Metoda rekonstrukcije strukture** se bazira na osobini slojevitih hidroksida nazvanoj „efekat pamćenja“. Ova karakteristika se opisuje kao sposobnost mešovityh oksida nastalih termičkim tretmanom LDH, da u kontaktu sa vodenom suspenzijom koja sadrži anjone, rekonstruišu slojevitu strukturu LDH. Metodom rekonstrukcije strukture se otklanjaju nedostaci precipitacione metode jer se otklanjanju  $\text{CO}_3^{2-}$  anjoni u međusloju koji usled rastvaranja  $\text{CO}_2$  u vodi neminovno ostaju kada se primenjuje precipitaciona metoda. Na ovaj način se mogu ukloniti nečistoće koje kontaminiraju međuslojeve tokom sinteze i omogućava se bolja kontrola raspodele pora po prečnicima sintetisanih materijala [32, 60, 61, 62].

- Slojeviti hidroksidi sintetisani **metodom sol-gel sinteze** imaju manje dimenzije kristalita i veću BET specifičnu površinu kada se porede sa materijalima sintetisanim koprecipitacionom metodom. Ova metoda se bazira na rastvaranju alkoxid prekursora M(II) katjona kiselom hidrolizom (HCl ili  $\text{HNO}_3$ ) i postepenim dodavanjem rastvora acetyl-acetonata M(III) prekursora pri konstantnoj vrednosti pH regulisanom dodavanjem  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Nakon dobijanja gela pristupa se ispiranju etanolom, a zatim se ispran gel suši [31, 58, 61].

- **Urea metoda** se u poslednje vreme sve više primenjuje za sintezu LDH, a bazira se na precipitaciji metalnih rastvora i na hidrolizi uree. Urea je veoma slaba *Brønsted*-ova baza koja je veoma rastvorna u vodi, a brzina reakcije hidrolize se reguliše temperaturom smeše [58, 63]. Hidroliza uree se odvija u dva koraka: reakcija formiranje amonijum-cijanata ( $\text{NH}_4\text{CNO}$ ), koja diktira brzinu hidrolize, i reakcija prelaska cijanata u amonijum-karbonat:



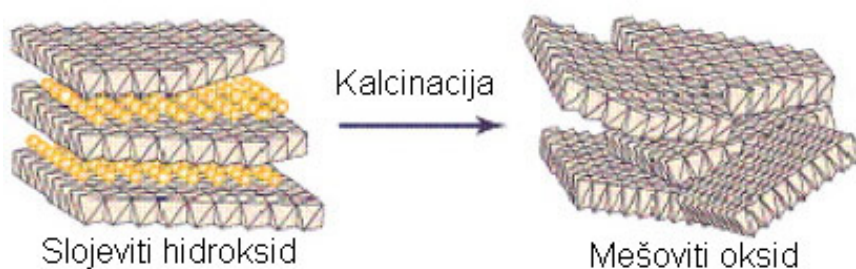
Reakcijom hidrolize se postiže pH sredina od oko 9, što je veoma pogodno za precipitaciju velikog broja metalnih hidroksida. Ovom metodom se dobijaju materijali sa velikim stepenom kristaliničnosti i uskom raspodelom pora [64, 65]. Iako se ovom metodom dobijaju LDH ujednačenih veličina i definisanog heksagonalnog oblika, dobijeni slojeviti hidroksidi najčešće sadrže karbonantne anjone koji se veoma teško uklanjaju iz međusloja usled velikog afiniteta ka ugradnji. Nedostaci ove metode se ogledaju u veoma malom prinosu, kao i dugom vremenu potrebnog za ovu sintezu.

## 2.3 TERMIČKA AKTIVACIJA LDH

Termička razgradnja slojevitih hidroksida predstavlja interesantnu i važnu pojavu, jer dolazi do formiranja mešovitih oksida koji su od velikog industrijskog i praktičnog značaja. Ovaj deo poglavlja opisuje strukturu nastalih mešovitih hidroksida, kao i njihove karakteristike i primenu.

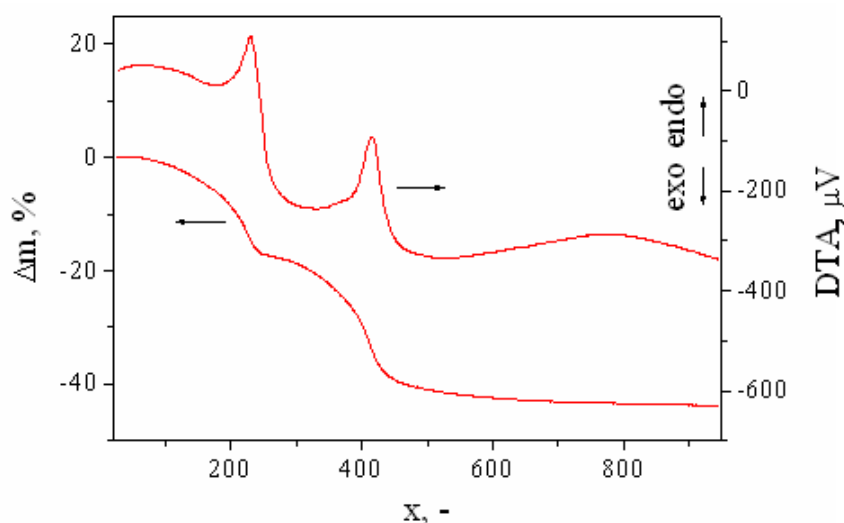
### 2.3.1 Struktura mešovitih oksida nastalih termičkom aktivacijom LDH

Termičkim tretiranjem slojevitih hidroksida dolazi do razgradnje hidroksida i kolapsa njihove slojevite strukture uz formiranje mešovitih oksida sa specifičnim karakteristikama. Na slici 7 je prikazan strukturni model termičke aktivacije i nastajanja mešovitih oksida.



**Slika 7** Strukturni model termičke razgradnje slojevitih hidroksida

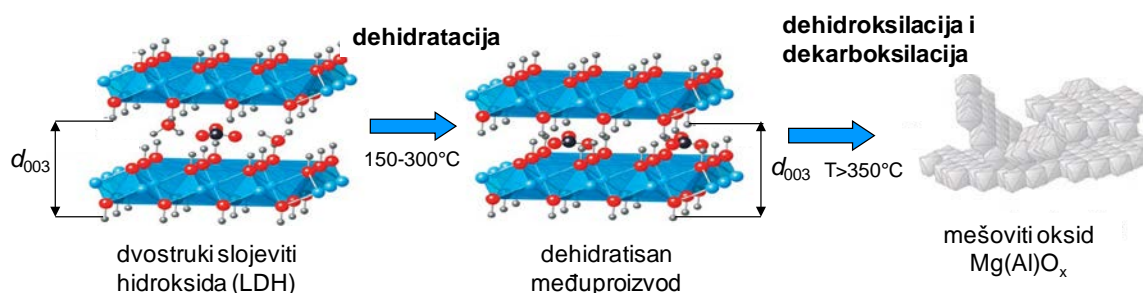
Razgradnja slojevitih hidroksida se odvija u više koraka. Na slici 8 su prikazane TG-DTA krive karakteristične za MgAl LDH. Uočeno je da do razgradnje dolazi preko dva endotermna prelaza, prvi nastaje usled izdvajanje međuslojne vode (dehidratacija), dok drugi predstavlja izdvajanje hidroksilnih grupa i anjona iz međuslojnog prostora (dehidroksilacija i dekarbonizacija). Ovi endotermni prelazi na nižim i višim temperaturama su karakteristični za sve slojevite hidrokside [31, 49, 61]. Nakon kolapsa slojevite strukture uočava se još jedan širok endotermni prelaz kojeg ne prati gubitak mase i nalazi se na temperaturama između 600-800°C. Ovaj prelaz se objašnjava kao formiranje stehiometrijskih spinela i slobodnih oksida dvovalentnih jona [66, 67].



**Slika 8** TG-DTA krive karakteristične za slojevite hidrokside [49]

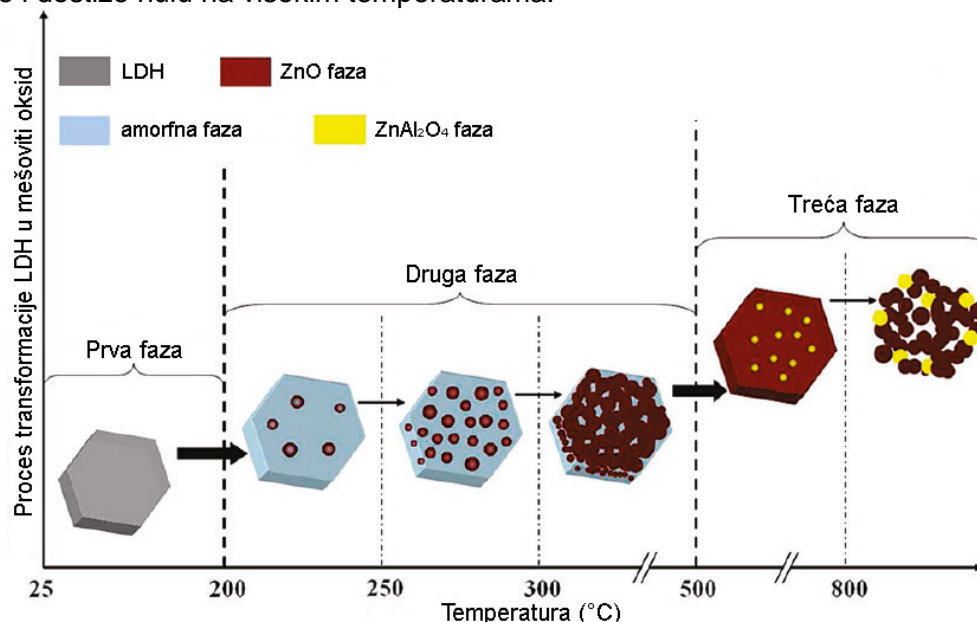
Kombinacijom termijskih metoda i XRD analize uočeno je da na temperaturama nižim od 300°C dolazi do izdvajanja međuslojne vode i formiranja intermedijernog dehidratisanog međuproizvoda koji još uvek zadržava slojevitost sa smanjenim

međuravanskim rastojanjem,  $d_0$ , [49] slika 9. Na temperaturama višim od  $350^\circ\text{C}$  dolazi do potpune razgradnje i kolapsa slojevite strukture usled čega trovalentni katjoni prelaze u tetraedarsku koordinaciju. Nakon kolapsa dolazi do formiranja trodimenzionalne strukture mešovitih oksida sa pravilnom, gusto pakovanom rešetkom koja sadrži neuređenu raspodelu tetraedarski koordinisanih trovalentnih jona, dok dvovalentni joni zadržavaju oktaedarsku koordinaciju [49, 61]



**Slika 9** Koraci razgradnje slojevitih hidroksida [61,68]

Shematski prikaz mehanizma transformacije ZnAl-LDH u ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mešovite okside pri različitim temperaturama je opisan na slici 10. Prema literaturnim navodima, predložen mehanizam se sastoji iz tri faze transformacije i zavise od temperature tretmana [69]: Prva faza se odvija u termičkom intervalu od sobne temperature do  $\sim 180^\circ\text{C}$  pri čemu dolazi do dehidroksilacije hidroksida uz zadržavanje slojevite strukture. Tokom druge faze (od  $\sim 180^\circ\text{C}$  do  $\sim 500^\circ\text{C}$ ) dolazi do nukleacije ZnO i do kolapsa slojevite LDH strukture. Nukleusi se u ovoj fazi formiraju na nižim temperaturama i bivaju homogeno dispergovani u amornu oksidnu fazu. Na višim temperaturama dolazi do rasta ZnO strukture u željenoj orijentaciji pri čemu se značajno povećava ZnO kristalizacija, a količina amorfne faze se smanjuje i dostiže nulu na visokim temperaturama.

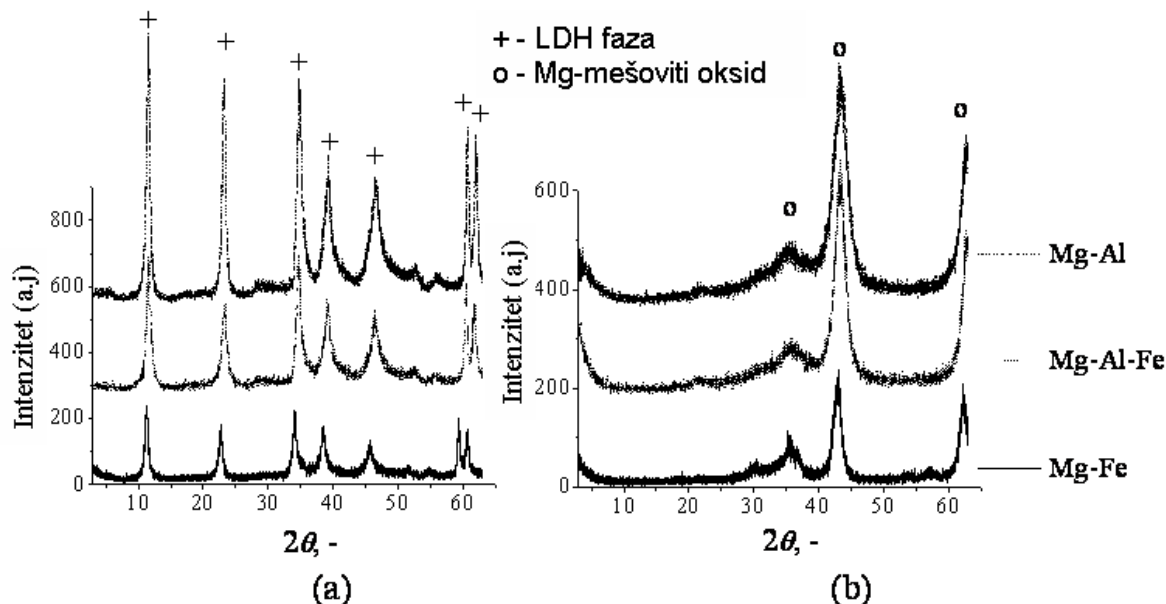


**Slika 10** Prikaz mehanizma transformacije ZnAl-LDH u ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mešovite okside [69]

Na temperaturi  $500^\circ\text{C}$  (treća faza) dolazi do formiranja ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanočestica koje se disperguju u ZnO fazu. Rast ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ZnO čestica, kao i njihovo sinterovanje se zapaža na višim temperaturama ( $800^\circ\text{C}$ ) pri čemu se formiraju sferne čestice ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> veličine od oko 20 nm.

U našim prethodnim publikacijama objašnjeni su difraktogrami slojevitih hidroksida i njihovih mešovitih oksida dobijenih nakon kalcinacije [70], slika 11. Zapaženo je da slojevita

struktura nestaje nakon kalcinacije i dolazi do pojave refleksija karakterističnih za mešovite okside. Poznato je da je difuznost katjona mala u trodimenzionalnoj strukturi kod mešovite oksida u poređenju sa difuznošću kod početnog LDH, što doprinosi većoj termičkoj stabilnosti nastalih mešovite oksida [66,71]. Struktura mešovite oksida ima oblik površinski centrirane gusto pakovane rešetke tipa NaCl, u kojoj su atomi metala oktaedarski koordinisani, a joni kiseonika površinski centrirani. Mnogi autori ove materijale nazivaju i mešovitim oksidima tipa nestehiometrijskih spinela ili čvrstim rastvorima mešovite oksida [31, 34, 49, 70].



Slika 11 XRD refleksije (a) slojevitih hidroksida (b) mešovite oksida [70]

Ovakvo dobijeni oksidi imaju neuređenu strukturu sa dvovalentnim katjonima u višku u poređenju sa količinom prisutnom kod stehiometrijskih spinela [33]. Osnovna dimenzija ovakve elementarne ćelije prostorne rešetke kristala,  $a_0$ , je:

$$a_0 = 2 \cdot d_{200} \quad (12)$$

### 2.3.2 Karakteristike mešovite oksida nastalih iz LDH

Termičkom razgradnjom LDH nastaju mešovite oksidi koji imaju specifične karakteristike pogodnije za industrijsku i praktičnu primenu. Kada se poredi morfologija LDH pre i posle kalcinacije, primećuje se da nema vidljivih promena u morfologiji. Mešovite oksidi zadržavaju originalnu morfologiju „pustinske ruže“, to jest pločastih čestica pretpostavljajući da se tokom termičke razgradnje vodena para i  $\text{CO}_2$  oslobađaju kroz rupe i pukotine na površini, ne remeteći kristalnu morfologiju i ne dovodeći do dealuminacije slojeva tipa brusita [33]. Na karakteristike mešovite oksida dobijenih termičkom razgradnjom LDH utiče niz faktora kao što su: katjoni i anjoni koji su izabrani za sintezu LDH, uslovi sinteze slojevitih hidroksida, prisustvo nečistoća tokom procesa sinteze i dr. Najinteresantnije i najznačajnije karakteristike će biti objašnjene u ovom delu poglavlja.

- **Teksturalne karakteristike mešovite oksida** - prema pretpostavljenom mehanizmu oslobađanja vodene pare i  $\text{CO}_2$ , tokom termičke razgradnje dolazi do znatnog porasta specifične površine mešovite oksida ( $\sim 100 - 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), čak i do 2-3 puta većih vrednosti od onih za polazni LDH. Ustanovljeno je da vrednost specifične površine naglo raste nakon  $350^\circ\text{C}$ , to jest nakon kolapsa slojevite strukture, kada dolazi do porasta udela manjih pora u ukupnoj poroznoj strukturi mešovite oksida [61]. Ova razvijenost manjih pora objašnjava povećane vrednosti specifične površine nakon kalcinacije. Na temperaturama višim od  $400^\circ\text{C}$  dolazi do blagog pada udela manjih pora i samim tim do pada specifične površine.

Ukoliko se temperatura dalje povećava, dolazi do formiranja stehiometrijskog spinela i do znatnog pada specifične površine [33, 49].

- **Raspodela katjona** - dvovalentni i trovalentni metalni katjoni su homogeno raspoređeni u strukturi LDH i mešovitim oksida. Ovakva raspodela metala povećava termičku stabilnost i u redukcionim uslovima, što pogoduje katalitičkoj primeni ovih materijala [33].
- **Termička stabilnost** - mešoviti oksidi, nastali razgradnjom slojevitih hidroksida, su termički stabilniji od mešovitim oksida dobijenih nekom drugom metodom [48]. Mešoviti oksidi koji su formirani nakon kalcinacije imaju veću termičku stabilnost u poređenju sa slojevitim hidroksidima usled smanjene mobilnosti katjona u trodimenzionalnoj strukturi [61].
- **Parakristaličnost** - parakristaličnost predstavlja međustanje između kristalnog i amornog stanja. Parakristaličnost izaziva defekte usled kojih dolazi do inhibicije rekristalizacije, sprečavajući rekristalizaciju uvođenjem dodatnih anjona ili molekula u kristalnu rešetku. Nastajanje ovakvih defekata zavisi od metode sinteze slojevitih hidroksida, kao i od prirode dvovalentnih i trovalentnih katjona. Do metastabilne faze dolazi usled razgradnje LDH koja sadrži dvovalentne i trovalentne katjone gusto pakovane konfiguracije [33, 49, 61]. Nakon redukcije, trovalentni joni su zarobljeni unutar kristalita dvovalentnih jona i dolazi do stvaranja aktivnih centara koji pokazuju veću reaktivnost na površini parakristaličnog kristala.
- **Kiselo-bazne i redoks karakteristike** - kod mešovitim oksida sa porastom udela trovalentnih katjona raste količina kiselih aktivnih centara. Jačina kiselosti će zavisiti od prirode trovalentnih katjona, na primer, aluminijum pokazuje veću kiselost u odnosu na gvožđe [33, 61]. Razgradnjom slojevitih hidroksida dolazi do formiranja mešovitim oksida koji predstavljaju čvrste baze. Jačina baznosti mešovitim oksida zavisi od metode sinteze. Primenom precipitacije i sol-gel metode dobijeni mešoviti oksidi pokazuju prisustvo baznih centara *Lewis*-ovog tipa srednje jačine, s tim je da veća baznost primećena kod mešovitim oksida dobijenih sol-gel metodom [72]. Redoks karakteristike imaju samo oni mešoviti oksidi kod kojih je izomorfno supstituisan u strukturu inicijalnog LDH neki metal sa redoks potencijalom, a zavisice od prirode i količine prisutnog metala, kao i odnosa M(II)/M(III) jona [73, 49]. Varijacijom M(II)/M(III) odnosa se mogu podešavati i redoks karakteristike.
- **Efekat pamćenja** - mešoviti oksidi koji se formiraju nakon kalcinacije slojevitih hidroksida poseduju efekat pamćenja (*eng. memory effect*), ukoliko temperatura kalcinacije ne prelazi 550°C. Ova karakteristika omogućuje da, pod blagim uslovima, dođe do rekonstrukcije strukture mešovitim oksida u slojevitu strukturu hidroksida kada kalcinisan materijal stupi u kontaktu sa vodom i anjonima. Efekat pamćenja predstavlja stepen rekonstrukcije strukture mešovitog oksida u slojevitu strukturu hidroksida, a pojavljuje se i ukoliko je kalcinisan uzorak izložen vazduhu u dužem vremenskom periodu [31]. Efekat pamćenja može, takođe, da se koristi prilikom sinteze LDH sa međuslojnim anjonima koji nisu karbonantni jer ovi anjoni imaju najveći afinitet ka ugradnji u međuslojeve LDH. Ukoliko je potrebno sintetisati LDH sa nekim drugim međuslojnim anjonima, ovakve sinteze se izvode u vodenim rastvorima koji sadrže željeni anjon pri čemu dolazi do rekonstrukcije slojevite strukture i ugradnje prisutnog anjona u međuslojeve. Treba napomenuti da prilikom termičke razgradnje na temperaturi 827°C, dolazi do formiranja stabilnih mešovitim spinela koji ne podležu reverzibilnoj reakciji karakterističnoj za efekat pamćenja [74].



### 2.3.3 Primena mešovityh oksida u heterogenim katalitičkim reakcijama

Primena mešovityh oksida nastalih pri kontrolisanoj kalcinaciji iz LDH eksponencijalno raste iz godine u godinu. Nove oblasti primene ovih materijala u različitim reakcijama (sinteza aromatičnih komponenata iz alkena, razgradnja  $N_2O$  itd.) ili promene u sastavu (upotreba plemenityh elemenata) se iz dana u dan pojavljuju u patentima ili u radovima publikovanim u naučnim časopisima. Slojeviti hidroksidi, kao i mešoviti oksidi dobijeni termičkom razgradnjom LDH, imaju veoma široku primenu u različitim oblastima industrije: kao izmenjivači jona, molekulska sita i sredstva za retardaciju plamena; u medicini kao antacidi, antiptepitini i stabilizatori; kao adsorbenti učestvuju u reakcijama za uklanjanje halogena i prečišćavanje otpadnih voda i u heterogenoj katalizi kao nosači katalizatora i kao katalizatori, slika 12 [75].



**Slika 12** Shematski prikaz raznovrsne primena slojevityh hidroksida i mešovityh oksida [33, 44]

Raznovrsna primena ovih materijala potiče od njihovih specifičnih karakteristika, kao što su: velika specifična površina, baznost, homogena raspodela metala u mešovityh oksidima. Primena slojevityh hidroksida kao adsorbenta i izmenjivača jona zasniva se na njihovoj osobini efektu pamćenja [49, 68].

Najranija istraživanja su pokazala da se u heterogenoj katalizi ovi materijali mogu primeniti: u baznoj katalizi, u redoks katalizi i kao nosači Ziegler-Natta katalizatora. Mešoviti oksidi nastali termičkom razgradnjom LDH koji sadrže bazne centre se mogu upotrebiti u baznoj katalizi i to najčešće u reakcijama polimerizacije oksida alkena i aldolne kondenzacije aldehida i ketona [49, 76, 77]. Izomorfnom supstitucijom gradivnih dvovalentnih i trovalentnih

metala nekim metalom koji poseduje redoks potencijal pospešuju se redoks karakteristike mešoviti oksida, a ovakve strukture mogu imati veliki sadržaj prelaznih metala (66 – 77 %), kao i veliku stabilnost i duži vek trajanja u odnosu na katalizatore dobijene drugim metodama. Ovakvi mešoviti oksidi se uspešno upotrebljavaju u sledećim redoks reakcijama: *Fischer-Tropsch* sinteza, reakcije oksidacije, sinteza viših alkohola, sinteza metanola, reakcija metanacije, hidrogenacija nitrobenzena, reforming ugljovodonika vodenom parom itd [33].

### 2.3.3.1. Primena slojevitih hidroksida i mešoviti oksida u fotokatalitičkim reakcijama

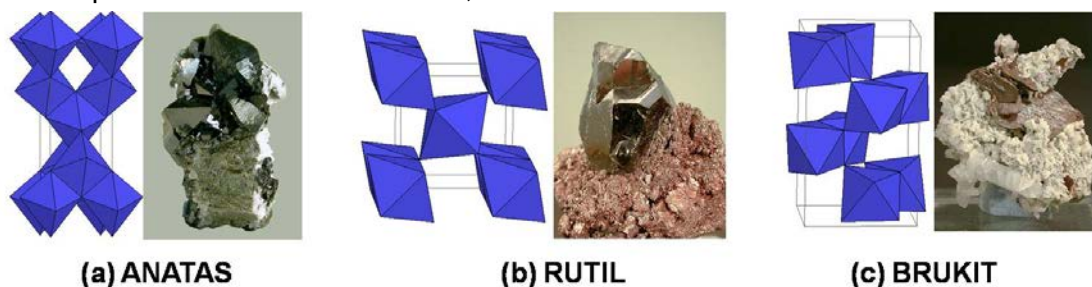
Uklanjanje toksičnih jedinjenja, kao i patogenih mikroorganizama iz vode, zemljišta i vazduha predstavlja izazov za današnji naučni svet usled čega se neprestano razvijaju metode za odstranjivanje ovih polutanata. Ideja o primeni slojevitih hidroksida i njihovih mešoviti oksida u fotokatalitičkim reakcijama za uklanjanje toksičnih jedinjenja se pojavljuje 2005. godine kada je objavljeno istraživanje fotokatalitičke aktivnosti ZnAl-LDH i njihovih mešoviti oksida pri razgradnji fenola pod dejstvom *UV* zračenja [78]. Par godina kasnije se pojavilo istraživanje o primeni mešoviti oksida nastalih iz ZnTiAl-LDH u fotokatalitičkoj razgradnji fenola pri *UV* zračenju [42]. Primena ovih katalizatora je sve više rasprostranjena u fotokatalitičkim reakcijama zbog lakoće pripreme, pristupačnosti i netoksičnosti. Slojeviti hidroksidi (MgZnAl-LDH, ZnAl-LDH) i njihovi mešoviti oksidi se sve više ispituju u fotokatalitičkim reakcijama pri razgradnji azo boja, kao što su metilensko plavo i metil oranž, pod dejstvom *UV* svetlosti [41, 79, 80]. Istraživanja ovih materijala su se vremenom proširila na ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pri sunčevom zračenju, odnosno zračenju iz vidljivog dela spektra. Prva ovakva ispitivanja su se pojavila 2007. godine kada se fotokatalitička aktivnost ZnAl-LDH sa inkorporiranim bakarftalo-cijaninom pratila preko razgradnje metilenskog plavog pri sunčevim zracima [40]. Najnovija istraživanja potvrđuju fotokatalitičku aktivnost slojevitih hidroksida i njihovih mešoviti oksida pri različitim izvorima zračenja (*UV*, VIS i sunčevi zraci) i za različite gradivne metale (ZnTi-LDH, ZnCr-LDH, ZnCe-LDH, ZnTi-LDH, NiTiAl-LDH itd.) [56, 64]. Mešoviti oksidi nastali razgradnjom slojevitih hidroksida su u poslednje vreme postali veoma interesantna teme za istraživanja, jer kalcinacijom LDH dolazi do nastanka oksidnih formi koje, u zavisnosti od širine zabranjene energetske zone, mogu biti aktivne u širem spektru zračenja. Kalcinacijom ZnAl-LDH nastaju faza ZnO i spinel  $ZnAl_2O_4$  sa zabranjenim energetskim zonama ~ 3,2 eV i 3,8 eV respektivno, što ukazuje na dobru fotokatalitičku aktivnost [81, 82]. ZnO je poluprovonik tipa *n* i ima heksagonalnu strukturu i široku zabranjenu energetsku zonu. Najveća prednost ZnO u odnosu na  $TiO_2$  pri fotokatalitičkim ispitivanjima je što ZnO apsorbuje veći deo sunčevog spektra te je samim tim povoljniji za primenu pri sunčevom zračenju [83]. Uzimajući u obzir da se fotokatalitička aktivnost  $TiO_2$  inicira *UV* zračenjem i samim tim je iskorišćenje sunčevog zračenja limitirano, postoji potreba za poboljšanjem fotoefikasnosti u širem delu spektra, što posebno daje na značaju uvođenjem LDH u fotokatalitička ispitivanja.

## 2.4 TITAN(IV)-OKSID (TiO<sub>2</sub>)

Titan(IV)-oksid (TiO<sub>2</sub>) je oksid titana bele boje, u prirodi dominantno zastupljen kao mineral rutil, anatas i brukit, upotrebljava se često kao pigment i naziva se titan belo, beli pigment 6 ili CI 77891. Zbog svojih specifičnih osobina, TiO<sub>2</sub> se dodaje u boje, cemente, nanosi se na stakla, a ima primenu i u kozmetici i prehrambenoj industriji. TiO<sub>2</sub> predstavlja poluprovodnik sa zabranjenom energetsom zonom,  $E_g \sim 3,0 - 3,2$  eV koji se aktivira delovanjem odgovarajućeg zračenja, [84]. Veliko interesovanje za TiO<sub>2</sub> dolazi upravo zbog specifičnih fizičkih i hemijskih karakteristika: visoki indeks refrakcije, visoka dielektrična konstanta i fotokatalitička aktivnost [85].

### 2.4.1 Karakteristike TiO<sub>2</sub>

U prirodi se TiO<sub>2</sub> nalazi u pet kristalnih modifikacija: anatas, rutil, brukit, monoklinična i ortorombična modifikacija, pri čemu su poslednje dve modifikacije izuzetno retke i pronađene su u kraterima vulkana u Nemačkoj [86]. Najzastupljeniji mineral u prirodi je rutil, koji je ujedno i najstabilnija forma, dok su anatas i brukit metastabilne modifikacije i prelaze u rutil na temperaturama višim od ~600°C, slika 13.



**Slika 13** Prikaz kristalnih struktura i slike minerala anatas, rutila i brukita [87]

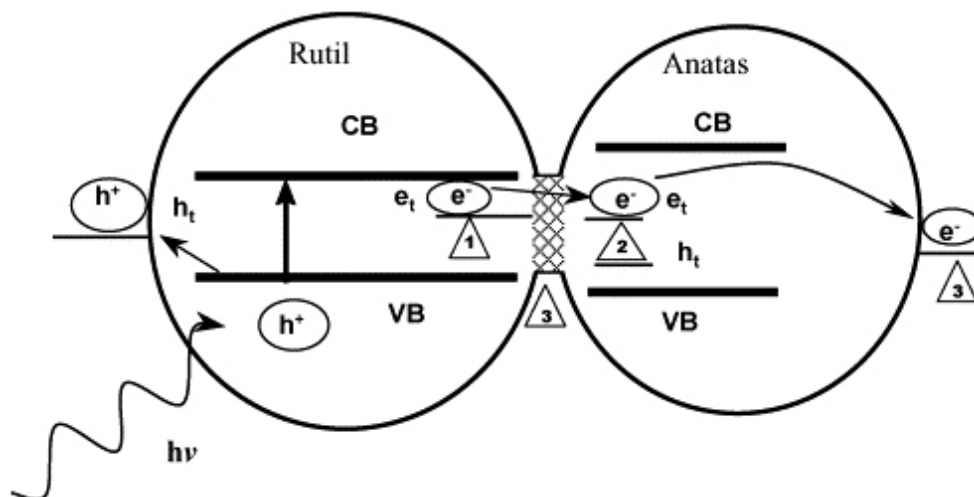
Prema literaturnim navodima, dve najzastupljenije polimorfne modifikacije TiO<sub>2</sub> u fotokatalitičkim reakcijama su anatas i rutil, a njihove ključne osobine su prikazane u tabeli 6. Rastojanje Ti-O veze kod rutila iznosi 0,195 - 0,198 nm; anatas: 0,194 - 0,197 nm, brukita: 0,187 - 0,204 nm, dok je rastojanje O-O veze za rutil i anatas isti (0,243 nm), a za brukit 0,249 nm. Stepenn interakcije orbitala se smanjuje sa povećanjem rastojanja između veza. Primećeno je da interakcija između orbitala je najjača kod rutila, a najslabija kod brukita što dovodi do povećanja zabranjene energetske zone prema redosledu: rutil (3,0 eV) < anatas (3,2 eV) < brukit (~3,2 eV) [88, 89]. Razlike u strukturi rešetke rutila i anatasa uslovljavaju različite gustine i samim tim utiču na vrednosti zabranjene energetske zone kod pomenutih faza.

**Tabela 6** Fizičke i strukturne osobine anatas i rutila [89]

Osobine	Anatas	Rutil
Molarna masa (g/mol)	79,88	79,88
Tačka topljenja (°C)	1825	1825
Tačka ključanja (°C)	2500-3000	2500-3000
Apsorpcija svetlosti (nm)	<390	<415
Indeks refrakcije	2,55	2,75
Dielektrična konstanta	31	114
Kristalna struktura	Tetragonalna	Tetragonalna
Konstante rešetke (nm)	$a=3,78$ $c=9,52$	$a=4,59$ $c=2,96$
Gustina (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,13
Dužina Ti-O veze (nm)	0,194 0,197	0,195 0,198

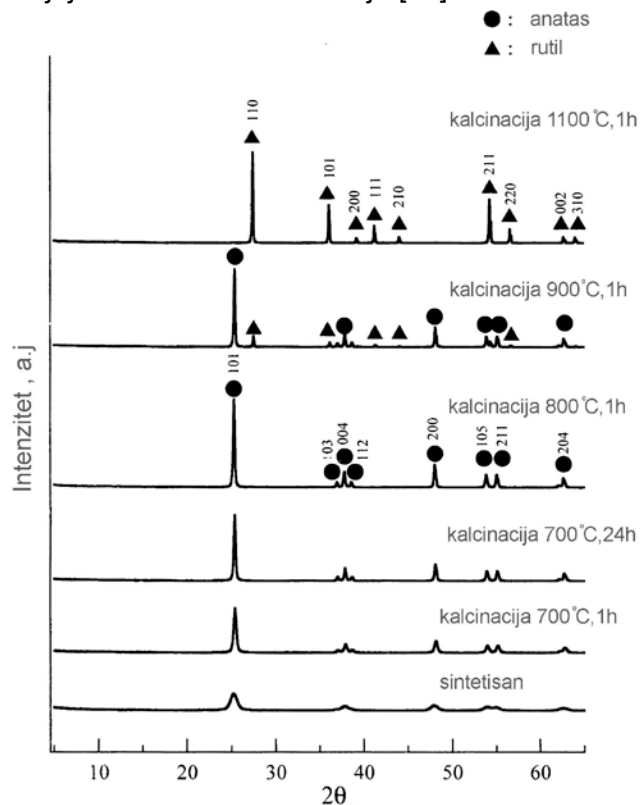
U poređenju sa brukitom i rutilom, anatas je najviše zastupljen u fotokatalitičkim ispitivanjima jer pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost u razgradnji organskih i neorganskih jedinjenja štetnih za okolinu. Iako se zna da sve tri faze imaju različitu

fotokatalitičku aktivnost, razlozi za ovu pojavu još u potpunosti nisu razjašnjeni. Jedan od mogućih razloga je razlika u energetskim strukturama anatasa i rutila. Kod obe kristalne faze  $\text{TiO}_2$  pozicija valentne zone (VB – eng. *valence band*) je duboka pri čemu pozitivne šupljine pokazuju veliku oksidativnu moć. Međutim, provodna zona (CB – eng. *conduction band*) je pozicionirana blizu oksido-redukcionog potencijala vodonika, ukazujući na veoma malu redukcionu moć oba oblika. Provodna zona anatasa se ipak nalazi bliže negativnom naelektrisanju u poređenju sa rutilom, pa samim tim ima veću redukcionu moć od rutila (slika 14).



**Slika 14** Provodne i valentne zone anatasa i rutila [90]

Usled pomenutih različitih pozicija provodne zone, anatas pokazuje bolje fotokatalitičke performanse od rutila. Novija istraživanja međutim ukazuju da kombinacija faza anatasa i rutila doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti. Zbog različitih potencijala provodnih zona rutila i anatasa, dolazi do boljeg razdvajanja fotogenerisanih elektrona i pozitivnih šupljina smanjujući brzinu rekombinaciju [89].



**Slika 15** XRD refleksije  $\text{TiO}_2$  pre i posle kalcinacije [92]

Temperatura fazne transformacije anatas-rutil zavisi od veličina čestica kao i od specifične površine  $\text{TiO}_2$ . U literaturi se najčešće pojavljuje podatak da do fazne transformacije dolazi na temperaturama između  $600^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$  [91]. Ukoliko su male veličine čestica i velike vrednosti specifične površine, povećava se temperatura fazne transformacije čak i do  $900^\circ\text{C}$ , slika 15 [92].

### 2.4.2 Primena $\text{TiO}_2$ u zaštiti okoline

U poslednje vreme se za prečišćavanje voda i vazduha sve više primenjuju i ispituju fotokatalitički procesi oksidacije polutanata sa  $\text{TiO}_2$  kao najčešće korišćenim katalizatorom. Poluprovodnik  $\text{TiO}_2$  se najčešće upotrebljava zbog niza prednosti, kao što su pristupačnost, hemijska i biološka inertnost, otpornost na koroziju i aktivnost u blagim radnim uslovima [2, 29]. Pored ovih komparativnih karakteristika u odnosu na alternativne materijale, interesovanju za dalja istraživanja u ovoj oblasti doprinosi i mogućnosti primene ovog materijala u obliku praha i prevlake na različitim supstratima, slika 16.

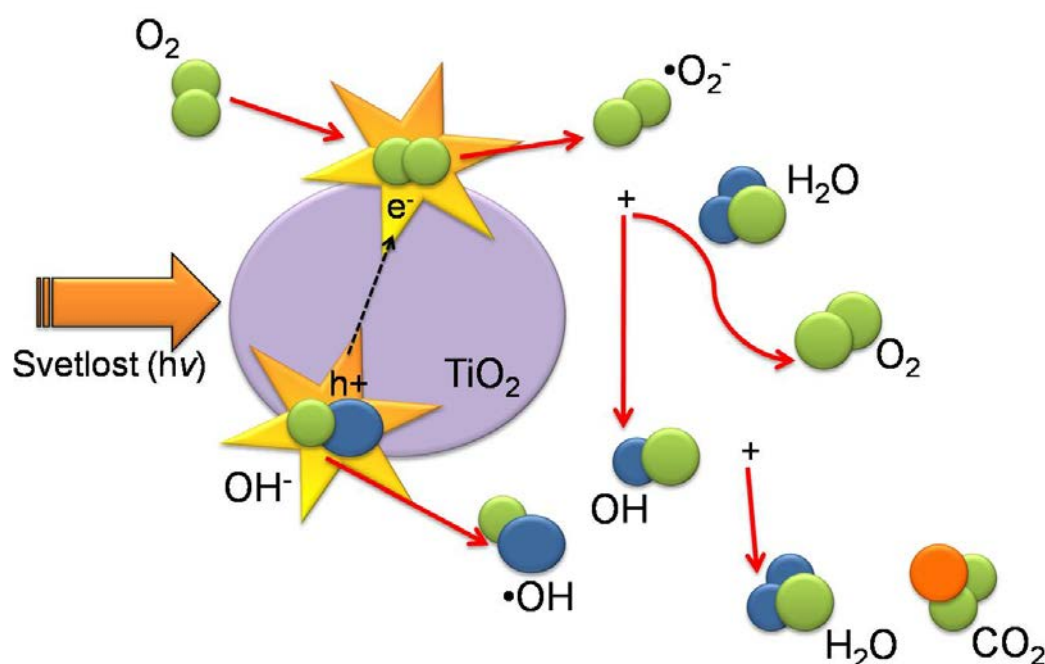


Slika 16 Primene  $\text{TiO}_2$

Kao što je već napomenuto, razlike energije između provodne i valentne zone  $\text{TiO}_2$  iznosi  $3,2 \text{ eV}$  što odgovara energiji fotona svetlosti u oblasti  $UV$  zračenja. Prva primena  $\text{TiO}_2$  u fotokatalizi je bila usmerena na proizvodnju vodonika iz vode [93, 94]. Oksidacija se odvija u valentnoj zoni gde se javlja višak pozitivnog naelektrisanja čiji je redoks potencijal  $+ 2,91 \text{ V}$ , dok je u provodnoj zoni standardni potencijal  $- 1,32 \text{ V}$ . Usled pomenutih vrednosti, fotogenerisani elektroni u provodnoj zoni imaju sposobnost da redukuju vodu do elementarnog vodonika, dok se u aktiviranoj valentnoj zoni voda može oksidovati do kiseonika. Vodonik predstavlja značajnu sirovinu u mnogim procesima, a posebno je značajna njegova primena kao goriva izuzetnih ekoloških karakteristika jer sagorevanjem daje vodu, dok dobijanje kiseonika predstavlja manje značajan proces [4, 95]. Tehnologiju „uvek čistih prozora“ su patentirale japanske kompanije i predstavlja aktuelnu komercijalnu primenu fotokatalize. Nanošenje providnih prevlaka koje sadrže  $\text{TiO}_2$  čestice na stakla i uz prisustvo svetlosti i kiseonika, dolazi do fotoaktivacije  $\text{TiO}_2$  pri čemu se nečistoće nataložene na staklu potpuno oksiduju do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i netoksičnih neorganskih jedinjenja. Ovaj „efekat samočišćenja“ se već uveliko koristi i na različitim površinama u građevini [3].

Fotokatalizator  $\text{TiO}_2$  se takođe primenjuje za uklanjanje neprijatnih mirisa koji potiču od organskih i neorganskih supstanci, gde u prisustvu svetlosti i kiseonika dolazi do njihove potpune razgradnje [89]. Aktuelna istraživanja su usmerena i na moguću primenu fotokatalize za razgradnju eksplozivnog otpada, tretiranje naftnih mrlji, kao i uklanjanje azotnih oksida  $\text{NO}_x$  [3]. Za pomenute reakcije primena  $\text{TiO}_2$  u formi aktivnog praha malih dimenzija čestica može da prouzrokuje probleme, kao što su: (1) poteškoće u razdvajanju katalizatora od suspenzije nakon reakcije; (2) poteškoće u prevenciji agregacije čestica aktivne faze pri visokim koncentracijama suspenzija [96].

Fotokataliza se zasniva na apsorpciji fotona usled čega dolazi do aktivacije  $\text{TiO}_2$  čija je energija jednaka ili veća od njegove energetske barijere. Usled ove aktivacije dolazi do pojave elektron-pozitivne šupljine ( $e^-/h^+$ ) parova i zajedno sa adsorbovanim  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{OH}^-$  i  $\text{O}_2$  iz vazduha formiraju veoma reaktivne hidroksilne radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) i superoksidne jone ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), slika 17. U fotokatalitičkom mehanizmu se simultano odvijaju dve reakcije: oksidacija sa fotogenerisanim pozitivnim šupljinama, i redukcija sa elektronima [1, 13, 14, 15, 97]. Mehanizam fotokatalitičkih reakcija će biti detaljnije objašnjen u sledećem poglavlju.



Slika 17 Shema fotokatalitičkog procesa za  $\text{TiO}_2$  [98]

I pored visoke aktivnosti ovog poluprovodnika u  $UV$  oblasti, za širu primenu neophodno je prevazilaženje problema štetnosti nanočestica i proširenje spektra zračenja na niže energije inicijacije aktivnog centra fotokatalizatora. Visoki zahtevi koje treba da zadovolje novi fotokatalizatori, kao što su aktivnost u širem spektru zračenja, selektivnost, netoksičnost, ekonomičnost i stabilnost, nameću razvoj fotokatalizatora sa povoljnijim karakteristikama u odnosu na klasične  $\text{TiO}_2$  poluprovodničke materijale, pa su novija istraživanja usmerena na poboljšanja karakteristika  $\text{TiO}_2$  i na razvoj novih tipova katalizatora.

### 2.4.3 Modifikacija $\text{TiO}_2$ radi poboljšanih fotokatalitičkih karakteristika

Istraživanja usmerena na poboljšanje katalitičkih osobina  $\text{TiO}_2$  zasnovana su generalno na mogućnostima dopiranja ovog oksida i na primeni alternativnih postupaka sinteze, uz izmenu bitnih karakteristika za fotokatalitičku aktivnost kao što su:

- poroznost i porozna struktura
- kristalna struktura
- elektronska struktura



Postoje mnogi naučni radovi koji se upravo bave poboljšanjem teksturalnih osobina  $\text{TiO}_2$ . Sa povećavanjem specifične površine i poroznosti dolazi do bolje fotokatalitičke aktivnosti novih materijala [99]. Velika poroznost  $\text{TiO}_2$  se može postići tokom same sinteze ili dodatkom agenasa za formiranje pora (*eng. pore forming agent*) nakon sinteze. U preglednom radu Gaya *et al.* dati su neki od novih načina pripreme fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida aktivnog pri UV zračenju i zračenju u vidljivom delu spektra [100]:

- $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{TiO}_2$  sol – sol pripremljen koprecipitacijom ima anatas kristalnu strukturu i pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u razgradnji test jedinjenja PCA sa reaktivnom bojom X-3B od titan(IV)-oksida pri zračenju u vidljivom delu spektra;
- N-dopiran  $\text{TiO}_2$  – Nitracija  $\text{TiO}_2$  – proširena zona aktivacije prema vidljivom delu spektra. Dalje proširenje apsorpcije prema infracrvenom delu spektra se postiže dodatkom  $\text{PdCl}_2$ , a ovako pripremljen katalizator pokazuje visoku fotokatalitičku aktivnost;
- $\text{TiO}_2$ -xNy – fotokatalizator je pripremljen niskotemperaturnim procesom koji uključuje mehaničko dopiranje i plazma tretman kiseonikom;
- Visoko aktivan dvofazni  $\text{TiO}_2$  (anatas-brukit) – nanokristaličan  $\text{TiO}_2$  je pripremljen hidrolizom  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_4$  na  $100^\circ\text{C}$ . Ovakav  $\text{TiO}_2$  ima veliku specifičnu površinu od  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  i veću fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalnim proizvodom Degussa P-25;
- Mezoporozni  $\text{TiO}_2$  – sinteza sol-gel metodom koristeći titan-izopropoksid kao prekursor. Površinski aktivan Co-polimer je korišćen za dizajniranje porozne strukture;
- Anatas  $\text{TiO}_2$  dopiran Cr – pripremljen je kombinacijom sol-gel i hidrotermalne metode. Dodatak Cr pospešuje fotokatalitičku aktivnost pri razgradnji boja tipa XRG;
- Mezoporozni  $\text{TiO}_2$  dopiran Ce – dopiranje inhibira kolaps mezopora i faznu transformacija anatasa u rutil. Dopirane mezoporozne nanočestice anatasa pokazuju višu fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa komercijalnim Degussa P-25;
- Ag-dopiran nanokristalni  $\text{TiO}_2$  – fotokatalizator je pripremljen sol-gel metodom i ultrasonifikacijom. Fotokatalitička aktivnost je ispitivana praćenjem razgradnje metilenskog plavog u prisustvu i odsustvu  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Pomenuti anjoni su uzrokovali značajan porast fotokatalitičke razgradnje organskih boja u reakciji pseudo-prvog reda;
- C-modifikovan nano- $\text{TiO}_2$  – fotokatalizator je pripremljen zagrevanjem  $\text{TiO}_2$  na visokim temperaturama u atmosferi heksana. Iako je fotokatalitička aktivnost manja nego kod  $\text{TiO}_2$  bez C, ovaj modifikovan nano- $\text{TiO}_2$  je pokazao strukturnu stabilnost nakon reakcije;
- $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Cr}^{3+}$ - and  $\text{Co}^{2+}$ -dopiran nano  $\text{TiO}_2$  – izlaganjem UV/VIS zračenju fazna transformacija anatas-rutil se povećava sa povećanjem koncentracije dopanta;
- Nano kristalični  $\text{TiO}_2$  dobijen iz titan-oksoklastera – fotokatalizator dobijen iz prekursora  $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$  je pokazao veću fotokatalitičku aktivnost u poređenju sa fotokatalizatorom dobijen upotrebom titan tetra-izopropoksida;
- $\text{TiO}_2$  dopiran  $\text{Zn}^{2+}$  – fotokatalizator je pripremljen metodom sol-gel i reakcijom u čvrstoj fazi. Fotokatalitička aktivnost je ispitivana razgradnjom rodamina B i uočeno je značajno povećanje aktivnosti ovih fotokatalizatora;
- N-F kodopiran anatas  $\text{TiO}_2$  – fotokatalizator je pripremljen solvotermalnom metodom primenom tetrabutil titanata kao prekursora i pokazao je visoku aktivnost u reakciji razgradnje *p*-hlorofenola u oblasti VIS zračenja;
- $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  – višeslojni tanki film je pripremljen metodom pulsnog laserskog taloženja (*eng. pulse laser deposition* - PLD) i pokazuje visoku fotokatalitičku aktivnost u reakciji razgradnje metilenskog plavog pri zračenju u vidljivom delu spektra;

- V-dopiran  $\text{TiO}_2$  – katalizator je pripremljen modifikovanom sol-gel metodom i pokazuje visoku fotokatalitičku aktivnost pod dejstvom svetlosti iz vidljivog dela spektra u reakciji razlaganja kristal ljubičastog i metilenskog plavog;
- $\text{TiO}_2$ – $\text{SiO}_2$  “perle” (*eng. beads*) – katalizator je pripremljen primenom  $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$  i etil-silikata umakanjem mikroperli od šupljeg stakla i kalcinacijom 5 h na temperaturi od  $650^\circ\text{C}$ . Dodatak silike dovodi do inhibicije fazne transformacije anatas-rutil;
- $\text{TiO}_2$ – $\text{ZnO}$  – katalizator je primenjen modifikovanom sol-gel metodom uz primenu limunske kiseline kao kompleksirajućeg agensa. Fotokatalizator je pokazao značajno poboljšanu moć razgradnje metil oranž boje;
- $\text{TiO}_2$ -karbid – katalizator je pripremljen nanošenjem  $\text{TiO}_2$  na metalna sita, pri čemu je dobijena specifična topografija aktivnog sloja. Ovakva priprema ima komercijalni potencijal za fotorazgradnju polutanata pri niskim koncentracijama;
- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  – ovaj fotokatalizator je pripremljen mlevenjem u kugličnom mlinu uz dopiranje  $\text{TiO}_2$  oksidom kalaja, uz primenu vode kao disperzionog sredstva. Kristalne ravni  $\text{TiO}_2$  nisu promenjene, ali je došlo do formiranja novih kristalnih ravni tokom procesa mehaničke aktivacije [100].

Razvoj katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  na nosaču je relativno novo područje istraživanja, pa će u daljem pregledu literature biti prikazani dostupni rezultati istraživanja u ovom domenu, sa akcentom na istraživanjima relevantnim za inovativni pristup u postavci i metodologiji ove doktorske teze.

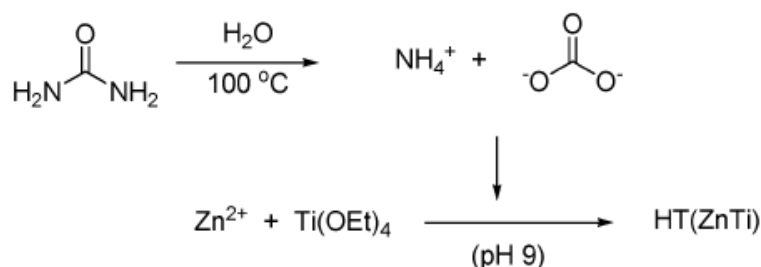


## 2.5 PREGLED METODA ASOCIJACIJE TiO<sub>2</sub> I LDH I INOVATIVNI PRISTUPI U DOKTORSKOJ DISERTACIJI

Metode asocijacije TiO<sub>2</sub> i LDH su u poslednje vreme predmet velikog interesovanja i istraživanja. Mnogi naučnici smatraju da inkorporacija četvorovalentnih katjona u slojevitu strukturu nije moguća i da pri tom pokušaju dolazi samo do formiranja amorfne faze ovih oksida bez stvarne ugradnje u slojeve [46, 57]. Međutim, ipak prevladava mišljenje da uz strogu kontrolu parametara sinteze i detaljnu karakterizaciju dobijenih materijala nakon sinteze, ovakva inkorporacija je moguća. Prema literaturnim navodima, prikazan je pregled dosadašnjih metoda asocijacije TiO<sub>2</sub> i LDH:

- **Sinteza ZnTi - LDH urea metodom Zn<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup>**

Kod ove metode su za sintezu ZnTi-LDH korišćeni ZnCl<sub>2</sub> i C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Ti (etil titanat) zajedno sa ureom, koja služi kao "in situ" generator NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na temperaturi od 100 C [101], slika 18.

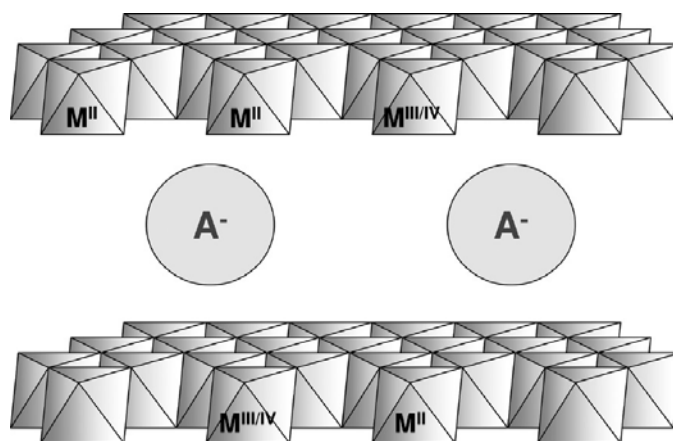


**Slika 18** Procedura pripreme za sintezu ZnTi-LDH - HT(ZnTi) [101]

Dobijeni hidroksidi su pre ispitivanja termički tretirani (450°C) i prevedeni u mešovite okside. Pripremljena je prevlaka čija je fotokatalitička aktivnost ispitivana u solarnoj ćeliji praćenjem razgradnje butanol rastvora komercijalne rutenijum boje N3. Uočeno je da je fotokatalitička efikasnost zadovoljavajuća, ali manja nego u slučaju primene komercijalnog TiO<sub>2</sub> P25.

- **Sinteza LDH sa Ti<sup>4+</sup> u slojevima metodom koprecipitacije**

Sinteza ZnTi-LDH je izvršena metodom koprecipitacije upotrebom Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O i titan izopropoksida kao prekursora u prisustvu uree (zagrevanje 100°C, 48 h, refluks). Dobijeni su slojeviti hidroksidi sa Ti<sup>4+</sup> inkorporiranim u slojeve LDH, slika 19 [64].



**Slika 19** LDH struktura: M<sup>II</sup>, M<sup>III/IV</sup> - dvovalentni i tro/četvorovalentni katjoni, A<sup>-</sup> - anjoni u međusloju koji kompenzuju pozitivno naelektrisanje iz slojeva usled prisustva M<sup>III/IV</sup> [64]

Fotokatalitička aktivnost pri zračenju u vidljivom delu spektra je ispitivana praćenjem dobijanja O<sub>2</sub>. Eksperimenti su se odvijali u reaktoru povezan sa biretom napunjenom vodom na atmosferskom pritisku omogućavajući praćenje dobijenog O<sub>2</sub>, čija je zapremina merena gasnim hromatografom. Sintetisani ZnTi-LDH uzorci su pokazali najmanju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na ostale ispitivane uzorke (ZnCe-LDH, ZnCr-LDH).

- **Sinteza NiTi-LDH i ZnTi-LDH hidrotermalnom metodom**

Primenom metode koprecipitacije visoke prezasićenosti dobijeni su NiTi-LDH. Korišćen je bazni rastor (NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) u rastvor prekursora Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O i Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pri pH 9 na sobnoj temperaturi. Dobijena suspenzija je hidrotermalno tretirana u autoklavu na temperaturama od 100/150°C u trajanju od 6 h, [102]. Aktivnost ovih sintetisanih uzoraka nije ispitivana u fotokatalitičkim reakcijama. Na ovaj način hidrotermalnom sintezom je druga istraživačka grupa [56] sintetisala ZnTi-LDH pri čemu je došlo do smanjenja međuslojnog prostora usled inkorporacije M(IV) jona u LDH. Ovi uzorci su pokazali odličnu fotokatalitičku aktivnost u reakciji razgradnje metilenskog plavog pri izlaganju vidljivom delu sunčevog spektra u poređenju sa TiO<sub>2</sub> i ZnO uzorcima.

- **Sinteza TiO<sub>2</sub>/MgAlLDH hidrotermalnom metodom**

Slojeviti hidroksidi MgAl LDH su sintetisani hidrotermalnom metodom u autoklavu tokom 24 h na povišenoj T, potom je dodavana suspenzija nano TiO<sub>2</sub>. Nakon ispiranje i sušenja, vršena je rekonstrukcija slojevite strukture dodavanjem kalciniranih uzoraka u rastvor natrijum dodecil sulfata (SDS) u prisustvu argona na 60°C. Rekonstruisani LDH je centrifugiran i dobijeni su TiO<sub>2</sub>/SDS MgAlLDH, a njihova fotokatalitička aktivnost je ispitivana u reakciji fotorazgradnje dimetil ftalata (DMP). Ustanovljeno je da TiO<sub>2</sub>/SDS MgAlLDH uzorci imaju bolju efikasnost razgradnje u odnosu na nano TiO<sub>2</sub> usled sinergetskog efekta i veće brzine razgradnje DMP [103].

- **Sinteza TiO<sub>2</sub>/ZnLDH metodom rekonstrukcije kalcinisanog slojevitog hidroksida**

Na osnovu efekta pamćenja mešovityh oksida nastalih kalcinacijom slojevitih hidroksida, dobijeni su TiO<sub>2</sub>/ZnLDH. Slojeviti hidroksidi ZnLDH su sintetisani metodom koprecipitacije, pa potom kalcinirani na 550°C i 800°C, nakon čega su u atmosferi azota dodavani u rastvor TiOSO<sub>4</sub>. Dobijeni TiO<sub>2</sub>/ZnLDH uzorci su kalcinirani na 800°C. Fotokatalitička aktivnost je ispitivana u reakciji fotorazgradnje fenola, gde je uočeno da je efikasnost razgradnje fenola pri UV zračenja kod TiO<sub>2</sub>/ZnLDH mnogo veća nego kod ZnLDH uzoraka [104].

- **Sinteza TiO<sub>2</sub>/MgAlLDH metodom delaminacije slojevitog hidroksida**

Nanokompoziti TiO<sub>2</sub>/MgAlLDH su dobijeni mešanjem koloidnog baznog TiO<sub>2</sub> rastvora i suspenzije formamid-MgAl LDH u trajanju od 3 dana. Fotokatalitička aktivnost dobijenih uzoraka je ispitivana u reakciji fotorazgradnje model polutanata 4-hlorofenola i oranž II. Efikasnost razgradnje sintetisanih uzoraka je bila manja nego kod komercijalnih TiO<sub>2</sub> [37].

Postoji niz nedostataka za pomenute metode sinteze, kao što je mali prinos kod urea metode, zatim pri hidrotermalnoj sintezi upotreba povišenog pritiska i temperature, što dovodi do poskupljenja metode sinteze, kao i dugog perioda trajanja pomenutih metoda. Uzimajući u obzir ove nedostatke, postoji potreba za razvijanjem novih metoda sinteze.

Inovativni pristup ove doktorske disertacije ogleda se u razvoju i primeni novih metoda sinteze kompozitnih materijala tipa TiO<sub>2</sub>/ZnAl-LDH (četiri metode sinteze) sa različitim vrstama kontakata između TiO<sub>2</sub> i LDH koji iniciraju (manje ili više) njihov sinergetski efekat.

Kao polazna metoda sinteze izabrana je koprecipitaciona metoda zbog jednostavnosti i velikog prinosa u odnosu na druge metode. Izvršena je modifikacija ove klasične metode tako što je aktivna komponente TiO<sub>2</sub> uvođena u reakcionu smešu tokom koprecipitacije ili impregnisana nakon kalcinacije slojevitih hidroksida sintetisanih koprecipitacijom, da bi se na različite načine inicirali kontakti između aktivne faze TiO<sub>2</sub> i aktivnog nosača ZnAl-LDH. Tokom sinteze omogućeno je stvaranje specifičnih interakcija između aktivnih faza na nano-nivou, uz formiranje novih aktivnih centara pogodnih za iniciranje fotokatalitičke reakcije i u širem opsegu energija koji uključuje sunčevo zračenje. Adekvatna asocijacija oksida titana i slojevitih hidroksida dovodi do poboljšanja karakteristika heterogenih katalizatora, obezbeđujući visoku fotokatalitičku aktivnost, kao i poboljšanje opštih katalitičkih performansi ovakvih kompleksnih sistema.

## 2.6 FOTOKATALIZA

Pod pojmom fotokataliza podrazumeva se promena u brzini reakcije ili njenom iniciranju pod dejstvom svetlosti u prisustvu fotokatalizatora koji se, apsorbujući svetlost, aktivira i stupa u reakciju sa reaktantima. Treba napomenuti da u fotokatalizi svetlost nema ulogu katalizatora, već služi kao izvor energije koji aktivira katalizator.

### 2.6.1 Mehanizmi fotokatalitičke reakcije

Proces heterogene fotokatalize sastoji se od fotoreakcija koje se odvijaju na površini katalizatora. Najčešće se heterogena fotokataliza odnosi na poluprovodničku fotokatalizu (odnosno poluprovodničko-aktiviranu fotoreakciju), koja se zasniva na ozračivanju katalizatora, koji može biti fotoekscitovan u oblik elektron-donora i elektron-akceptora.

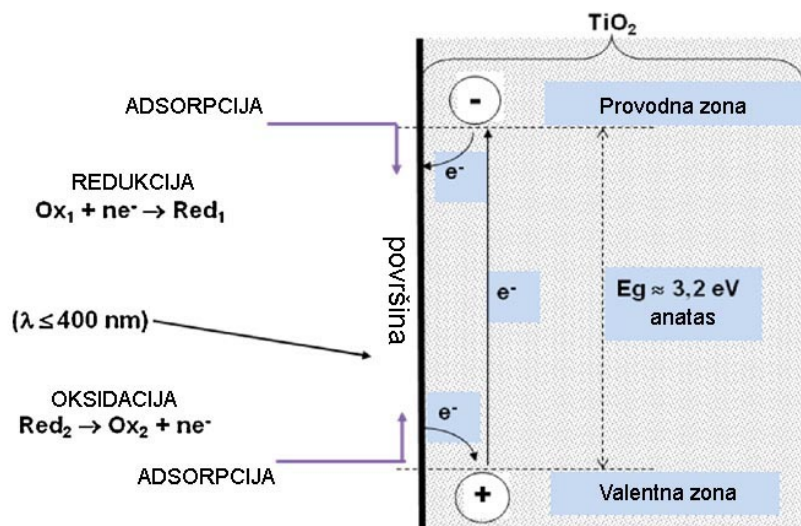
Za odvijanje heterogene fotokatalitičke reakcije neophodne su sledeće komponente:

- katalitička površina (poluprovodnik)
- emitovani elektron (sa odgovarajućom talasnom dužinom)
- jak oksidujući agent (najčešće kiseonik).

Poluprovodnik se definiše kao materijal koji ima svojstva provodnika kao i svojstva izolatora, a specifična karakteristika ovih materijala je zabranjena energetska zona. Ova zona, čija je jedinica elektronvolt (eV), je razlika između valentne i provodne zone atoma i predstavlja energiju potrebnu da elektron iz valentnog nivoa pređe u provodni nivo. Fotoaktivacijom poluprovodnika dolazi do fotokatalitičke reakcije razgradnje organskih i neorganskih polutanata [86]. Fotokatalizatori imaju sposobnost simultane adsorpcije dva reaktanta, gde se jedan oksiduje, a drugi redukuje.

Proces fotokatalitičke reakcije, slika 20, se odigrava u sledećim koracima [17]:

- Prenos reaktanata iz mase fluida do površine katalizatora međufaznom difuzijom. Između mase fluida i međufazne površine se javlja gradijent koncentracije zbog potrošnje reaktanata i nastajanja proizvoda na površini katalizatora.
- Reakcija u adsorbovanoj fazi:
  - a. Apsorpcija fotona na površini fotokatalizatora;
  - b. Formiranje fotogenerisanih elektrona i pozitivnih šupljina, nastajanje parova elektron-šupljina;
  - c. Fizička adsorpcija ili hemisorpcija barem jednog od reaktanata na aktivnom centru, pri čemu dolazi do kidanja međumolekulskih veza i stvaranja veze sa aktivnim centrom na površini katalizatora;
  - d. Reakcija na površini fotokatalizatora, nastajanje prelaznih (aktiviranih) kompleksa, kao i konačnih proizvoda.
- Desorpcija finalnog proizvoda sa površine fotokatalizatora. Kako bi se mogao obnoviti ciklus delovanja fotokatalizatora, proizvodi se moraju desorbovati sa površine i na taj način osloboditi aktivne centre i omogućiti adsorpciju molekula reaktanata.
- Prenos proizvoda sa površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom.

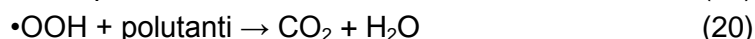
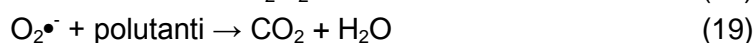
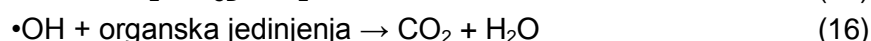


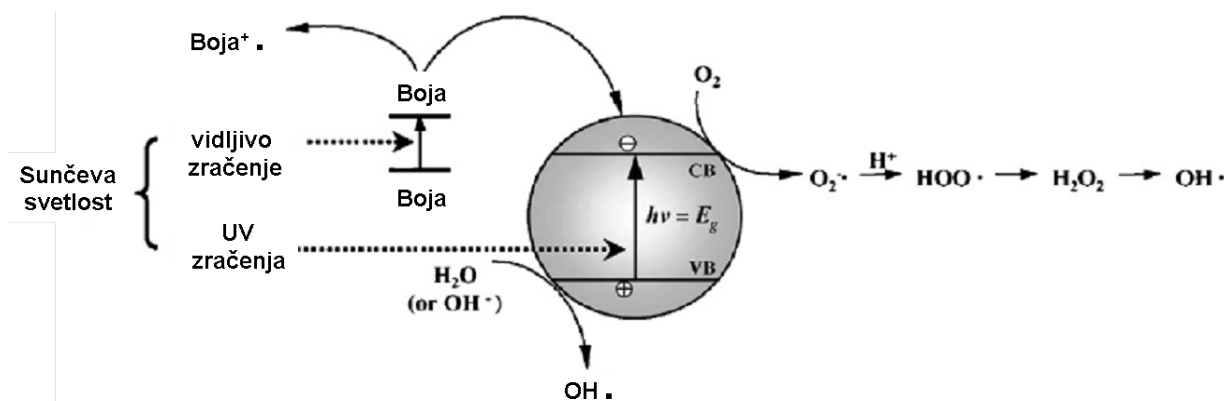
Slika 20 Proces fotokatalitičke reakcije [105]

Fotokatalitička reakcija spada u oksidacione procese koji su se pokazali kao obećavajući pri razgradnji organskih polutanata i pogodni za upotrebu, uzimajući u obzir da su poluprovodnici ekonomski isplativi i mogu lako da mineralizuju organska jedinjenja. Stoga, glavna primena fotokatalizatora se odnosi na katalitičku reakciju do potpune razgradnje različitih organskih materijala. Otkriveno je da preko 200 organskih jedinjenja pod dejstvom sunčeve svetlosti u prisustvu fotokatalizatora i kiseonika iz vazduha podležu reakciji kompletne mineralizacije. Mnoge grupe naučnika su istraživale fenomene vezane za fotokatalitičke reakcije, a najnovija istraživanja se usmeravaju ka povećanju broja organskih boja koja se razgrađuju u fotokatalitičkim reakcijama, kao i ka pomeranju spektra fotokatalitičke efikasnosti od ultra-ljubičastog na vidljivi deo spektra [86, 106, 107]. Fotokatalitička reakcija razgradnje organskih boja se odvija prema mehanizmu (13), gde dolazi do ozračivanja katalizatora (poluprovodnika) i potom do ekscitacije elektrona iz valentne zone u provodnu zonu. Kao rezultat ove ekscitacije, dolazi do formiranja parova elektron/pozitivna šupljina:



gde su  $e^-_{\text{CB}}$  elektroni koji se nalazi u provodnoj zoni, a  $h^+_{\text{VB}}$  pozitivna šupljina nakon ekscitacije elektrona iz valentne zone. Ovi parovi mogu da emigriraju na površinu katalizatora (poluprovodnika) i da učestvuju u redoks reakcijama sa drugim česticama prisutnim na površini. U većini slučajeva, pozitivna šupljina,  $h^+_{\text{VB}}$ , lako reaguje sa površinskom vezanom  $\text{H}_2\text{O}$  pri čemu dolazi do stvaranja  $\bullet\text{OH}$  radikala (14) koji imaju veliku oksidativnu moć (oksidacioni potencijal 2,8 V), dok  $e^-_{\text{CB}}$  reaguje sa  $\text{O}_2$  i dolazi do pojave superoksidnog radikal anjona iz kiseonika (15). Hidroksilni radikali oksiduju organska jedinjenja pri čemu nastaju  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (16), dok superoksidni radikal reaguje sa  $\text{H}^+$  (17) pri čemu nastaju hidroperoksidni radikali ( $\bullet\text{OOH}$ ) koji se elektrohemijski redukuje u  $\text{H}_2\text{O}_2$  (18). Formirani reaktivni oksidanti razgrađuju polutante do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (19) i (20), slika 21 [108].





Slika 21 Mehanizam fotokatalitičke reakcije [108]

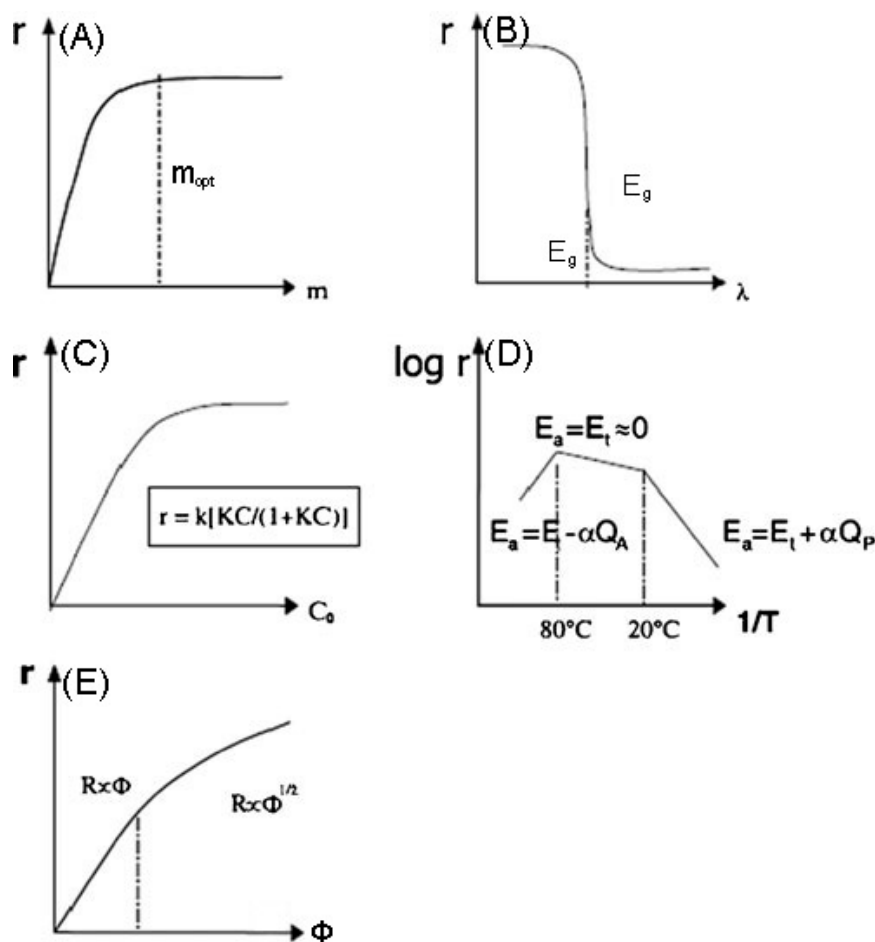
## 2.6.2 Uticaj različitih parametara na fotokataličku reakciju

Prema najnovijim literaturnim navodima kinetika fotokatalitičkih reakcija zavisi od pet parametara koji su ilustrovani na slici 22 [17]. Dijagram, slika 22(A), prikazuje zavisnost brzine reakcije od mase katalizatora, sa kojeg se zapaža da je brzina fotokatalitičke reakcije proporcionalna masi katalizatora dok se ne postigne konstantna vrednost plato usled potpune apsorpcije fotona. Inicijalna proporcionalnost je ista kao za konvencionalne termički aktivirane katalizatore, što znači da je aktivnost ili brzina reakcije proporcionalna ukupnom broju aktivnih centara,  $n_t$ , na površini katalizatora (21).

$$n_t = m \times S_{BET} \times d_s \quad (21)$$

gde je  $S_{BET}$  specifična površina, a  $d_s$  gustina aktivnih centara.

Prema literaturnim navodima, povećanje fotokatalitičke razgradnje se primećuje kada je količina upotrebljenog fotokatalizatora u intervalu 400–500 mg/l [109,110]. Daljim povećanjem količine fotokatalizatora, kao što je  $TiO_2$ , do 2000 mg/l dolazi do blagog smanjenja brzine fotokatalitičke reakcije usled nedostupnosti aktivnih centara za apsorpciju fotona i adsorpciju boje [111]. Dijagram na slici 22(B) predstavlja krivu zavisnosti brzine reakcije od talasne dužine svetlosti koja mora da se utvrdi upotrebom monohromatske svetlosti. Pomoću prikazane zavisnosti se može utvrditi zabranjena energetska zona katalizatora. Ilustracija *Langmuir-Hinshelwood-ovog* mehanizma je prikazana na slici 22 (C) i opisuje proporcionalnost brzine reakcije sa konstantom brzine reakcije,  $k$ , i stepenom prekrivenosti površine katalizatora,  $\theta$  (detaljniji opis dat u poglavlju 2.6.3). Zavisnost brzine reakcije od temperature je predstavljena preko *Arrhenius-ove* zavisnosti, slika 22(D), međutim treba napomenuti da samo konstanta adsorpcije direktno zavisi od temperature  $T$  prema *van't Hoff* –ovom zakonu. Konstanta brzine fotokatalitičke reakcije,  $k$ , ne zavisi od temperature usled procesa fotoaktivacije:  $\frac{\partial k}{\partial T} = 0$ . Eksperimentalno dobijena kriva se kvalitativno može opisati na sledeći način: pošto je adsorpcija spontan i egzoterman proces, niske temperature ubrzavaju adsorpciju pri čemu se finalni proizvodi ponašaju kao inhibitori, dok više temperature negativno utiču na proces adsorpcije. Poslednji dijagram, slika 22(E), predstavlja zavisnost brzine reakcije od svetlosnog fluksa,  $\Phi$ , izvora zračenja ( $W/m^2$ ). Brzina reakcije je proporcionalna sa svetlosnim fluksom pri manjim vrednosti do isprekidane linije, nakon koje brzina reakcije postaje proporcionalna korenu svetlosnog fluksa:  $r \propto \sqrt{\Phi}$ . Visoke vrednosti svetlosnog fluksa podjednako povećavaju koncentracije fotogenerisanih elektrona i pozitivne šupljine pri čemu dolazi do rekombinacije, što je egzoterman proces i koji može da dovede do povećanja temperature katalizatora. Kao što je prethodno naglašeno, povećana temperatura negativno utiče na proces adsorpcije reaktanata pri čemu se usporava i zaustavlja reakcija [17, 113].



**Slika 22** Uticaj različitih reakcionih parametara na brzinu fotokatalitičkih reakcija,  $r$ , (A) masa katalizatora  $m$ , (B) talasna dužina  $\lambda$ , (C) početna koncentracija reaktanata  $C_0$ , (D) temperatura  $T$ , (E) svetlosni fluks  $\Phi$  [17]

Istraživačka grupa Ollis *et al.* [112] je uočila da se uticaj intenziteta svetlosti na kinetiku fotokatalitičkog procesa može podeliti na tri faze:

- pri malim intenzitetima svetlosti ( $0-20 \text{ mW/cm}^2$ ), brzina fotokatalitičke reakcije će se linearno povećavati sa povećanjem intenziteta svetlosti (prvi red reakcije)
- pri srednjim jačinama intenziteta svetlosti (iznad  $25 \text{ mW/cm}^2$ ), brzina fotokatalitičke reakcije će zavisiti od korena intenziteta svetlosti
- pri visokim intenzitetima svetlosti, brzina ne zavisi od intenziteta svetlosti.

Treba napomenuti da je koncentracija supstrata (organske boje) od vitalnog značaja za mehanizam kao i za brzinu fotokatalitičke reakcije [113]. Smatra se da je brzina razgradnje veća ukoliko je koncentracija organske boje veća. Međutim, ukoliko se koncentracija organskih boja poveća iznad određenog nivoa, dolazi do smanjenja brzine fotokatalitičke razgradnje boja. Brzina reakcije zavisi od verovatnoće formiranja  $\text{HO}\cdot$  radikala na površini katalizatora i od verovatnoće njegove reakcije sa molekulom organske boje. Ukoliko se početna koncentracija organske boje poveća, veća je verovatnoća reakcije između molekula boje i oksidujućeg agensa što dovodi do povećanja brzine reakcije razgradnje. Nasuprot tome, efikasnost opada ukoliko se dalje povećava početna koncentracija boja jer se pretpostavlja da pri visokim koncentracijama boja, dolazi do smanjenja količine nastalog  $\text{HO}\cdot$  na površini katalizatora usled prekrivanja aktivnih centara jonima boje [106].

### 2.6.3 Ispitivanje kinetike fotokatalitičke reakcije - *Langmuir-Hinshelwood* model

Heterogena fotokataliza uključuje fotoaktivaciju poluvodičkog fotokatalizatora, a upotreba odgovarajućeg izvora svetlosti omogućava nastajanje parova elektron–šupljina, koji imaju ključnu ulogu u mehanizmu fotokatalitičke reakcije. Pozitivna šupljina reaguje sa adsorbovanim molekulom organske boje na površini katalizatora pri čemu dolazi do formiranja reaktivnog radikala, ključnog za dalji tok reakcije [114, 115]. Za objašnjavanje mehanizma fotokatalitičke reakcije, prema najnovijim istraživanjima, predložen je *Langmuir-Hinshelwood*-ov kinetički model za heterogene katalitičke reakcije. *Langmuir-Hinshelwood* kinetički model zasniva se na osnovnoj pretpostavci da je brzina same katalitičke reakcije ograničavajući faktor u brzini ukupnog katalitičkog procesa, odnosno da se reakcija odigrava u kinetičkom, a ne u difuzionom režimu. U reakcionom putu fotokatalitičke reakcije, adsorpcija reaktanata na površini katalizatora (fizička ili hemijska) je nezaobilazna faza u svakom katalitičkom ciklusu. Druga bitna pretpostavka ovog modela da u reakciji učestvuju samo adsorbovane vrste, odnosno jedan ili više reaktanata koji su adsorbovani na površini katalizatora. Model, takođe, obuhvata i polazne pretpostavke *Langmuirove* adsorpcione izoterme:

- adsorpciona površina je uniformna (svi adsorpcioni centri su iste jačine)
- nema interakcija između adsorbovanih molekula
- adsorbovani molekuli se ne kreću po površini adsorbenta
- adsorpcija se odigrava samo u jednom sloju (monoslojna)
- u sistemu je uspostavljena dinamička ravnoteža, uz izjednačenje brzina adsorpcije i desorpcije,  $r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$

Stepen prekrivenosti površine,  $\theta$ , definiše se kao udeo površine koji je u datim uslovima prekriven adsorbovanim reaktantima u odnosu na ukupnu raspoloživu adsorpcionu površinu (vrednost se kreće od 0 za čistu površinu do 1 za površinu na kojoj su zauzeti svi raspoloživi adsorpcioni centri).

Prema *Langmuir-Hinshelwood*-ovom modelu, brzina fotokatalitičke reakcije,  $r$ , je proporcionalna stepenu prekrivenosti površine fotokatalizatora adsorbovanim reaktantom A,  $\theta_A$  (22), koji se može dalje izraziti primenom *Langmuirove* adsorpcione izoterme (23):

$$r = k\theta_A = k \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (22)$$

$$\theta_A = \frac{K_A}{1 + K_A} \quad (23)$$

gde  $k$  konstanta brzine heterogene katalitičke reakcije,  $K_A$  konstanta ravnoteže adsorpcije reaktanta A,  $C_A$  koncentracija reaktanta A u okolnoj reakcionoj fazi [105].

Prema *Van t'Hoff*-ovom zakonu konstanta adsorpcije zavisi od temperature,  $T$  (24), gde  $\Delta H$  predstavlja entalpiju adsorpcije:

$$K_A = (K_A)_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (24)$$

Postoje dva granična slučaja u primeni *Langmuir-Hinshelwood*-ovog kinetičkog modela. Prvi se javlja u slučaju izrazito jake adsorpcije reaktanta, pri visokim koncentracijama reaktanata kada je površina u potpunosti prekrivena reaktantom A,  $C = C_{\text{max}}$ ,  $\theta_A \rightarrow 1$  i/ili kada konstanta ravnoteže ima izrazito veliku vrednost,  $K_A \gg 1$ . Izraz za brzinu reakcije u tom slučaju dobija oblik (25):

$$r = k \quad (25)$$

Reakcija je nultog reda, a brzina reakcije ne zavisi od koncentracije reaktanta u okolnoj reakcionoj fazi.

Drugi je u slučaju veoma slabe adsorpcije, kada je koncentracija reaktanta veoma mala,  $C \ll C_{\max}$ ,  $\theta_A \rightarrow 0$ , i/ili je vrednost konstante ravnoteže adsorpcije mala,  $K_A \ll 1$ , kada ova jednačina poprima oblik (26):

$$\approx K_A C_A \rightarrow r = k K_A C_A = k_p C_A \quad (26)$$

Izraz za brzinu reakcije tada poprima oblik karakterističan za reakcije pseudo-prvog reda,  $k_p$  je konstanta brzine pseudo-prvog reda, a brzina reakcije je direktno proporcionalna koncentraciji reaktanta u okolnoj reakcionoj fazi.

Prethodni izrazi izvedeni su za monomolekulsku reakciju koja se odigrava na aktivnom centru katalizatora, uz dodatnu pretpostavku da se produkti reakcije ne adsorbuju na istom centru i time ne utiču na ukupnu brzinu reakcije, ali je primenom ovog modela moguće obuhvatiti i ovakve slučajeve (konkurentna adsorpcija produkata reakcije). Takođe, na osnovu usvojenih pretpostavki *Langmuir-Hinshelwood*-ovog modela moguće je izvesti i izraze za bimolekulsku reakciju koja prati ovaj mehanizam, kada su oba reaktanta adsorbovana na površini katalizatora.

Radi boljeg razumevanja, na slici 23 je prikazana shema *Langmuir-Hinshelwood* procesa. Kao što je već napomenuto, ovaj model predlaže reakciju pozitivnih šupljina sa adsorbovanim molekulom organske boje (B) i nekim drugim adsorbovanim komponentama (A) na površini fotokatalizatora (S) nakon čega dolazi do stvaranja proizvoda ili rekombinacije pozitivnih šupljina i elektrona [116].



Slika 23 Grafički prikaz *Langmuir-Hinshelwood* modela [116]

Prema istraživačkoj grupi Ollis *et al.* i na osnovu podele koja je data u literaturi [112], intenziteti zračenja, koji su korišćeni u disertaciji, odgovaraju prvoj fazi uticaja intenziteta svetlosti na kinetiku fotokatalitičkog procesa (0–20 mW/cm<sup>2</sup>), pri čemu će se brzina fotokatalitičke reakcije linearno povećavati sa povećanjem intenziteta svetlosti (prvi red reakcije). Iako u literaturi postoje i druga tumačenja mehanizma odvijanja fotokatalitičkih reakcija i na osnovu toga i odabir različitih kinetičkih modela, u ovoj doktorskoj disertaciji za ispitivanje kinetike reakcija primenjen je *Langmuir-Hinshelwood* kinetički model za reakciju pseudo-prvog reda, imajući pri tome u vidu pretpostavke ovog modela i ispitivanja drugih autora koji su velikom većinom potvrdila njihovu relevantnost u tumačenju mehanizma fotokatalitičkih procesa.

#### 2.6.4 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pri promenljivim izvorima zračenja

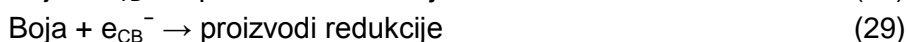
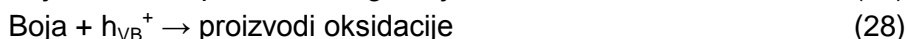
Mehanizam fotokatalitičke razgradnje organskih boja zavisi, između ostalog, od dela spektra zračenja koji izaziva fotoekscitaciju elektrona.

- **Zračenje u ultra-ljubičastom delu spektra**

Kao što je već napomenuto, u fotokatalitičkoj reakciji razgradnje boja, izlaganjem fotokatalizatora UV zračenju dolazi do fotogenerisanja elektrona koji mogu da redukuju boje i organske materije ili da reaguju sa elektron akceptorima, kao što je O<sub>2</sub>, koji se adsorbuje na površini fotokatalizatora ili se nalazi rastvoren u vodi. Reakcijom između elektrona i O<sub>2</sub> dolazi do redukcije i do pojave radikala superoksidnog anjona O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Fotogenerisana pozitivna šupljina može da oksiduje organske molekule boja formirajući R<sup>+</sup> ili da reaguje sa OH<sup>-</sup> ili H<sub>2</sub>O oksidujući ih u OH<sup>•</sup> radikale. Smatra se da su pomenuti radikali zajedno sa jako oksidacionim česticama (peroksidni radikali) odgovorni za heterogenu fotorazgradnju



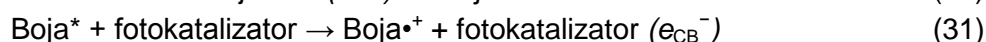
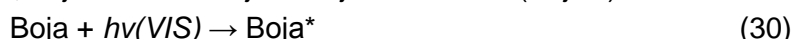
organskih supstrata, kao što su boje, u prisustvu fotokatalizatora. Ovaj mehanizam se može prikazati na sledeći način (27-29):



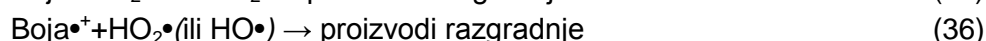
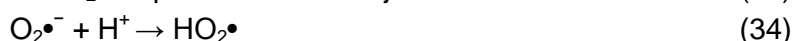
Dobijeni OH• radikali oksiduju većinom azo boje do finalnih mineralnih proizvoda [106].

#### • Zračenje u vidljivom delu spektra

Mehanizam oksidacije pri zračenju iz vidljivog dela spektra ( $\lambda > 400$  nm) se razlikuje od mehanizma izazvanog pri UV zračenju. Pretpostavka je da usled zračenja iz vidljivog dela spektra dolazi do ekscitacije adsorbovane boje pri čemu dolazi do prelaska elektrona iz boje u provodnu zonu fotokatalizatora, boja se konvertuje u katjonski radikal (Boja•<sup>+</sup>):



Ovi katjonski radikali (Boja•<sup>+</sup>) ili reaguju sa hidroksilnim jonima, ili intereaguju sa O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub>• ili HO• generišući intermedijere iz kojih nastaje CO<sub>2</sub>.



Na osnovu istraživanja sprovedenih za fotokatalitičke reakcije koje se odvijaju pod zračenjem sunčeve svetlosti, zaključeno je da se simultano odvijaju oba navedena mehanizma: mehanizam fotooksidacije i fotoosetljive oksidacije. Veoma je teško ustanoviti koji mehanizam preovlađuje u ovoj reakciji, ali se može pretpostaviti da fotoosetljiva oksidacija doprinosi celokupnoj efikasnosti fotokatalitičke reakcije [24, 106].

### 2.6.5 Primena različitih organskih boja u test reakcijama za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti

Pregledom literature ustanovljeno je da se za fotokatalitička ispitivanja pri UV i VIS zračenju koriste mnoge organske boje, različitih koncentracija i pri različitim svetlosnim izvorima. U tabeli 7 prikazan je kratak pregled literature za samo neke organske boje, njihove talasne dužine detektovanja i koncentracije.

**Tabela 7** Pregled literature o organskim bojama, njihovim koncentracijama, svetlosnim izvorima i talasnim dužinama zračenja

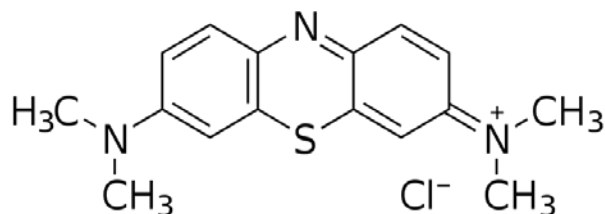
Boje	Svetlosni izvori	Koncentracija	$\lambda_{\max}$ (nm)	Literatura
Rodamin B	Sunčeva svetlost	5,9 – 33,53 ppm	555 nm	<i>Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO</i> , K. Byrappa, A. K. Subramani, K. M. Lokanatha Rai, R. Dinesh, M. Yoshimura, Bull. Mater. Sci. 29, 5 (2006) 433-438
Rodamin B	VIS, 500 W halogen lampa	$2 \times 10^{-5}$ mol/l	554 nm	<i>Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under irradiation by visible light</i> , F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, J Mol Catal A: Chem 120 (1997) 173-178
Rodamin B	500 W živina lampa	$1 \times 10^{-5}$ mol/l		<i>Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO<sub>2</sub> thin films</i> , Y. Ma, J-N. Yao, J Photochem Photobio A: Chem 116 (1998) 167-170
Metil Oranž	Sunčevo zračenje (Oktobar 11 h do 13 h)	20 mg/l	200-800	<i>Solar photocatalytic degradation of the 8 commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension</i> , Wang, Wat. Res. 34, 3 (2000) 990-994
Metil Oranž	UV zračenje	$35 \times 10^{-5}$ M	310-400 nm	<i>The Influence of the Ethanol-water Molar ratio in the Precursor solution on the Morphology and Photocatalytic Activity of Pyrolytic ZnO films</i> , Quintana, Rodriguez, Solis, Estrada, Photochem Photobio, 81 (2005) 783-788
Metil Oranž	900W Ksenonova lampa (monohromator, 320 nm filter)	$10^{-8}$ - $10^{-7}$ mol/dm <sup>3</sup>		<i>Photo-oxidation of Methyle Orange Sensitized by Zinc Oxide</i> , Darwent, Lepre, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 82 (1986) 1457-1468
Metil Oranž	visoka Hg lampa 250 W (Philips) glavna talasna dužina 365 nm	20mg/l, pH=8 *razgradnja pri UV zračenju		<i>Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO<sub>2</sub> supported by natural porous mineral</i> , Li, Sun, Jiang, Xia, Sun, Xue, J Hazard Mater 152 (2008) 1037-1044
Metilensko plavo, Mlahit zeleno	125 W živina lampa visokog pritiska Crompton (200-500nm)	50ppm (50mg/l) u vodi	664 nm, 628 nm	<i>Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub></i> , Tayade, Surolia, Kulkarni, Science and Technology of Advanced Materials, 8 (2007) 455-462
Metilensko plavo	125W živina lampa visokog pritiska (Philips HPK) UV svetlost	max =11,7μmol/g	660 nm	<i>Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV-irradiated titania</i> , Lahheb, Puzenta, Houas, App Catal B: Env 39 (2002) 75-90
Metil Crveno	1125W živina lampa visokog pritiska (Philips HPK) UV svetlost	max =6,2μmol/g	540 nm	<i>Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV-irradiated titania</i> , Lahheb, Puzenta, Houas, App Catal B: Env 39 (2002) 75-90
Oranž G	125W živina lampa visokog pritiska (Philips HPK) UV svetlost	max =9,14μmol/g	495 nm	<i>Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV-irradiated titania</i> , Lahheb, Puzenta, Houas, App Cat B: Env 39 (2002) 75-90

Kontaminacija voda bojama svakako nije poželjna sa estetskog, ekonomskog i ekološkog stanovišta. Industrije, kao što su tekstilna, papirna, kozmetička i prehrambena, otpuštaju otpadne vode kontaminirane bojama koje pri vrlo malim koncentracijama ugrožavaju osnovni kvalitet voda i mogu biti toksične za vodeni ekosvet [197]. Usled dobre rastvorljivosti moguće je prisustvo i visokih koncentracija boja u otpadnim vodama, a preko 10% od ukupne količine čine otpadne vode iz tekstilne industrije [117]. Neke boje mogu imati kancerogeni i mutageni karakter te prouzrokuju razne bolesti kod ljudi, od dermatoških do respiratornih. Uklanjanje ove vrste polutanata iz voda i otpadnih voda predstavlja veliki izazov za naučni svet.

Fotokatalitička aktivnost u reakcijama tečno-čvrsto se najčešće ispituje praćenjem razgradnje organskih boja pri *UVVIS* zračenju kao pogodnim test-reakcijama. Pad koncentracije organske boje u reakcionom sistemu se po pravilu detektuje spektrofotometrijskim merenjem.

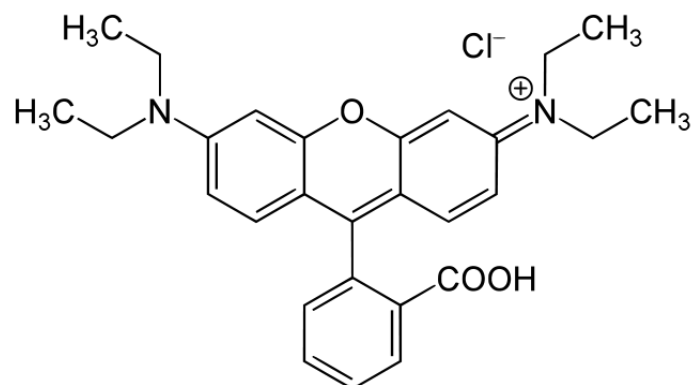
Ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji će se bazirati na istraživanju fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih fotokatalizatora pri razgradnji katjonskih i anjonskih boja koje se najčešće primenjuju u industriji i pojavljuju kao polutanti u otpadnim vodama. Istraživanja se zasnivaju na fotokatalitičkim testovima koji ispituju razgradnju tri tipa organskih boja kao model polutanta: metilenskog plavog (MB), rodamina B (RB) i metil oranža (MO). Navedene organske boje u zavisnosti od njihove strukture spadaju u dve različite grupe boja: metilensko plavo i rodamin B spadaju u grupu katjonskih boja, dok metil oranž spada u grupu anjonskih boja.

Metilensko plavo, slika 24, spada u grupu katjonskih boja i smatra se štetnom hemikalijom. Iako je primena ove boje široka, metilensko plavo se najčešće koristi pri bojenju pamuka, drveta i svile. Može da prouzrokuje respiratorne probleme, kao i upalu oka [118]. Mnogi autori naučnih radova primenjuju rastvor metilenskog plavog, kao model polutanta, za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora u preporučenoj test reakciji ISO/CD10678 [89]. Međutim, novija istraživanja ukazuju na nestabilnost metilenskog plavog pri dužem izlaganju *UV* zračenja, dok pri zračenju u vidljivom delu spektra dolazi do samorazgradnje pri čemu rezultati fotokatalitičke aktivnosti nisu pouzdani [119]. Stoga, metilensko plavo treba primenjivati samo u slučaju *UV* zračenja i pri kraćem vremenskom periodu izlaganja.



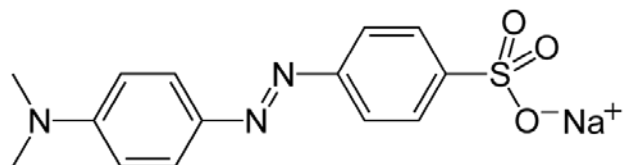
**Slika 24** Strukturna formula metilenskog plavog

Prisustvo rodamina B, slika 25, u hidrosferi može da prouzrokuje različite procese štetne po životnu okolinu, a uzimajući u obzir da ima kancerogen i mutagen karakter, ova katjonska boja utiče da razvoj raznih bolesti kod ljudi i životinja. Kao pogodni model polutant se često koristi za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti u *UV* i u vidljivom delu spektra. Ova organska boja je stabilna pri sunčevom zračenju (vidljiva i *UV* oblast) i ne dolazi do fotoapsorpcije koja bi mogla da poremeti uvid u fotokatalitičku aktivnost nekog katalizatora, [119, 120; 121], te se, za razliku od metilenskog plavog, može koristiti i pri dužim vremenima izlaganja zračenju.



**Slika 25** Strukturna formula rodamina B

Organska boja koja je takođe stabilna u UV i VIS oblasti sunčevog zračenja, je metil oranž, slika 26. Metil oranž spada u grupu anjonskih boja i predstavlja veoma bitnu fotoaktivnu boju koja se koristi u raznim industrijama, kao što su tekstilna i kozmetička industrija [196]. Primećeno je da se metil oranž, iako stabilniji od pomenutih organskih boja, brže razgrađuje pod sunčevim zračenjem nego pri zračenju primenom lampi, kao na primer halogena lampa i fluorescentna lampa [122].



**Slika 26** Strukturna formula metil oranža

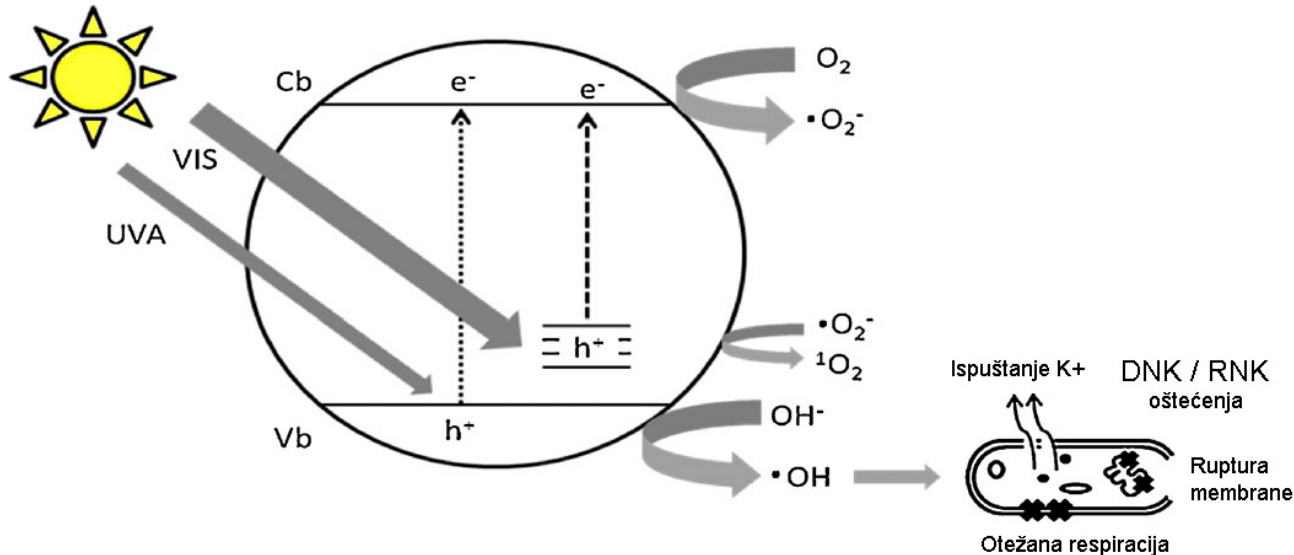
Na kraju treba napomenuti da razlika u fotooksidaciji organskih boja koja spadaju u različite grupe zavisi od njihove strukture, kao i od [123]:

- Veličine čestica i specifične površine fotokatalizatora;
- Afiniteta boje prema adsorpciji na površini katalizatora;
- Potrebne energije za ekscitaciju boja;
- Stabilnosti organskih boja na oksidaciju sa nastalim radikalima.

## 2.6.6 Antimikrobna aktivnost

Mikroorganizmi su uzročnici brojnih zaraznih bolesti koje su često fatalne. Kontrola i prevencija ovih bolesti je neophodna u oblastima koje se bave medicinom, namirnicama i vodama. Često se infekcije prenose hranom, tj. unošenjem vode ili namirnica koje sadrže patogene mikroorganizme. Rast globalne populacije dodatno utiče na ozbiljnost problema jer je sve više otežan pristup čistoj pijaćoj vodi, pogotovo u zemljama razvoja. Tehnologija ispitivanja vode i detekcije patogenih mikroorganizama je uznapredovala, međutim naučnici ukazuju na nove generacije mikroorganizama (virusi, protozoe, plesni i bakterije) koji su rezistentni na već prihvaćene tehnologije dezinfekcije voda [11]. U praksi se za prečišćavanje voda od prisutnih mikroorganizama primenjuje više procesa kao što su: hloronizacija, ozonizacija i UV zračenje, međutim dva velika nedostatka u njihovoj primenu su: potencijalno formiranje kancerogenih i mutanogenih međuproizvoda i visoka cena procesa [124]. Dezinfekcija vode podrazumeva uklanjanje, deaktivaciju ili uništavanje mikroorganizama. U suštini dejstvo se može ispoljavati kao mikrobicidno/uništavanje prisutne mikroflore ili kao mikrobiostatsko/sprečavanje rasta i razmnožavanja mikroorganizama. Ovi ciljevi se mogu ostvariti i primenom alternativnih postupaka kao što su fotokatalitički procesi, koji imaju niz prednosti u odnosu na klasične, bilo hemijske ili fizičke tretmane.

Istraživačka grupa *Fujishima* i *Honda* (1972) je prva otkrila fotokatalitičku aktivaciju poluprovodnika  $\text{TiO}_2$ , a *Matsunaga et al.* (1986) su otkrili antimikrobno dejstvo ovog sistema. Kao što je prethodno pomenuto, fotokatalitička reakcija poluprovodnika se zasniva na dobijanju parova elektrona-pozitivne šupljine nakon izlaganja svetlosti. Dobijeni visokoreaktivni radikali kiseonika ( $\text{O}_2\bullet$ ) i hidroksilni radikali ( $\text{OH}\bullet$ ) deluju na bakterije ili viruse i inhibiraju proces kloniranja DNK (*eng. clonal processing*) [125, 126]. Shematski prikaz antimikrobnog dejstva dopiranog N, S- $\text{TiO}_2$  pri sunčevom zračenju je predstavljen na slici 27.



**Slika 27** Shematski prikaz mehanizma bakterijske dezinfekcije tokom sunčevog zračenja fotokatalizatora N,S -  $\text{TiO}_2$  [89]

Zbog mnogobrojnih prednosti, fotokatalitički proces se u poslednje vreme spominje kao obećavajući pri dezinfekciji voda i vazduha. Fotokatalitički proces se primenjuje i u dezinfekciji vazduha, ali ovaj proces je mnogo složeniji nego pri prečišćavanju vode. Kao primer navodimo da se mikroorganizmi mogu nagomilavati na površinama katalizatora koje nisu izložene zračenju i samim tim ne dolazi do njihove deaktivacije.

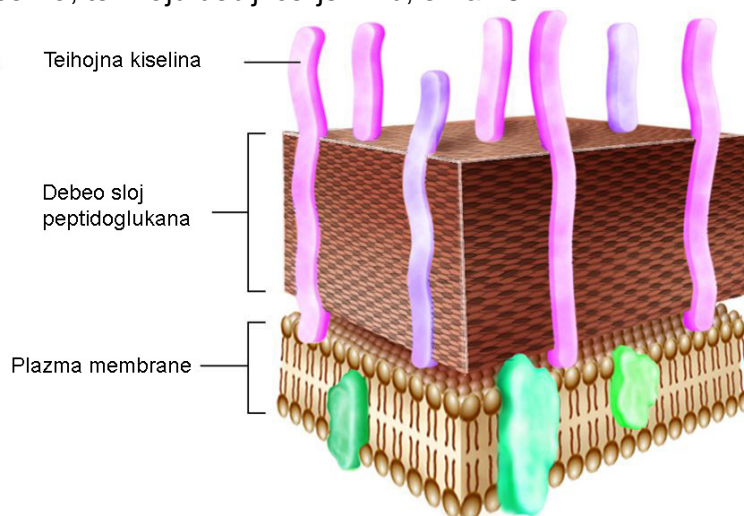
I na kraju, prisustvo bakterija rezistentnih na antibiotike u okviru bolnica, a koji mogu izazvati ozbiljne infekcije, prouzrokuje sve veću zabrinutost u medicinskom svetu. Bolnički stečene infekcije (HAI) se definišu kao infekcije koje nisu prisutne, niti su u fazi inkubacije kad pacijent ulazi u bolnicu. Patogene infekcije se prenose preko vazduha, vode, hrane i kroz kontakt sa kontaminiranim površinama. Efekti bolnički stečenih infekcija se razlikuju i mogu izazvati male nelagodnosti, ili pak produžene ili trajne nesposobnosti, a mogu i dovesti do smrti pacijenta [8]. Poslednja ispitivanja su pokazala da preko 40% od identifikovanih mikroorganizama koji izazivaju bolnički stečene infekcije pripadaju rodu *Staphylococcus*, a više od polovine tog procenta je bakterija vrste *Staphylococcus aureus* koja se pokazala otporna na antibiotik meticilin (MRSA) [8]. Porast prisustva takozvanih "super buba", koji su rezistentni na meticilin, kao što su *Staphylococcus aureus* i *Clostridium difficile*, je zabeležen u zdravstvenim ustanovama širom sveta. Čelije ovih bakterija, kao i *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa*, mogu da prežive nedeljama, pa čak i mesecima na suvoj površini.

Proces fotokatalitičke reakcije pri UV zračenju je jednostavan i spada u perspektivne tehnologije, obezbeđujući visoku stopu odumiranja bakterijskih ćelija na sobnoj temperaturi. Takođe, TiO<sub>2</sub> deluje kao fotokatalizator sa jakom oksidacionom moći i efektom razlaganja kada se aktivira UV zračenjem [127]. Primena ZnO kao aktivnog sastojka u kremama, losionima i mastima, je široko rasprostranjena zbog njegovih antibakterijskih svojstava. Primenom ZnO može se sprečiti razvoj sekundarnog zagađenja i tako produžiti vek trajanja proizvoda u prehrambenoj industriji [128].

Bakterije se dele na gram-pozitivne i gram-negativne u zavisnosti od toga kako reaguju na bojenje metodom po *Kristijanu Gramu*. U tom bojenju sukcesivno se koriste kristalviolet, lugol (rastvor joda u kalijum jodidu) i alkohol. Smatra se da su deblji ćelijski zidovi bakterija nepropustljivi za alkohol. Otuda su gram-pozitivne bakterije one koje zadržavaju ljubičastu boju i posle delovanja alkohola, dok gram-negativne bakterije usled tanjih ćelijskih zidova propuštaju alkohol, tako da one ostanu neobojene. Razlike u reakcijama na pomenut test se povezuju sa različitom građom ćelijskih zidova. Zid gram-pozitivnih bakterija je deo, homogen i jednoslojan, a ćelijski zid gram-negativnih bakterija je višeslojan, sa bar dva sloja, jednim tanjim peptidoglikanskim i jednim spoljašnjim, po građi sličnim sa osnovnom membranom [129].

Ćelijski zid je jedinstven po sastavu jer sadži peptidoglikan - murein. Prema strukturi mureina i udelu dodatnih materija u ćelijskom zidu razlikujemo:

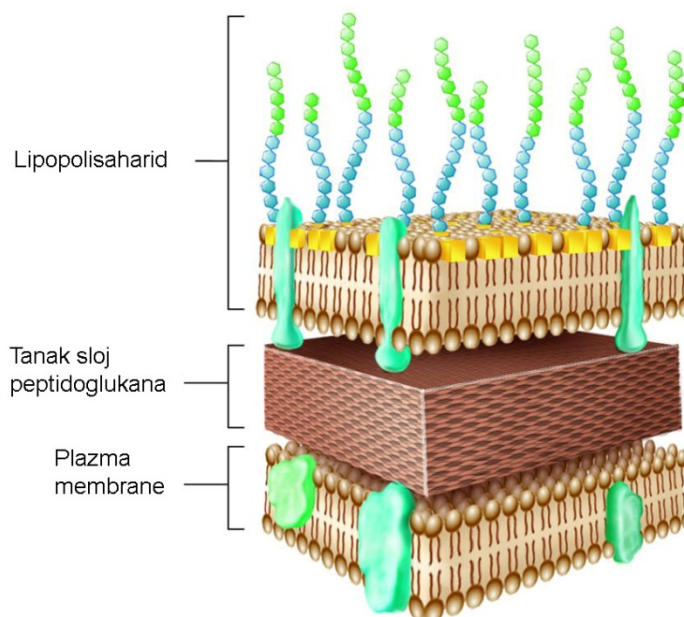
- **Gram-pozitivne bakterije** - građene su od nekoliko slojeva mureina unutar kojih se nalazi teihojna kiselina, te imaju deblji ćelijski zid, slika 28.



**Slika 28** Građa ćelijskog zida gram-pozitivnih bakterija [130]

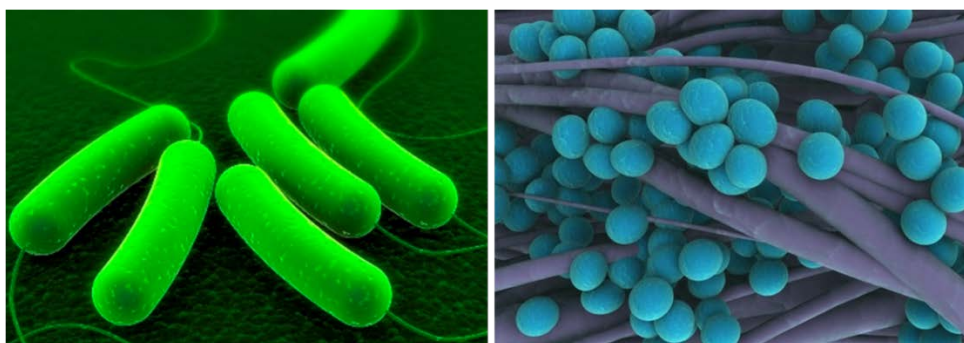


- **Gram-negativne bakterije** - imaju manji broj slojeva mureina, ne sadrže teihojne kiseline i obavezno spoljašnji sloj koji je po sastavu i građi sličan osnovnoj membrani, slika 29.



**Slika 29** Građa ćelijskog zida gram-negativnih bakterija [130]

*Escherichia coli* (slika 30) je gram-negativna bakterija, štapičastog oblika, koja naseljava creva čoveka i životinja. To je asporogena bakterija sa peritrihim flagelama (trepljama po celoj površini) pomoću kojih se kreće. Pripada grupi fakultativno anaerobnih bakterija tako da energiju može dobijati i u prisustvu kiseonika, ali i uslovima bez prisustva kiseonika. Predstavlja sastavni deo crevne flore i neophodna je za proces varenja i sinteze nekih supstanci, tako da spada u grupu enterobakterija (crevnih bakterija). Iako pripada normalnoj crevnoj flori, veliki broj bakterijskih infekcija čoveka izazvan je upravo ovom bakterijom, često kod osoba sa oslabljenim odbrambenim sistemom - fakultativni patogenitet. Može da izazove intestinalne (crevne) ili ekstraintestinalne infekcije (urogenitalnog trakta, sepsu, zapaljenje pluća, itd.) [131]. Sojevi ove vrste mogu proizvoditi toksične supstancije: enterotoksine i endotoksine.



**Slika 30** *Escherichia coli* (levo) i *Staphylococcus aureus* (desno) [132, 133]

*Escherichia coli* raste na većini podloga, pa tako na čvrstim podlogama stvara okrugle, glatke i sjajne kolonije, gde se kod sojeva sa kapsulom razvijaju sluzave kolonije. Za identifikaciju se koristi njena osnovna biohemijska osobina, koja je razgradnja laktoze. Tečne podloge difuzno muti. Većina ćelija raznih sojeva *Escherichia coli* ima O<sup>-</sup>, H<sup>-</sup> i K<sup>-</sup> antigene na osnovu kojih su podeljene na više serotipova [131]. *Escherichia coli* je takođe indikator zagađenosti vode fekalijama, jer se velike količine (trilioni) izbacuju dnevno fecesom samo jednog čoveka.

*Staphylococcus aureus* (slika 30) je gram-pozitivna bakterija, loptastog oblika (koke) koja je raspoređena u grozdovima ili jatima. Ime je dobila po žuto-zelenoj boji svojih kolonija. To su nepokretne, fakultativno anaerobne bakterije, što znači da im je potreban kiseonik za dobijanje energije, ali mogu opstati i bez njega. Patogene su i izazivaju mnoštvo različitih infekcija i intoksikacija, počev od manjih infekcija kože do teških bolesti poput sepse, zapaljenja pluća, itd. *Staphylococcus aureus* raste na većini hranljivih podloga. Na čvrstim podlogama formira okrugle, neprozirne, sjajne, glatke kolonije veličine do 2 mm posle inkubacije od 24 h. Kolonije mogu biti pigmentisane tako da se razlikuju zlatnožute, svetložute, krem boje ili bele, a od biohemijskih svojstava značajno je da razlažu manitol i glukozu [131]. *Staphylococcus*, pa time i *Staphylococcus aureus*, su uopšte veoma otporne bakterije, kako prema toploti tako i prema sušenju. Velike koncentracije soli i šećera u nekoj sredini im ne smetaju pri razmnožavanju. Stvaraju i izlučuju ekstracelularne toksične supstancije (alfatoksine, leukocidin, enterotoksine i dr.) Mogu biti patogene za čoveka pa izazivaju najčešće gnojna oboljenja kože i često naseljavaju kožu i sluzokožu (pogotovu sluzokožu nosa), naročito kod bolničkih pacijenata. [131].

- **Zona inhibicije** - Za merenje antimikrobnog dejstva se često koristi metod merenja zone inhibicije. Zona inhibicije predstavlja zonu u ispitivanom uzorku ili čvrstoj hranljivoj podlozi gde se ne zapaža vidljivi rast bakterija. Na ovaj način, merenjem zone u kojoj je došlo do inhibicije rasta mikroorganizama pod dejstvom nekog materijala (u našem slučaju fotokatalitičkog), moguće je proceniti antimikrobno dejstvo tog materijala. Na slici 31 prikazan je izgled petri ploče sa izraženim i neizraženim zonama inhibicije oko ispitivanih uzoraka. Način merenja prečnika zone inhibicije prikazan je na slici 32.



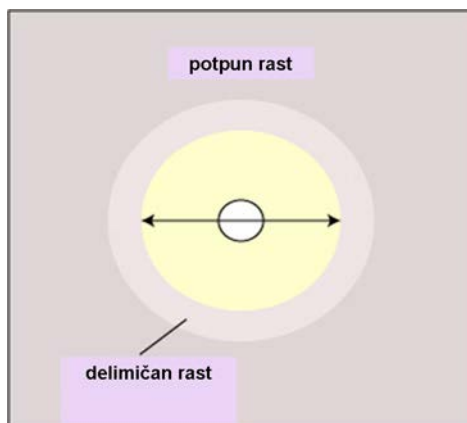
**Slika 31** Izgled petri ploče sa izraženim i neizraženim zonama inhibicije oko ispitivanih uzoraka [134]



**Slika 32** Način merenja zone inhibicije uzorka (levo) i obeležavanje zone inhibicije (desno) [135,136]

U nekim slučajevima pojavljuje se takozvana dupla zona inhibicije prikazana na slici 33. Kod duple zone inhibicije se uočavaju dve zone: zona u kojoj je sprečen rast bakterija i zona smanjenog rasta bakterija.





**Slika 33** Dupla zona inhibicije [137]

Istraživanja doktorske disertacije će obuhvatiti ispitivanje antimikrobnog dejstva sintetisanih fotokatalizatora na rast gram-negativne bakterije (*Escherichia coli*) i gram-pozitivne bakterije (*Staphylococcus aureus*). Uzimajući u obzir različitu osetljivost pomenutih bakterija na pH sredinu, biće ispitan uticaj pH sredine sinteze fotokatalizatora na njihovo antimikrobno dejstvo. Na osnovu dimenzija zone inhibicije pomenutih bakterija nakon UV zračenja, izvešće se zaključak o inhibitornom efektu kod sintetisanih fotokatalizatora.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEO

Istraživanja ove doktorske disertacije se baziraju na modifikaciji slojevitih hidroksida uvođenjem poluprovodnika  $\text{TiO}_2$ , uz iskorišćenje prednosti slojevitih hidroksida i na njihovoj detaljnoj karakterizaciji praćenjem postavljene metodologije ispitivanja. Kao gradivni metali slojevitih hidroksida izabrani su cink i nikel jer oksidi ovih metala su fotokatalitički aktivni pri različitim izvorima zračenja (izlaganje sunčevom zračenju). Metodologija istraživanja obuhvata sintezu katalitički aktivnog materijala različitim metodama uz variranje prirode gradivnih metala, udela aktivne komponente ( $\text{TiO}_2$ ) i uslova sinteze; karakterizaciju sintetisanih materijala primenom različitih metoda za ispitivanje strukture, teksture, morfologije i površinskih karakteristika; ispitivanje efikasnosti razgradnje model polutanata u odabranim test reakcijama (metilensko plavo, metil oranž, rodamin B) pri  $UV$  i sunčevom zračenju; određivanje i ispitivanje kinetičkih modela u odabranim test reakcijama, kao i ispitivanje njihovog antimikrobnog dejstva na rast gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija.

#### 3.1 SINTEZA Ti-ZnAl-LDH I Ti-NiAl-LDH

##### 3.1.1 Sinteza ZnAl-LDH i NiAl-LDH – koprecipitacija niske prezasićenosti i impregnacija $\text{TiO}_2$ u baznoj i neutralnoj sredini

Uzorci ZnAl-LDH i NiAl-LDH su sintetisani metodom male prezasićenosti. Koprecipitacija metodom male prezasićenosti se odvija sporim dodavanjem rastvora nitratnih soli metala, kontinualnim dotokom u reakcionu smešu koja se nalazi u staklenom reaktoru, uz simultano dodavanje baznog rastvora (karbonata i hidroksida), uz variranje brzine dotoka u cilju održavanja pH vrednosti smeše na konstantnom nivou, slika 34. Za uzorak ZnAl-LDH, reakcioni rastvor početnih soli gradivnih metala  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  je bio zapremine 500 ml, sa odgovarajućim, unapred zadatim molarnim odnosima jona metala, pri čemu je ukupna količina metala  $n(\text{Zn}) + n(\text{Al}) = 1 \text{ mol}$ . Koncentracije gradivnih metala su izabrane tako da udeo trovalentnih metala bude unutar optimalnog opsega za sintezu jednofaznih LDH i iznosio je  $x(\text{Al})=0,3$  [31, 70].



Slika 34 Aparatura za sintezu ZnAl-LDH slojevitih hidroksida

Za uzorak NiAl-LDH, reakcioni rastvor početnih soli gradivnih metala u sastavu  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  je bio zapremine 500 ml. Koncentracije gradivnih metala su izabrane, kao i kod ZnAl-LDH, tako da udeo trovalentnih metala bude unutar optimalnog opsega za sintezu jednofaznih LDH i iznosio je  $x(\text{Al})=0,3$ . Pripremljen rastvor (ZnAl-smeša ili NiAl-smeša) je dodavan u 500 ml demineralizovane  $\text{H}_2\text{O}$  kontinualnim protokom ( $4 \text{ mlmin}^{-1}$ ). pH smeše je održavan konstantnim (pH = 9,0 - 9,5 za ZnAl-LDH, pH = 9,5 – 10 za NiAl-LDH)

dodavanjem baznog rastvora  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaOH}$ . Vrednosti pH su odabrane na osnovu literaturnih preporuka [33, 42]. Bazni rastvor, tj. rastvori  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaOH}$ , su takođe napravljeni po određenim, prethodno zadatim molarnim odnosima koji obezbeđuju sintezu jednofaznih LDH:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0,67 \text{ mol} \quad \text{i} \quad n(\text{NaOH})=2,25 \text{ mol.}$$

Pomoću ovog baznog rastvora je pH vrednost reakcione smeše održavana u željenom intervalu vrednosti, a praćena je na skali prethodno kalibrisanog pH-metra (*pH meter MA 5704*). Smeša je intenzivno mešana pomoću stojeće mešalice brzinom od 300 o/min. Sintaza je trajala sve dok čitava količina rastvora metala nije istekla iz čaše i prešla u reakcionu smešu, a nakon toga je usledio proces "starenja", 15 h, uz žustro mešanje (200 o/min) [58]. Tokom procesa starenja dolazi do nukleacije i kristalizacije, a prema literaturnim navodima preporuka trajanja ovog procesa je između 12 – 18 h u zavisnosti od korišćenih prekursora [33, 55]. Temperatura smeše tokom koprecipitacije i starenja održavana je na 40°C. Produkti koprecipitacije su filtrirani (pomoću levka za filtriranje koji je postavljen na sud sa priključkom za vakuum pumpu) nekoliko puta uz ispiranje mlakom, demineralizovanom vodom, sve do postizanja neutralnog pH = 7,0, slika 35. Talog je zatim sušen 24 h, u atmosferi vazduha na temperaturi od 100°C i odlagan u plastičnu bocu.



Slika 35 Postupak filtracije

### 3.1.2 Vlažna impregnacija $\text{TiO}_2$ u neutralnoj sredini

Postupku vlažne impregnacije je prethodila termička obrada (kalcinacija) sintetisanih slojevitih hidroksida. Najpre su uzorci usitnjeni u ahatnom avanu do praha, raspoređeni u tiglove radi ravnomernije termičke obrade i zatim kalcinirani u stacionarnj atmosferi vazduha na temperaturi 500°C, tokom 5 h. Na osnovu preliminarnih termijskih analiza (poglavlje 4.2.) i literaturnih preporuka [44], odabrana je temperatura kalcinacije od 500°C kao optimalna za prelazak slojevitih hidroksida u mešovite okside [31, 49, 61].

Nakon završene termičke obrade uzorci su ponovo usitnjeni u ahatnom avanu, a određena masa svakog kalcinisanog uzorka uzeta je za dalji postupak vlažne impregnacije. Suspenzija  $\text{TiO}_2$  za impregnaciju željene koncentracije pripremana je na sledeći način: u normalnom sudu od 100 ml rastvoreno je 0,8 ml komercijalne suspenzije Degussa VP Disp. W 2730 X (sadržaja 30 mas %  $\text{TiO}_2$  u vodi), prvo u malo  $\text{H}_2\text{O}$  (demineralizovane), a nakon toga je normalni sud dopunjen do crte demineralizovanom vodom. Ovako dobijeni rastvor potrebnog sadržaja  $\text{TiO}_2$  je korišćen za impregnaciju, da bi se na 5 g kalcinisanog uzorka (ZnAl-LDH) dobio sadržaj od 3 mas% Ti u odnosu na masu nosača.

Vlažna impregnacija, u cilju nanošenja  $\text{TiO}_2$  na prethodno kalcinisane uzorke LDH, vršena je u rotacionom vakuum uparivaču (slika 36). Balon u koji je stavljeno 5 g uzorka

(kalcinirani ZnAl-LDH),  $\text{TiO}_2$  suspenzija i  $\text{H}_2\text{O}$  (25 ml) je povezan sa ostatkom aparature. Nakon toga je izvršeno uparavanje rastvora pomoću rotacionog vakuum uparivača DEVAROT, Elektromedicina, Ljubljana. Vreme trajanja impregnacije je bilo oko 30 min, zavisno od uzorka. Temperatura tokom ovog procesa je održavana konstantnom i iznosila je  $55^\circ\text{C}$ . Impregnacija je završavana kada se uparila sva tečnost iz balona u kojem tada preostaje samo čvrsta faza. Posle završene impregnacije uzorci u balonima su sušeni 24 h na  $100^\circ\text{C}$ .

### 3.1.3 Vlažna impregnacija $\text{TiO}_2$ u baznoj sredini

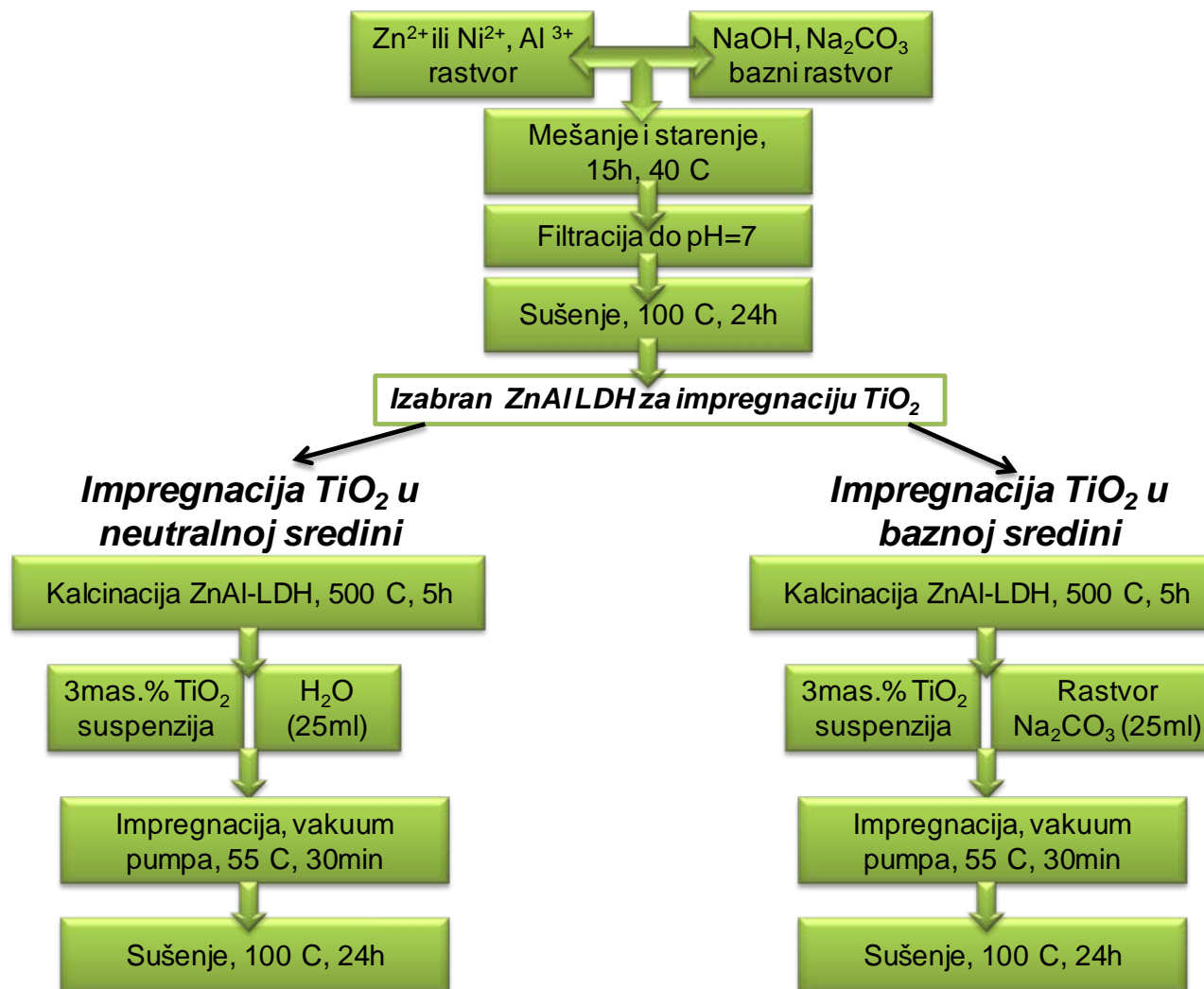
Vlažna impregnacija u baznoj sredini je rađena kako bi se ispitaio uticaj pH sredine sinteze na fotokatalitičke performanse dobijenih katalizatora. Pri impregnaciji u baznoj sredini dolazi do pojave efekta pamćenja kalciniranih uzoraka (aktivni nosač) i do delimičnog vraćanja slojevite strukture. Pretpostavljeno je da će tokom odigravanja rekonstrukcije slojevite strukture nosača, biti ostvarena bolja interakcija aktivnog nosača i prisutnog  $\text{TiO}_2$ , a time i mogućnost formiranja dodatnih faza koje mogu imati značajnu ulogu u efikasnosti ovih katalizatora u fotokatalitičkim reakcijama.

Postupak vlažne impregnacije  $\text{TiO}_2$  u baznoj po redosledu koraka je identičan prethodno objašnjenim postupkom impregnacije, s tim što je umesto demineralizovane vode (25 ml) dodat bazni rastvor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (25 ml). U normalni sud od 100 ml dodata je prethodno izračunata masa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i sud je dopunjen demineralizovanom vodom do crte, te je dobijen rastvor sa  $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,67$  mol potreban za impregnaciju. Neposredno pre impregnacije, 25 ml rastvora  $\text{TiO}_2$  (Degussa VP Disp. W 2730 X) je zajedno sa 5 g kalcinisanog uzorka (kalcinirani ZnAl-LDH ili NiAl-LDH) i 25 ml rastvora  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  uneto u stakleni balon zapremine 500 ml.



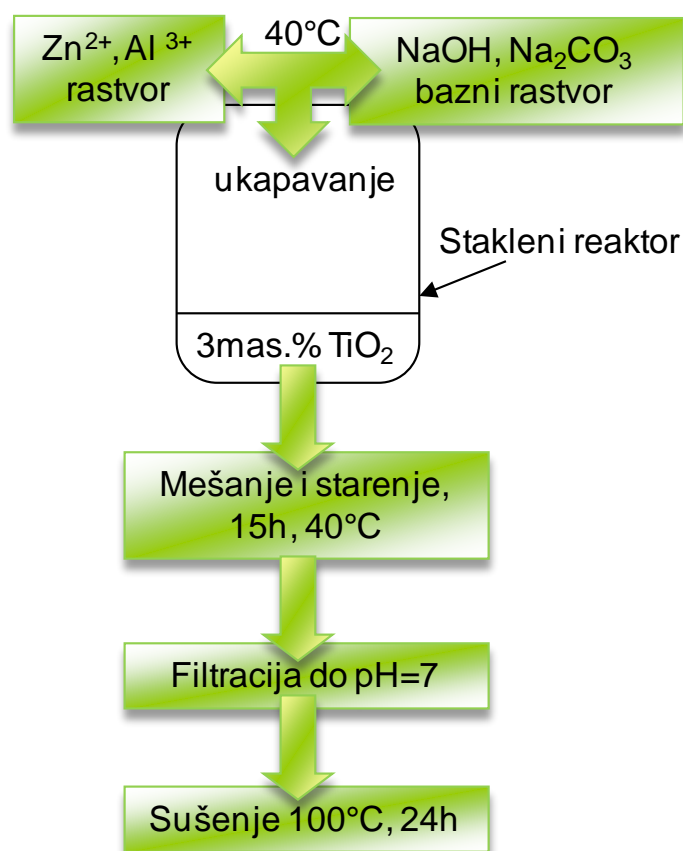
Slika 36 Aparatura za izvođenje vlažne impregnacije

Vlažna impregnacija  $\text{TiO}_2$  u baznoj sredini je ponovljena za kalcinisan uzorak ZnAl-LDH sa  $\text{TiO}_2$  suspenzijom sa odgovarajućom zapreminom suspenzije koja je u konačnom ishodu dala uzorke sa ukupnim sadržajem  $\text{TiO}_2$  od 1 mas% i 2 mas. Radi pojašnjavanja metodologije pripreme uzorka na slici 37 je dat shematski prikaz postupka sinteze LDH i impregnacije pripremljenih nosača sa  $\text{TiO}_2$ .

**Metoda koprecipitacije niske prezasićenosti i impregnacija  $\text{TiO}_2$** **Slika 37** Shema sinteze (ZnAl-LDH i NiAl-LDH) i impregnacije u baznoj i neutralnoj sredini za 3 mas. % $\text{TiO}_2$

### 3.1.4 Sinteza ZnAl-LDH u suspenziji $\text{TiO}_2$ – zapreminska koprecipitacija

Ovi uzorci su sintetisani modifikovanom metodom koprecipitacije niske prezasićenosti koja je omogućila sintezu slojevitih hidroksida u prisustvu  $\text{TiO}_2$  u reakcionoj smeši, a ogleda se u ukapavanju 500 ml rastvora nitratnih soli metala ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), kontinualnim dotokom (4 ml/min) u reakcionu smešu, uz žustro mešanje 300 obr/min, koja se nalazi u staklenom reaktoru, uz simultano dodavanje baznog rastvora (karbonata i hidroksida) čijim variranjem dotoka je pH smeše održavan konstantnim (pH = 9 – 9,5). Razlika i novina između ove i prethodne metode sinteze je u tome što se u staklenom reaktoru, u koji se ukapavaju rastvor nitratnih soli metala i bazni rastvor, nalazi 500 ml suspenzije  $\text{TiO}_2$  čiji sastav odgovara konačnom udelu  $\text{TiO}_2$  od 3 mas%. Detaljna shema ovog postupka sinteza je prikazana na slici 38.



Slika 38 Shema sinteze ZnAl-LDH u suspenziju  $\text{TiO}_2$

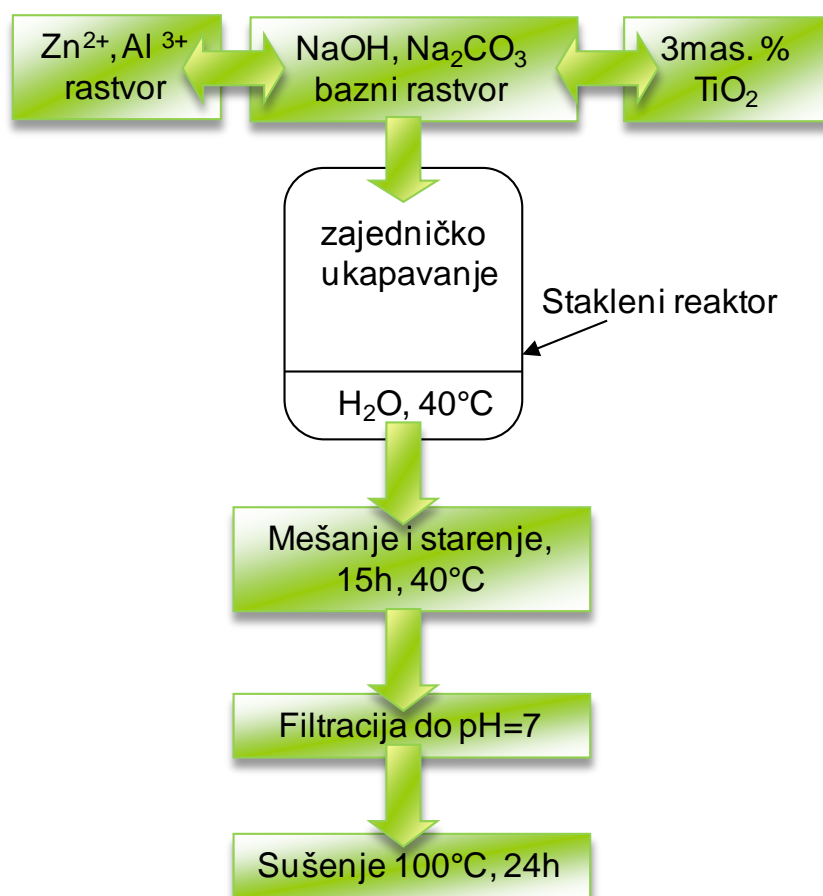
Sinteza se odvijala do unošenja ukupne potrebne zapremine rastvora nitratnih soli metala u stakleni reaktor, nakon čega je usledio period "starenja" precipitata u matičnom rastvoru tokom 15 h, uz žustro mešanje (200 o/min) [58]. Temperatura reakcione smeše tokom sinteze i starenja (nukleacija i kristalizacija) održavana je na 40°C. Produkti koprecipitacije su potom filtrirani, uz ispiranje demineralizovanom mlakom vodom do postizanja neutralnog pH = 7,0 filtrata. Dobijen talog je sušen 24 h, u atmosferi vazduha na temperaturi od 100°C.

### 3.1.5 Sinteza Ti-ZnAl-LDH– zajednička koprecipitacija

Modifikacija klasične metode koprecipitacije ogleda se u zajedničkom ukapavanju prekursora za dobijanje aktivnog nosača (500 ml rastvor nitratnih soli metala  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), baznog rastvora i suspenzije 3 mas.%  $\text{TiO}_2$  kao aktivne



komponente uz žustro mešanje reakcione smeše (300 obr/min). Ukapavanje pri protoku od 4 ml/min se odvija u staklenom reaktoru sa duplim zidovima u kojem se nalazi demineralizovana  $H_2O$ , a temperatura sinteze je održavana na  $40^\circ C$ . Tokom sinteze pH smeše je održavan konstantnim u opsegu od 9 – 9,5. Detaljna shema ovog postupka je prikazana na slici 39.



**Slika 39** Shema sinteze zajedničkog ukapavanja

Kao i u prethodnom postupku, nakon sinteze, odvijao se proces "starenja" u trajanju od 15 h na temperaturi  $40^\circ C$ . Potom su produkti filtrirani uz ispiranje do postizanja neutralnog filtrata  $pH = 7,0$  i sušeni 24 h, u atmosferi vazduha na temperaturi od  $100^\circ C$ .

Svi sintetisani uzorci su delom bili kalcinirani. Kalcinacijom slojevitih hidroksida dolazi do kolapsa slojevite strukture i formiranja mešovityh oksida. Treba napomenuti da, iako se najveća specifična površina pojavljuje na temperaturama do  $400^\circ C$ , odabrana temperatura kalcinacije za sve sintetisane uzorke, na osnovu preliminarnih ispitivanja termijskom analizom, je  $500^\circ C$  jer na toj temperaturi dolazi do potpune razgradnje slojevite strukture i smatra se da je došlo do potpunog formiranja mešovityh oksida [44].

### 3.1.6 Sastav i označavanje sintetisanih i kalciniranih fotokatalizatora

Uzorci su sintetisani različitim metodama (klasična koprecipitacija niske prezasićenosti, impregnacija u neutralnoj i baznoj sredini, zapreminska koprecipitacija i zajednička koprecipitacija) i sa različitim udelima  $TiO_2$ . Kalcinacijom dobijenih sintetisanih uzoraka nastaju mešovity oksidi. Radi lakšeg praćenja karakterizacije i ispitivanja ovih uzoraka u fotokatalitičkim reakcijama, u tabeli 8 su dati načini obeležavanja uzoraka.

Tabela 8 Način obeležavanja sintetisanih i kalciniranih uzoraka

Metoda sinteze	Naziv uzoraka	
Koprecipitacija niske prezasićenosti	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Zn0,3Al</b>	
	sušen	kalcinisan (500°C /5 h)
	ZnAl_LDH	K_ZnAl
	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Ni0,3Al</b>	
	sušen	kalcinisan
	NiAl_LDH	K_NiAl
Sušenje komercijalne suspenzije <i>Degussa</i> VP Disp. W 2730 X (dobijen prah)	<b>TiO<sub>2</sub> <i>Degussa</i></b>	
	sušen	kalcinisan
	TiO <sub>2</sub>	K_TiO <sub>2</sub>
Bazna impregnacija TiO <sub>2</sub>	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Zn0,3Al i bazna impregnacija 3 mas. %TiO<sub>2</sub></b>	
	sušen	kalcinisan
	IM_ZnAl_3Ti_B	K_ZnAl_3Ti_B
	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Zn0,3Al i bazna impregnacija 2 mas. %TiO<sub>2</sub></b>	
	sušen	kalcinisan
	IM_ZnAl_2Ti_B	K_ZnAl_2Ti_B
	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Zn0,3Al i bazna impregnacija 1 mas. %TiO<sub>2</sub></b>	
	sušen	kalcinisan
	IM_ZnAl_1Ti_B	K_ZnAl_1Ti_B
	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Ni0,3Al i bazna impregnacija 3 mas. %TiO<sub>2</sub></b>	
IM_NiAl_3Ti_B	K_NiAl_3Ti_B	
Neutralna impregnacija TiO <sub>2</sub>	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Zn0,3Al impregnirani 3mas%TiO<sub>2</sub> u neutralnoj sredini</b>	
	sušen	kalcinisan
	IM_ZnAl_3Ti_V	K_ZnAl_3Ti_V
Sinteza koprecipitacije u suspenziju TiO <sub>2</sub> – zapreminska koprecipitacija	<b>Koprecipitacija 0,7Zn0,3Al u suspenziju 3 mas. %TiO<sub>2</sub></b>	
	sušen	kalcinisan
	ZnAl_UK_3Ti	K_ZnAl_UK_3Ti
Sinteza Ti-ZnAl-LDH– zajednička koprecipitacija	<b>Slojeviti hidroksidi 0,7Zn0,3Al i 3 mas.%TiO<sub>2</sub></b>	
	sušen	kalcinisan
	ZnAl_3Ti	K_ZnAl_3Ti



## 3.2 METODA KARAKTERIZACIJE SINTETISANIH MATERIJALA

Sintetisani slojeviti hidroksidi i mešoviti oksidi dobijeni njihovom termičkom razgradnjom ispitivani su sledećim metodama strukturne, termičke i teksturalne analize:

- Fazni sastav i kristalografska struktura: XRD analiza
- Morfologija uzoraka: Skening elektronska mikroskopija, SEM
- Elementarna hemijska analiza: Energetska disperziona spektroskopija, EDS
- Tekstura materijala (specifična površina, raspodela pora): niskotemperaturna adsorpcija azota
- Termijska analiza: termogravimetrija, TG i diferencijalna termijska analiza, DTA
- Infracrvena spektroskopija sa *Fourier*-ovom transformacijom - FTIR spektrometrija
- Fotoelektronska spektroskopija *X*-zračenjem – XPS analiza

### 3.2.1 Rentgeno-strukturna analiza – XRD analiza

Ispitivanje faznog sastava i kristalne strukture uzoraka je izvođeno metodom difrakcije *X*-zraka, XRD analizom. Korišćen je difraktometar Siemens D500 (zračenje antikatode CuK $\alpha$  talasne dužine:  $\lambda = 0,15406$  nm, korak  $0,02^\circ/1s$ , pri 40 kV i 55 mA) u opsegu ugla  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $70^\circ$ . Srednja veličina kristalita je procenjena preko *Scherrer*-ove jednačine.

### 3.2.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), energetska disperziona spektroskopija (EDS), merenje srednjih veličina čestica upotrebom programa *ImageJ*

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom određivana je morfologija uzorka. Korišćen je uređaj JOEL, JSM-6460LV, pri naponu od 20 kV i rastojanju WD od 10 nm. Za kvalitativnu elementarnu analizu površine mešovitih oksida korišćena je energetska spektroskopija (*eng. Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) u sklopu uređaja JOEL, JSM-6460LV. Za merenje veličine čestica snimljenih SEM metodom, uzeti su SEM snimci uvećanja  $\times 50000$  svakog uzorka. Primenom programa *ImageJ* (verzija 1.44p) izmerene su veličine čestica (25 merenje) i izračunate su srednje vrednosti veličina čestica.

### 3.2.3 Niskotemperaturna adsorpcija azota

Ispitivanje teksturalnih karakteristika sintetisanih uzoraka i njihovih mešovitih oksida je izvođeno metodom niskotemperaturne ( $-196^\circ\text{C}$ ) adsorpcije azota primenom uređaja Micromeritics ASAP 2000. Specifična površina je određena primenom BET metode. Primenom BJH metode, preko desorpcione grane izoterme, ispitana je raspodela pora po prečnicima. Oblik pora je utvrđen primenom IUPAC klasifikacije izotermi i histerezisnih petlji.

Pre teksturalne analize nekalcinirani uzorci su degasirani na  $100^\circ\text{C}$ , dok su kalcinirani i redukovani uzorci degasirani na  $250^\circ\text{C}$  u trajanju od 2-3 h radi uklanjanja svih primesa sa površine uzoraka.

### 3.2.4 Termijska analiza (TG-DTA)

Primenom uređaja Baehr STA503 izvođena je simultana termijska analiza, termogravimetrija i diferencijalna termijska analiza u temperaturnom intervalu od sobne temperature do  $1000^\circ\text{C}$ , pri brzini zagrevanja od  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Na maksimalnoj temperaturi uzorak je zadržan 10 minuta, a potom hlađen brzinom od  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  do sobne temperature. Analize uzoraka je izvođena u struji vazduha protoka  $6,5\text{ dm}^3/\text{h}$ .

### 3.2.5 FTIR analiza

Infracrveni spektrometar sa *Fourier*-ovom transformacijom, (*eng. Fourier transform infrared spectroscopy*, – FTIR), uređaj: NEXUS 670 FTIR, je korišćen za ispitivanje sintetisanih uzoraka i njihovih oksida. FTIR spektri su praćeni u intervalu talasnih brojeva od

4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , sa rezolucijom od 2  $\text{cm}^{-1}$ . Svi ispitivani uzorci su pripremani tehnikom za FTIR analizu čvrstih uzorka primenom kalijum-bromida, KBr. Spektrometrijski čist KBr je prethodno sušen na 120°C u trajanju od 2-3 h i potom mešan sa svakim uzorkom u odnosu 10:1. Od ovakve smeše pravljene su pastile na hidrauličnoj presi pri opterećenju od 5-6 tona i korišćene za snimanje FTIR spektara svih uzoraka.

### 3.2.6 XPS analiza - Fotoelektronska Spektroskopija

Fotoelektronska spektroskopija se zasniva na pobuđivanju valentnog elektrona uzorka monohromatskim zračenjem X-zracima (rentgensko zračenje) i na merenju kinetičke energije (brzine) elektrona koji napušta atom. Niskoenergetski rentgenski fotoni (najčešće Mg-K $\alpha$  i Al-K $\alpha$ ) se koriste za jonizaciju površinskih atoma, a meri se energija emitovanih elektrona iz atoma. Pored vrste i identifikacije hemijskih elemenata na površini uzorka, ovom metodom može se odrediti i oksidaciono stanje. XPS analiza je rađena u univerzalnom multi-komornom sistemu (Prevac) pod ultra visokim vakuumom ( $3 \cdot 10^{-10}$  mbar), opremljenog sistemom za elektronsku spektroskopiju za hemijske analize ESCA (*eng. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) sa hemisferičnim elektrostatičkim analizatorom energija (SES R4000, Gammadata Scienta), Al/Mg duplom anodom visokog intenziteta kao izvorom X-zračenja XR-50 (Mg-K $\alpha$  energija ekscitacije od 1253,64 eV; Al-K $\alpha$  energija ekscitacije od 1486,65 eV). Spektrometar je kalibrisan prema standardu ISO 15472:2001. Energetska rezolucija sistema se meri u odnosu na širinu poluvisine pika (*eng. full width at half maximum* -FWHM) za Ag 3d<sub>5/2</sub> ekscitacione linije od 0,9 eV.

Za XPS analizu impregnisanog (IM\_ZnAl\_3Ti\_B) i kalcinisanog (K\_ZnAl\_3Ti\_B) uzorka prahovi su utisnuti na Indijum foliju. Površina za XPS analizu prahova je iznosila 3 mm<sup>2</sup>, a tokom merenja promene nisu uočene u sastavu uzorka, niti u pritisku. Za identifikaciju elemenata, kao i oksidacionog stanja, primenjen je CasaXPS 2.3.12 program specijalizovan za analize XPS i XAES spektara. XPS spektar je kalibrisan na osnovu maksimuma C 1s pika ekscitovanih na energiji veze od 285 eV (ovaj pik se može pripisati adsorbovanom ugljovodonicima izračunat prema standardima). Profil Shirley je primenjen za eliminaciju pozadine spektra, dok je dekonvolucija pika na minimalni broj komponenata rađena upotrebom oblika linija tipa Voigt-type (70:30 Gaussian/Lorentzian proizvod). Rezultati dobijeni XPS analizom su prikazani na sledeći način:

- **Pregledni spektar** kod svih uzoraka pokazuje atomske koncentracije elementata na površinama sloja; a numerički podaci u preglednim spektrima su predstavljeni u tabelama. Atomski udeli su mereni pri različitim dubinama analize za TiO<sub>2</sub> h = 7,4 and 8,5 nm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> h = 9,0 and 10,2 nm, ZnO h = 7,2 and 8,2 nm, respektivno primenom Mg K $\alpha$  i Al K $\alpha$  izvore zračenja. Proračuni su izvođeni pomoću QUASES-IMFP-TPP2M Ver 2.2 softvera i primenom literature (S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interf. Anal. 21 (1993) 165).
- **Dekonvolucija spektra visoke rezolucije** kod svih uzoraka pokazuje okruženje detektovanih elemenata i njihovo oksidaciono stanje, a numerički podaci pri dekonvoluciji su predstavljeni u tabelama. Broj i odnosi komponenata zavise od procedure dekonvolucije, a sledeći faktori su u uzeti u obzir za fitovanje spektra:

- Najniži mogući broj komponenata
- FWHM (širina poluvisine pika) u opsegu koji je fizički moguć
- Rezolucija analizatora
- Hemijski sastav uzoraka

Ovakvo obeležanje dobijenih rezultata su predstavljeni na osnovu sledećih datoteka:

- J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. Bomben (J. Chastain, editor), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy 2nd ed. Perkin-Elmer Corporation, 1992
- Electron Spectroscopy Database; [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; <http://srdata.nist.gov/xps/>

### 3.3 ISPITIVANJE EFIKASNOSTI RAZGRADNJE PRI RAZLIČITIM IZVORIMA ZRAČENJA

Fotokatalitička aktivnost svih sintetisanih uzoraka procenjavana je preko efikasnosti razgradnje različitih organskih boja. Za ispitivanje efikasnosti razgradnje ovih uzoraka kao test reakcija je korišćena fotokatalitička reakcija razgradnje organskih boja (metilensko plavo - MB, rodamin B - RB, metil oranž – MO). U zavisnosti od izvora zračenja korišćene su različite organske boje pri ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti uzoraka. Za ispitivanje aktivnosti pri *UV* zračenju i sunčevom zračenju korišćene su pomenute organske boje (MB, RB i MO). Usled nestabilnosti pri *VIS* zračenju rastvor metilenskog plavog nije korišćen kada je ispitivana fotokatalitička aktivnost pri delovanju sunčevog zračenja.

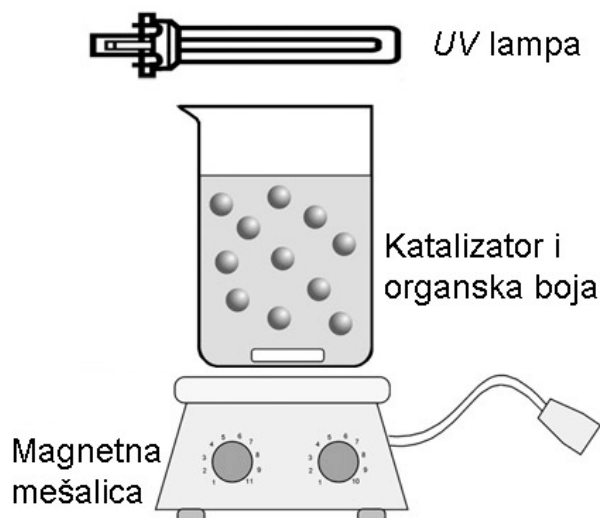
#### 3.3.1 Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti razgradnje sintetisanih i kalciniranih uzoraka pri *UV* zračenju

Za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti kao test reakcija je korišćena fotokatalitička reakcija razgradnje rastvora MB, RB i MO pri *UV* zračenju (EVERSUN L40W/79K, *UV* lampe: *UV-A* zračenje 320 nm – 400 nm). Tokom merenja intenzitet *UV* zračenja je praćen radiometrom PMA 2100 koji beleži zračenje iz *UV* i vidljivog (*VIS*) dela spektra. Prosečan intenzitet *UV* zračenje u *UV* komori pri svim ogledima je 0,912 mW/cm<sup>2</sup>. Najpre je napravljen rastvor organske boje. Za ispitivanje razgradnje metilenskog plavog pri *UV* zračenju korišćena je koncentracija od 10 μmol/l, za rodamin B koncentracija 10,02 μmol/l i za metil-oranž koncentracija 0.4 μmol/l. Zbog opsega merenja spektrofotometra uzete su pomenute koncentracije boja koje su merljive u ovom opsegu. Nakon toga je određena kalibraciona prava na osnovu 5 različitih koncentracija primenjene organske boje (0%, 25%, 50%, 75% i 100%) i korišćena za određivanje koncentracije organske boje tokom merenja pri *UV* zračenju. Na slici 40 je prikazana *UV* komora u kojoj su izvođena fotokatalitička ispitivanja.



**Slika 40** Prikaz *UV* komore i postupka odvijanja fotokatalitičke reakcije

Sušen ili kalcinisan katalizator (50 mg) je dodat u 100 ml rastvora organske boje pomenutih koncentracija. Čaša sa katalizatorom i rastvorom organske boje je postavljena u mračnu komoru 30 min uz žustro mešanje. Ovaj postupak pred-test reakcije je obavezan jer se mešanjem uspostavlja adsorpciona/desorpciona ravnoteža. Vreme trajanja predadsorpcije je pre fotokatalitičkih istraživanja za svaku od organskih boja ispitivana i zaključeno je da se za 30 min kod svake boje uspostavlja adsorpciona/desorpciona ravnoteža. Nakon uspostavljanja ravnoteže, pristupa se ispitivanju fotokatalitičke efikasnosti otklanjanja organskih boja ozračivanjem uzoraka korišćenjem *UV* lampi, slika 41. Tokom definisanih vremenskih intervala zračenja (30, 60, 90, 150, 180 i 210 min) uzimani su alikvoti rastvora boje (prethodno je izvršena separacija fotokatalizatora iz rastvora centrifugiranjem) pomoću kojih je merena preostala koncentracija boje korišćenjem *UV/VIS* spektrofotometra. Kako bi se utvrdila stabilnost rastvora organskih boja pod *UV* zračenjem, pri svakom merenju ispitivan je i rastvor organske boje bez fotokatalizatora iste koncentracije i zapremine. Osim toga, rađena je i slepa proba, tako što su uzorci postavljeni na mešalice i držani pod istim uslovima u istim vremenskim intervalima, ali u mraku.



**Slika 41** Shema eksperimentalne postavke za ispitivanje efikasnosti razgradnje fotokatalizatora pri UV zračenju [138]

U definisanim vremenskim periodima alikvoti suspenzije izloženi UV zračenju i referentni uzorci koji držani u mraku su centrifugirani 5 min pri brzini obrtanja od 2600 obr/min. Efikasnost razgradnje boja je u izdvojenom rastvoru merena spektrofotometrijski. Koncentracija rastvora organskih boja je određivana spektrofotometrijski (EVOLUTION 600 spektrofotometrom) na talasnoj dužini karakterističnoj za svaku boju, kako je prikazano u tabeli 9.

**Tabela 9** Koncentracija i maksimum talasne dužine organskih boja

Organska boja	koncentracija rastvora u test reakciji ( $\mu\text{mol/l}$ )	talasna dužina, maximum (nm)
Metilensko plavo	10	664
Rodamin B	10,02	554
Metil oranž	0,4	464

Fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka je procenjena preko efikasnosti razgradnje organskih boja. Efikasnost razgradnje boja je izračunata na osnovu sledeće formule:

$$Ef. [\%] = [(A_0 - A) / A_0] \cdot 100 \quad (37)$$

gde su:

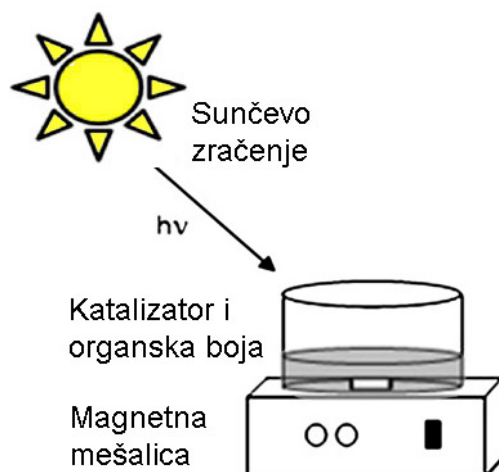
$A_0$  – apsorbanca organske boje sa uzorcima u definisanom vremenu izloženim mraku (referentni uzorci);

$A$  – apsorbanca organske boje sa uzorcima u definisanom vremenu izloženim UV zračenju.

### 3.3.2 Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti razgradnje sintetisanih i kalciniranih uzoraka pri sunčevom zračenju

Ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti uzoraka pri sunčevom zračenju su rađena istim postupkom kao i ispitivanja pri UV zračenju, slika 42. Merenja su izvođena u letnjem periodu 2011. godine (avgust – septembar, 2011.) posmatrajući prosečnu dnevnu temperaturu kako bi bila slična za sva merenja. Pre izlaganja sunčevom zračenju, reakcione smeše su držani u mraku 30 min kako bi se uspostavila adsorpciona/desorpciona ravnoteža. Alikvoti suspenzije su uzimani nakon 60, 120, 180, 240 i 300 min sunčevog zračenja, centrifugirani (5 min, 2600 obr/min) i merene su koncentracije organskih boja UV/VIS spektrofotometrom. U pomenutim vremenskim periodima, intenziteti UV zračenja i VIS zračenja su mereni

radiometrom PMA 2100. Na isti način su u istim vremenskim intervalima merene i koncentracije organskih boja kod slepe probe (referentni uzorci) držanih u mraku.



**Slika 42** Aparatura za ispitivanje efikasnosti razgradnje fotokatalizatora pri sunčevom zračenju [201]

Za ova ispitivanja su korišćene organske boje: rodamin B, slika 43, i metil oranž, kao model polutanti jer su ove organske boje stabilne pri sunčevom zračenju i ne dolazi do njihove samorazgradnje tokom analize. Fotokatalitička efikasnost takođe je računata korišćenjem jednačine (35).



**Slika 43** Ispitivanje efikasnosti pri sunčevim zračenjem upotrebom RB kao model polutanta

### 3.3.3 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti sintetisanih i kalciniranih uzoraka pri UV zračenju

Ispitivanje antimikrobnog dejstva sintetisanih fotokatalizatora na rast gram-negativne bakterije (*Escherichia coli*) i gram-pozitivne bakterije (*Staphylococcus aureus*) se izvodilo na uzorcima sintetisani impregnacijom  $\text{TiO}_2$  u neutralnoj i baznoj sredini pre (IM\_ZnAl\_3Ti\_B, IM\_ZnAl\_3Ti\_V), i nakon kalcinacije (K\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_V), kako bi se ustanovio uticaj pH sinteze na antimikrobno dejstvo pomenutih uzoraka.

Da bi se utvrdila antimikrobna aktivnost prisutne aktivne komponente ( $\text{TiO}_2$ ) i aktivnog nosača (ZnAl\_LDH) u ispitivanim impregnisanim uzorcima, pripremljeni su uzorci slojevitih hidroksida  $0,7\text{Zn}0,3\text{Al}$  (sintetisani ZnAl\_LDH i kalcinirani K\_ZnAl) i prah  $\text{TiO}_2$  (sušen  $\text{TiO}_2$  i kalcinisan K\_TiO<sub>2</sub>). Pre ispitivanja antimikrobne aktivnosti uzorci su sušeni ( $100^\circ\text{C}$ ) i kalcinirani ( $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ ). Odmereno je po 100 mg od svakog uzorka na analitičkoj vagi i do početka izvođenja analize uzorci su držani u sušnici na  $100^\circ\text{C}$ . Za eksperimente su korišćene dve različite bakterije: gram negativna *Escherichia coli* i gram pozitivna



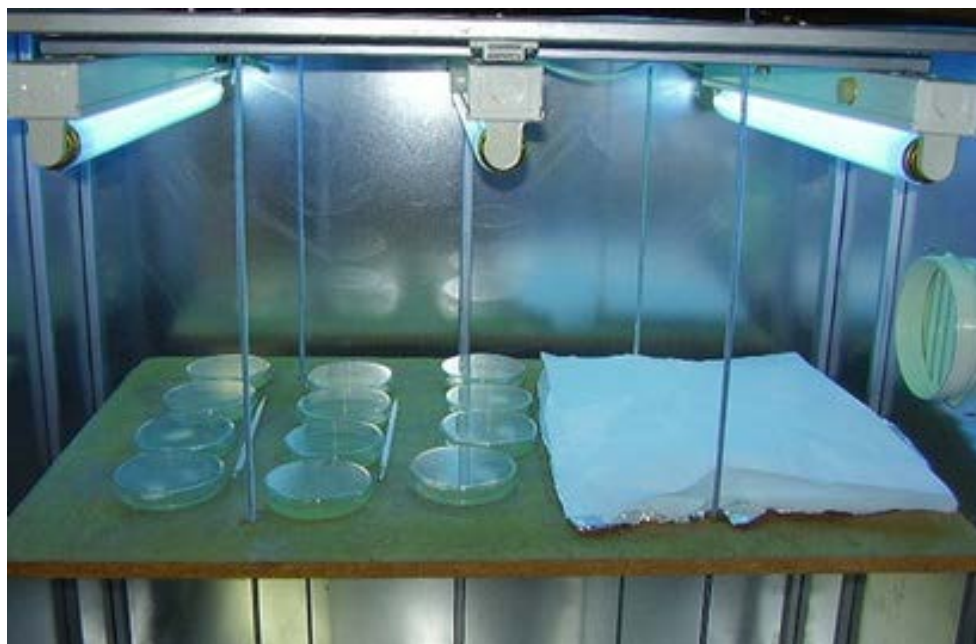
*Staphylococcus aureus*. Antimikrobno dejstvo je ispitivano kvalitativnom i semikvalitativnom metodom.

- **Kvalitativna metoda** - U petrijevke promera 100 mm sa hranljivom podlogom (AGAR-AGAR) naneto je 0,1 ml suspenzije određene mikrobne kulture (u fiziološkom rastvoru – 0,85% NaCl u destilovanoj vodi) fiziološki aktivne, dvaput pasažirane mikrobne kulture sa procenjenom koncentracijom  $5 \times 10^5$  (CFU / ml) uz prethodno oslobađanje od površinske vlage, pa je etalerom suspenzija kulture raspodeljena po površini. Nakon upijanja vlage, odnosno posle držanja 15 min na sobnoj temperaturi, na površinu hranljive podloge sa već nanetom aktivnom mikrobnom kulturom, unet je fotokatalitički materijal na sledeći način: na sredinu jedne polovine petrijevke je preneto iz epruvete 10 mg materijala tako da se na površini formira približno kružni sloj, prostorno kupastog oblika; u drugu polovinu petrijevke je preneto 100 mg istog materijala tako da se formira veoma tanak kvadar, slika 44.



**Slika 44** Naneseni uzorci 10 mg (levo) i 100 mg (desno) na zasejanu *Escherichia coli*

Petrijevke su 48 h držane u komori (bez kontrole temperature i vlažnosti) pri čemu je jedan deo izložen UV zračenju (EVERSUN, UV lampe), dok je drugi držan u mraku (slika 45). Za svaki testirani materijal ogled je izveden u triplikatu. Kao kontrolne, korišćene su petrijevke sa zasejanom bakterijskom kulturom koje su držane u istoj komori, u istom vremenskom intervalu i to u mraku i pri UV zračenju. Nakon 48 h petrijevke su izvađene iz komore i mraka, nakog čega je usledilo merenje zone inhibicije rasta zasejane bakterijske kulture. Na osnovu veličine zone inhibicije uzoraka pri UV zračenju i u mraku, izvođeni su zaključci o antimikrobnom dejstvu ispitivanih fotokatalizatora.



**Slika 45** UV komora, uzorci izloženi UV zračenju i mraku

- **Semikvantitativna metoda** - U petrijevke promera 100 mm razlivena je podloga-hranljivi agar. Naneto je 0,1 mL suspenzije (u fiziološkom rastvoru – 0,85% NaCl u destilovanoj vodi) fiziološki aktivne, dvaput pasažirane mikrobnе kulture sa procenjenom koncentracijom  $5 \times 10^5$  (CFU / mL) uz prethodno oslobađanje od površinske vlage i određena količina ispitivanog katalitičkog materijala (~100 mg). Suspenzija kulture i katalizatora su etalerom raspodeljena po površini hranjive podloge. Petrijevke su 48 h držane u komori (bez kontrole temperature i vlažnosti) pri čemu je jedan deo izložen UV zračenju (EVERSUN, UV lampe), dok je drugi držan u mraku (slika 45). Za svaki testirani materijal ogled je izveden u triplikatu. Kao kontrolne, korišćene su petrijevke sa zasejanom bakterijskom kulturom koje su držane u istoj komori, u istom vremenskom intervalu i to u mraku i pri UV zračenju. Nakon 48 h petrijevke su izvađene iz komore i pristupilo se vizuelnom ispitivanju rasta bakterijske kulture primenom steromikroskopa. Upoređivanjem slepe probe (podloga, zasejana bakterijska kultura), referentnog uzorka u mraku i uzorka pri UV zračenju, izvođeni su zaključci o antimikrobnom dejstvu ispitivanih uzoraka.

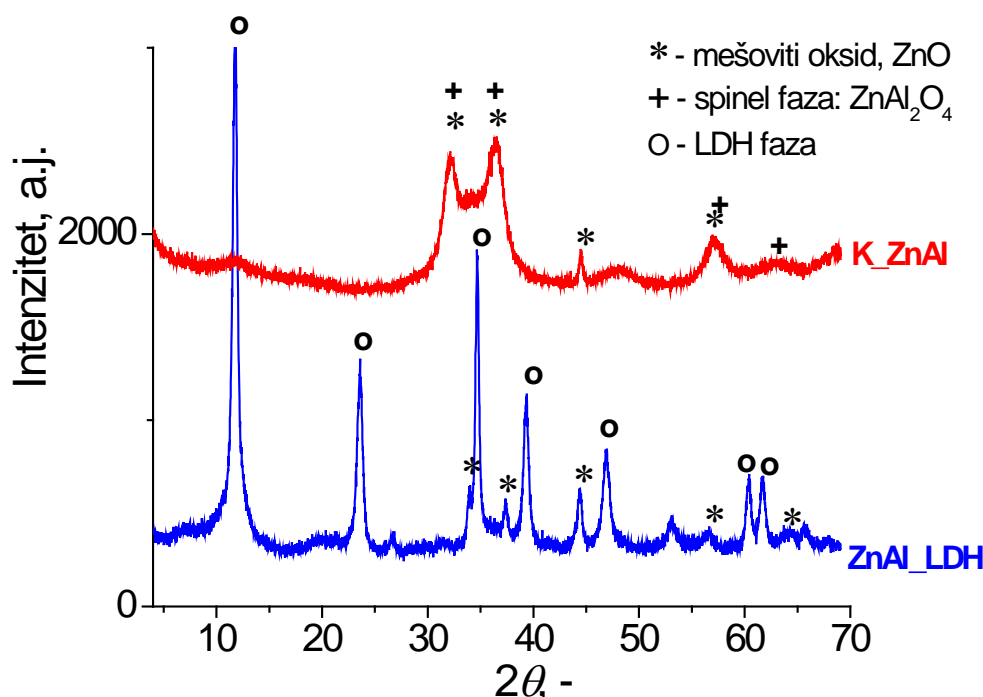
## 4 REZULTATI I DISKUSIJA

Preliminarna ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti sistema na bazi nikla (IM\_NiAl\_3Ti\_B, K\_NiAl\_3Ti\_B) pokazala su nedovoljan nivo fotokatalitičke aktivnosti ovih sistema pripremljenih metodom vlažne impregnacije u baznoj sredini. Aktivnost u odabranim test reakcijama dostizala je približno 10 %, što je znatno niže od aktivnosti drugih katalitičkih sistema ispitanih u ovom radu. Preliminarna komparativna istraživanja u domenu karakterizacije ovih sistema ukazala su na opšti zaključak da nakon impregnacije i kalcinacije, dolazi do pada specifične površine uzoraka i do nemogućnosti raspoređivanja aktivne komponente ( $\text{TiO}_2$ ) po površini nosača (K\_NiAl), ali bi detaljnije objašnjenje zahtevalo dodatna obimna i sveobuhvatna istraživanja koja prevazilaze okvir ove teze. Iz tih razloga rezultati ispitivanja ovih sistema, njihove karakterizacije i fotokatalitičke efikasnosti, nisu obuhvaćeni u detaljnoj analizi rezultata za sisteme sa ZnAl\_LDH koja sledi, a dati su u prilogu ove disertacije.

### 4.1 XRD ANALIZA

#### 4.1.1 XRD analiza nosača i aktivne komponente

XRD difraktogrami ZnAl\_LDH i kalcinisanog K\_ZnAl su prikazani na slici 46. U difraktogramu uzorka ZnAl\_LDH dobijenog metodom koprecipitacije prisutni su difrakcioni maksimumi karakteristični za slojevitou strukturu LDH (slika 46), pri čemu oštre refleksije pripadaju (003), (006), (110) i (113) kristalografskim ravnima, a ostali pikovi pripadaju (102), (105) i (108) kristalografskim ravnima [31, 32, 49]. Simetrični pikovi ukazuju na uređeniju strukturu pakovanja slojeva [31, 70, 40], dok visoki intenziteti potvrđuju dobro definisanu kristalnu strukturu. XRD refleksije niskog intenziteta prisutne u difraktogramu ovog uzorka ukazuju na prisustvo kristalne ZnO faze koja je dispergovana u slojevima ove strukture [139,140].



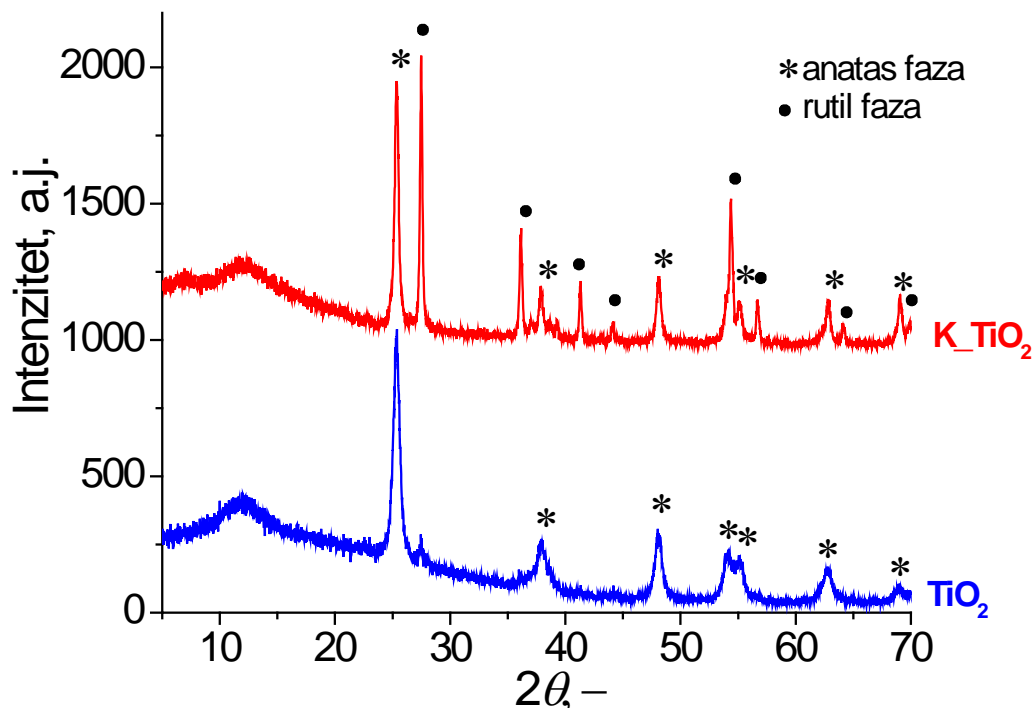
Slika 46 XRD refleksije ZnAl\_LDH i K\_ZnAl nakon kalcinacije

Rezultati XRD analize kalcinisanog uzorka, K\_ZnAl, potvrdili su da nakon termičkog tretmana ( $500^\circ\text{C}/5\text{ h}$ ) dolazi do kolapsa slojevite strukture LDH i do formiranja mešovitih oksida i faze spinela, što potvrđuje i prisustvo karakterističnih difrakcionih maksimuma karakterističnih za ove faze [31, 49, 66]. Nakon kalcinacije, dolazi do formiranja



metastabilnih, nestehiometrijskih mešoviti oksida koji imaju regularnu strukturu gusto pakovane kubne rešetke kiseonika sa tetraedarski koordinisanim M(III) jonima u intersticijalnom prostoru [31]. Detektovane XRD refleksije potvrđuju da su u sistemu prisutne i faze ZnO i  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel. U difraktogramu kalcinisanog uzorka pikovi su široki i nižeg inteziteta što ukazuje na manju kristaliničnost prisutnih faza. ZnO refleksije pripadaju nestehiometrijskim mešovitim oksidima jer ova dominantna faza potiče od ZnAl LDH.

XRD difraktogram za  $\text{TiO}_2$  uzorak (slika 47) pokazuje difrakcione maksimume na  $25,4^\circ$ ;  $37,9^\circ$  i  $48,1^\circ$  koji odgovaraju (101), (004), (200), (105 i 211), (204) i (215) kristalografskoj ravni za anatas [141] kao dominantno zastupljenu kristalnu modifikaciju  $\text{TiO}_2$ , a identifikacija je potvrđena na osnovu JCPDS kartice (eng. Joint Committee on Powder Diffraction Standards) broj 84-1286 [142].



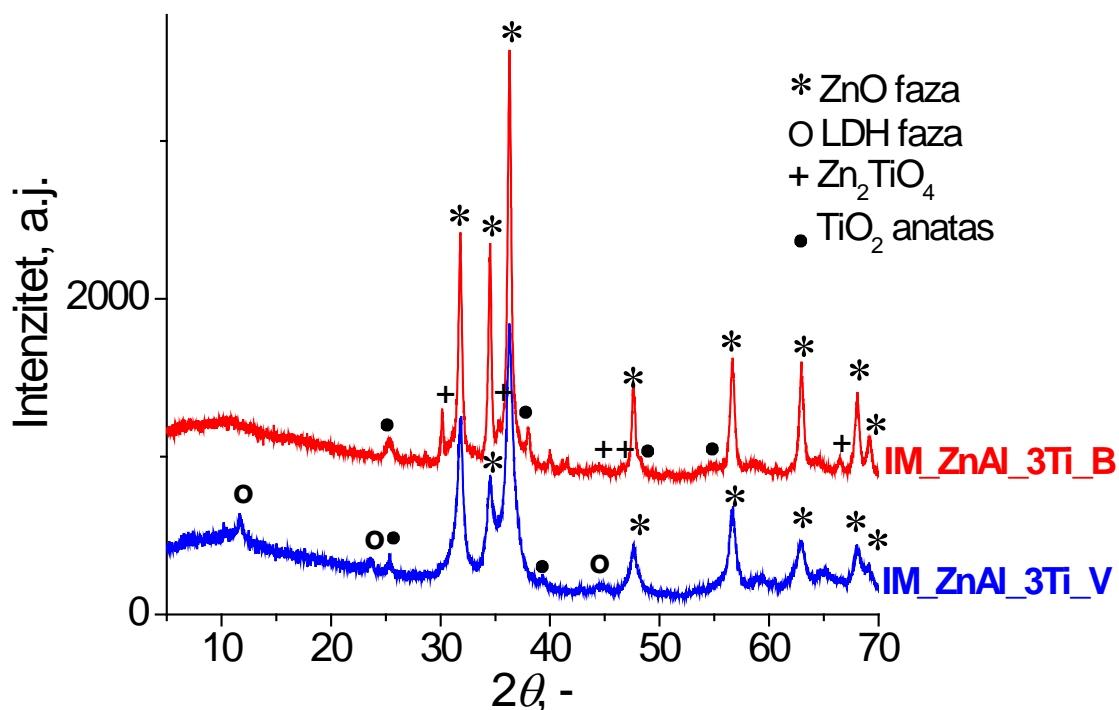
Slika 47 XRD refleksije  $\text{TiO}_2$  i  $\text{K\_TiO}_2$  nakon kalcinacije

Nakon kalcinacije uzorka  $\text{TiO}_2$  ( $\text{K\_TiO}_2$ ) uočena je pojava nove faze nastale delimičnom faznom transformacijom anatasa, slika 47. Pored difrakcionih maksimuma karakterističnih za anatas fazu, pojavljuju se refleksije na  $27^\circ$ ,  $36^\circ$  i  $55^\circ$  koji odgovaraju (110), (101), (200), (111), (210), (211) i (220) kristalografskoj ravni za rutil  $\text{TiO}_2$  kristalnu fazu [143]. Identifikacija je potvrđena na osnovu JCPDS kartice broj 84-1286 za anatas i 86-0417 za rutil. Na osnovu relativnih intenziteta karakterističnih difrakcionih maksimuma može se konstatovati modifikacije rutila i podjednaka zastupljenost ove faze u uzorku nakon primenjenog termičkog tretmana.

#### 4.1.2 XRD analiza uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini

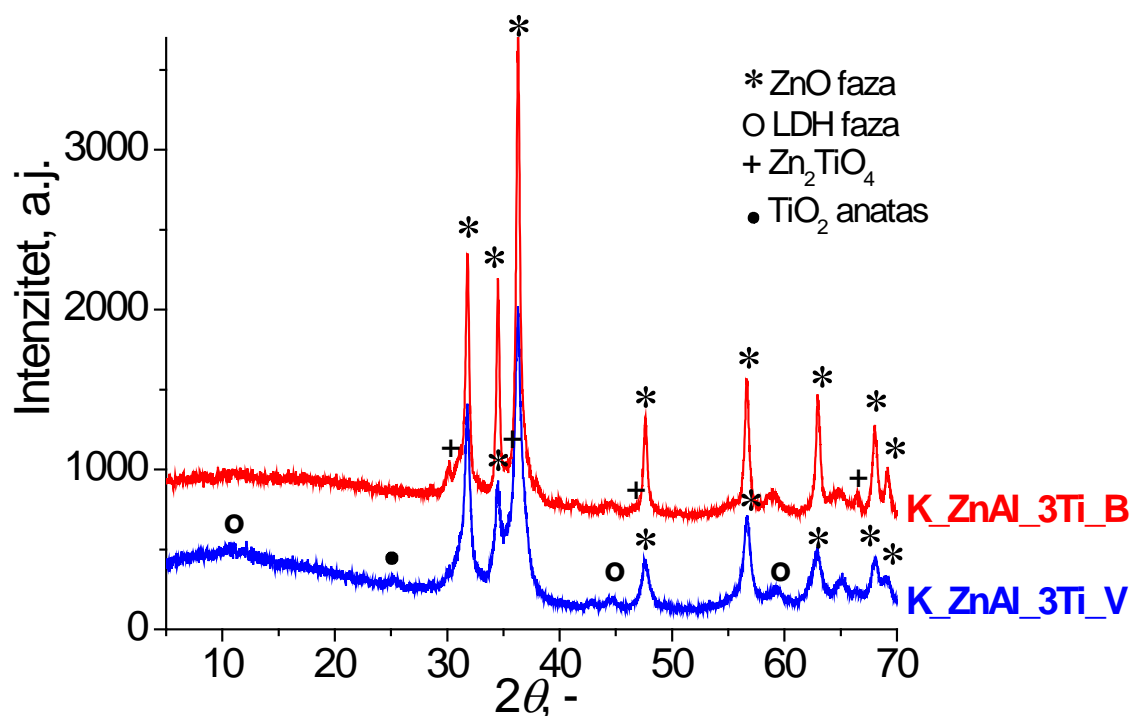
XRD difraktogrami impregniranih uzoraka u neutralnoj i baznoj sredini su prikazani na slici 48. Difraktogrami ovih uzoraka potvrđuju veliku kristaliničnost kod oba uzoraka, međutim uzorak koji je impregnisan u baznoj sredini (IM\_ZnAl\_3Ti\_B) ima relativno veću kristaliničnost i bolje izdiferencirane refleksije u odnosu na IM\_ZnAl\_3Ti\_V uzorak. Dominantna kristalna faza kod oba uzorka je ZnO faza (JCPDS 80-0075) sa heksagonalnom kristalnom strukturom, uz prisustvo i  $\text{TiO}_2$  faze anatasa (JCPDS 84-1286) koja je prisutna u oba slučaja. Kod IM\_ZnAl\_3Ti\_B uzorka prisutni su slabi difrakcioni maksimumi koji ukazuju na prisustvo faze cink titanata  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , kubne kristalne rešetke (JCPDS 77-0014) [144, 145] koja će se u kasnijim poglavljima pokazati kao veoma značajna faza pri analizi rezultata

ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti ovih sistema. Širok pik (šum) na  $\sim 10^\circ$  uočen kod IM\_ZnAl\_3Ti\_B ukazuje najverovatnije na prisustvo rentgenoamorfne LDH faze preostale nakon kalcinacije ili nastaje usled efekta pamćenja nakon kontakta sa vodenim rastvorom. Difrakcioni maksimumi za uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_V sintetisan u neutralnoj sredini pokazuju, sem kristalične ZnO faze, i refleksije tipične za LDH fazu (JCPDS/ 77-0014) koje potvrđuju da usled impregnacije u neutralnoj sredini dolazi do delimične regeneracije slojevite strukture usled efekta pamćenja ZnAl mešovith oksida. Prisustvo cink titanata  $Zn_2TiO_4$  nije detektovano.



**Slika 48** XRD refleksije IM\_ZnAl\_3Ti\_V impregnisanog u neutralnoj sredini i IM\_ZnAl\_3Ti\_B impregnisanog u baznoj sredini

Nakon kalcinacije, XRD difraktogrami kod oba uzoraka ne pokazuju veliku promenu u položaju i relativnom intenzitetu difrakcionih maksimuma, slika 49. Kod K\_ZnAl\_3Ti\_B, kao i pre kalcinacije, detektovane su refleksije ZnO i  $Zn_2TiO_4$  faza, dok anatas  $TiO_2$  faza nije detektovana nakon termičkog tretmana. Međutim, u diskusiji o prisustvu i prirodi  $TiO_2$  faza u ovim sistemima, treba biti oprezan pri bilo kom zaključku, jer su  $TiO_2$  udeli u impregnisanim uzorcima mali i stoga XRD analiza za identifikaciju strukture ove faze nije najpouzdanija.

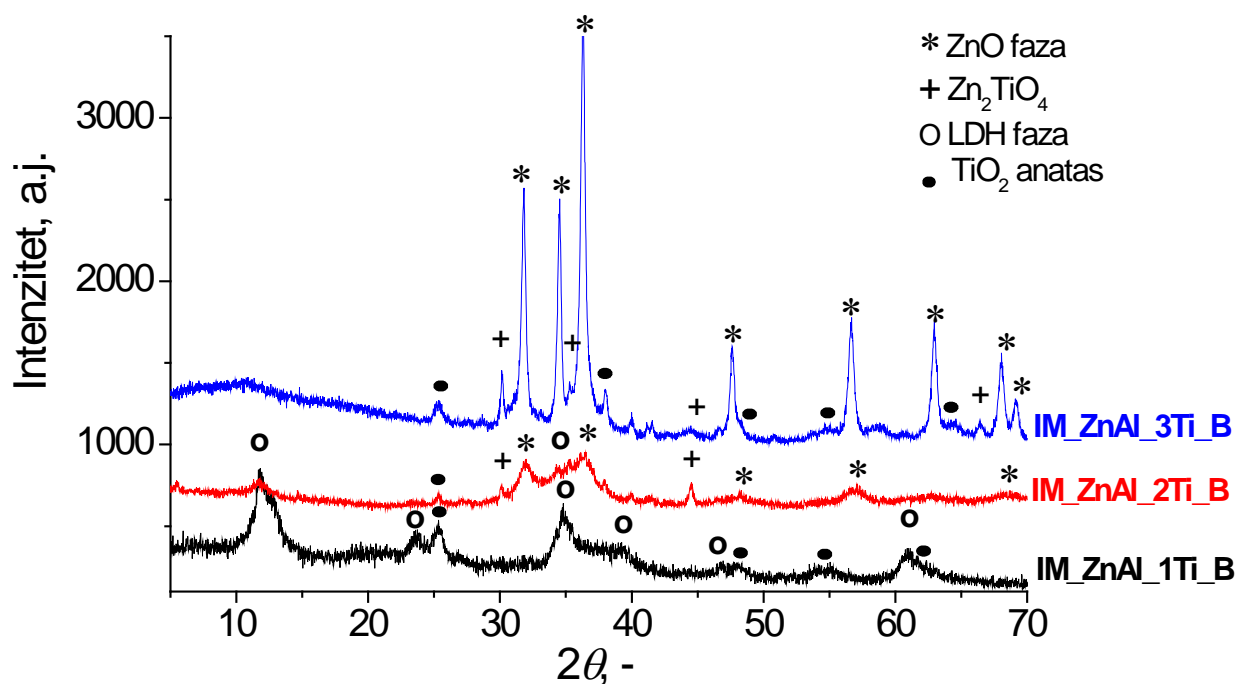


**Slika 49** XRD refleksije kalcinisanog K\_ZnAl\_3Ti\_V impregnisanog u neutralnoj sredini i kalcinisanog K\_ZnAl\_3Ti\_B impregnisanog u baznoj sredini

Nakon kalcinacije uzorka impregnisanog u neutralnoj sredini, K\_ZnAl\_3Ti\_V, uočava se ZnO faza kao najdominantnija (JCPDS kartica 80-0075), a takođe su detektovane refleksije veoma malih intenziteta koje ukazuju na prisustvo ZnAl LDH faze (JCPDS/ 77-0014) i kristalne TiO<sub>2</sub> anatas faze (JCPDS/ 84-1286). Kada se uporede XRD spektri ovih uzoraka pre i posle kalcinacije može se uočiti intenzivnije refleksije ZnO kristalne faze nakon kalcinacije koje se može objasniti prisustvom manjih kristalita kod kalciniranih uzoraka (prosečne veličine kristalita za uzorke IM\_ZnAl\_3Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_V iznose 29,67 nm i 19,24 nm, dok za kalcinirani uzorci K\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_V iznose 26,19 nm i 18,64 nm) [146].

Pošto se uzorak impregnisan u baznoj sredini pokazao kao mnogo efikasniji (fotokatalitička aktivnost i antimikrobno dejstvo diskutovano u poglavljima 4.9 i 4.16) dalja istraživanja su vođena u pravcu ispitivanja uticaja udela aktivne TiO<sub>2</sub> faze na efikasnost fotokatalizatora. Iz pomenutih razloga, impregnacija u baznoj sredini je urađena sa manjim udelima TiO<sub>2</sub> faze (1 mas.% i 2 mas.%) kako bi se ispitivao uticaj TiO<sub>2</sub> udela na fotokatalitičku aktivnost.

XRD difraktogrami impregniranih uzoraka u baznoj sredini sa različitim udelima TiO<sub>2</sub> su prikazani na slici 50. Evidentna je razlika u položajima i intenzitetima difrakcionih maksimuma, koja ukazuje na razlike u faznom sastavu, u zastupljenosti i kristaliničnosti prisutnih faza u zavisnosti od udela titana u sistemu. Primećuje se da je uzorak sa najvećim udelom TiO<sub>2</sub> ima i najveću kristaliničnost u odnosu na ostala dva uzorka, koja ne pokazuju veliku kristaliničnost. Rentgenogram IM\_ZnAl\_1Ti\_B, otkriva da se nakon impregnacije ZnAl LDH faza (JCPDS 38-0486) pojavljuje kao dominantna faza u ovom uzorku, dok ostale refleksije slabog intenziteta ukazuju na moguće prisustvo TiO<sub>2</sub> anatas kristalne faze (JCPDS 84-1286).

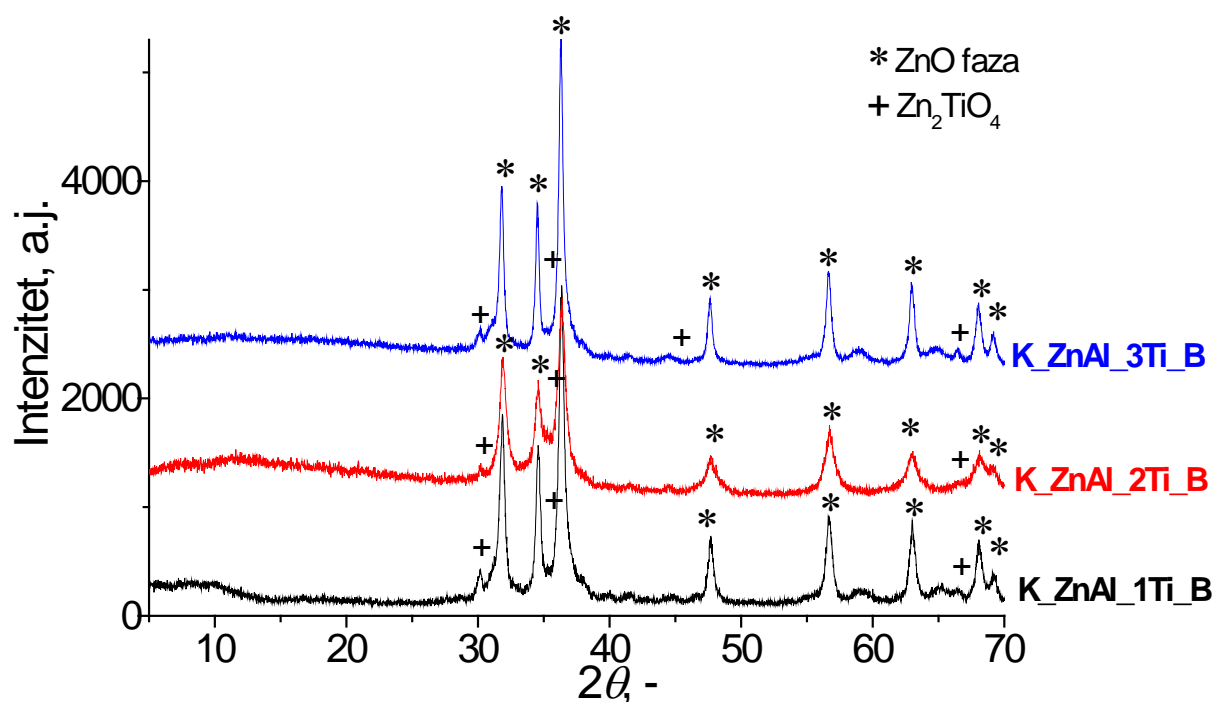


**Slika 50** XRD refleksije IM\_ZnAl\_1Ti\_B, IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B uzoraka impregnisanih u u baznoj sredini

Može se zaključiti da kod ovog uzorka prilikom impregnacije u baznoj sredini, usled efekta pamćenja, kalcinisan mešoviti oksid K\_ZnAl vraća slojevitou LDH strukturu pri čemu se TiO<sub>2</sub> faza disperguje u slojevima. U difraktogramu impregnisanog IM\_ZnAl\_2Ti uzorka detektovani su difrakcioni maksimumi malih intenziteta koji ukazuju na prisustvo ZnAl LDH faze (JCPDS 38-0486) i kristalne TiO<sub>2</sub> anatas faze (JCPDS 84-1286). Kod ovog uzorka dominira ZnO faza (JCPDS 80-0075) koja potiče od nestehiometrijskih mešovitih oksida detektovanih u ZnAl\_LDH uzorku. Kao i kod ranije analiziranog IM\_ZnAl\_3Ti\_B uzorka, i u ovom sistemu uočeno je prisustvo kubnog cink titanata, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel faze (JCPDS 77-0014), [144, 145].

Prethodni rezultati XRD analize impregnisanih uzoraka u baznoj sredini pokazuju da udeo TiO<sub>2</sub> faze pri impregnaciji utiče na kristaliničnost uzorka i na formiranje ZnO i Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faza značajnih u fotokatalitičkim reakcijama. XRD analiza nije potvrdila prisustvo ovih faza u uzorku sa najmanjom količinom unetog TiO<sub>2</sub>, najverovatnije zbog nedovoljne TiO<sub>2</sub> količine potrebne za formiranje Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faze koja prati dalje nastajanje ZnO faze prouzrokujući povratak slojevite LDH strukture usled efekta pamćenja ZnAl mešoviih oksida. Može se zaključiti da prisustvo TiO<sub>2</sub> tokom impregnacije u količinama većim od 1 % inhibira efekat pamćenja kalcinisanog aktivnog nosača usled formiranja stabilnih ZnO i Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faza. Povećanje udela TiO<sub>2</sub> prilikom impregnacije pozitivno utiče na kristaliničnost i stabilnost nastalih ZnO i Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faza.

Nakon kalcinacije, slika 50, kod sva tri uzorka se detektuju intenzivnije i oštrije refleksije i samo dve faze (ZnO i Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) koje su dominantne i kristalinične. Kod K\_ZnAl\_1Ti\_B XRD refleksije karakteristične za slojevitou strukturu LDH nestaju što ukazuje na kolaps slojevite strukture i pojavu difrakcionih maksimuma ZnO faze visokog intenziteta. Pored dominantne ZnO faze, uočavaju se pikovi malog intenziteta koji se mogu pripisati prisustvu male količine spinelne faze Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (JCPDS 77-0014) [144, 145]. Kod ovog uzorka nije detektovano prisustvo kristalnih faza TiO<sub>2</sub>, najverovatnije zbog vezivanja prisutnog titana u formiranu spinelnu strukturu Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.

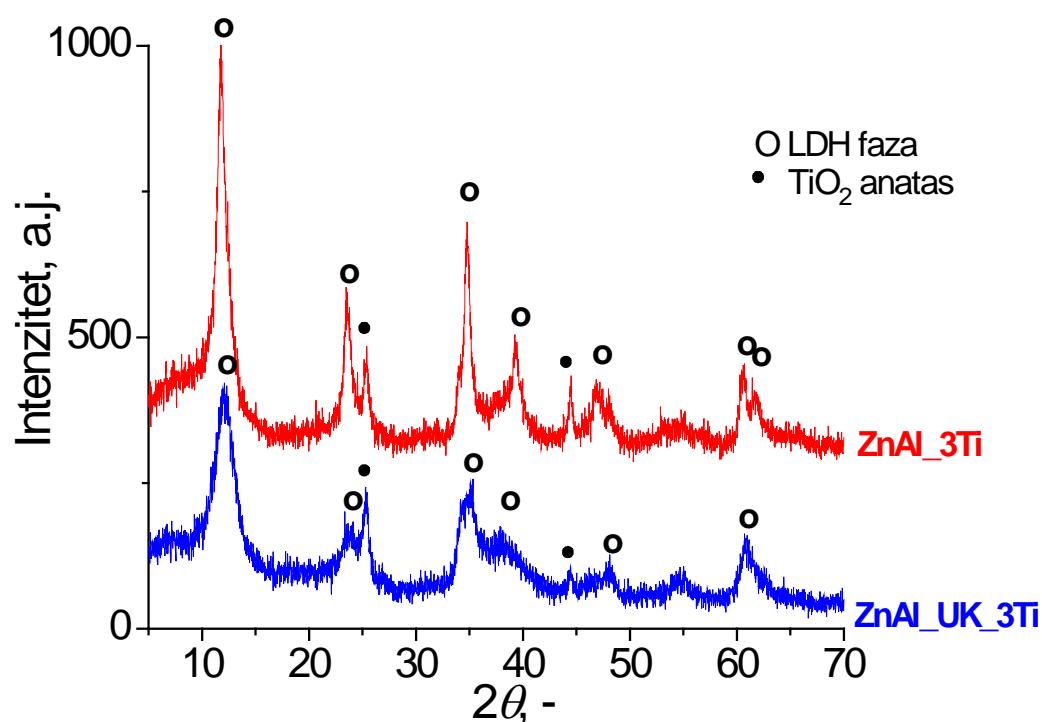


**Slika 51** XRD refleksije kalciniranih K\_ZnAl\_1Ti\_B, K\_ZnAl\_2Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B uzoraka impregniranih u baznoj sredini

XRD refleksije kalciniranog K\_ZnAl\_2Ti\_B uzorka su vrlo slične refleksijama uzorka K\_ZnAl\_1Ti\_B. Kod oba uzorka detektuju se refleksije visokog intenziteta koje pripadaju prisutnoj fazi ZnO i refleksije malih intenziteta koje su pripisane prisustvu faze kubnog spinela Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faze (JCPDS 77-0014) [144, 145]. Veoma širok pik (šum) kod oba kalcinirana uzorka, koji je vidljiv na ~ 10°, se može pripisati rentgenoamorfnoj LDH fazi preostaloj nakon kalcinacije.

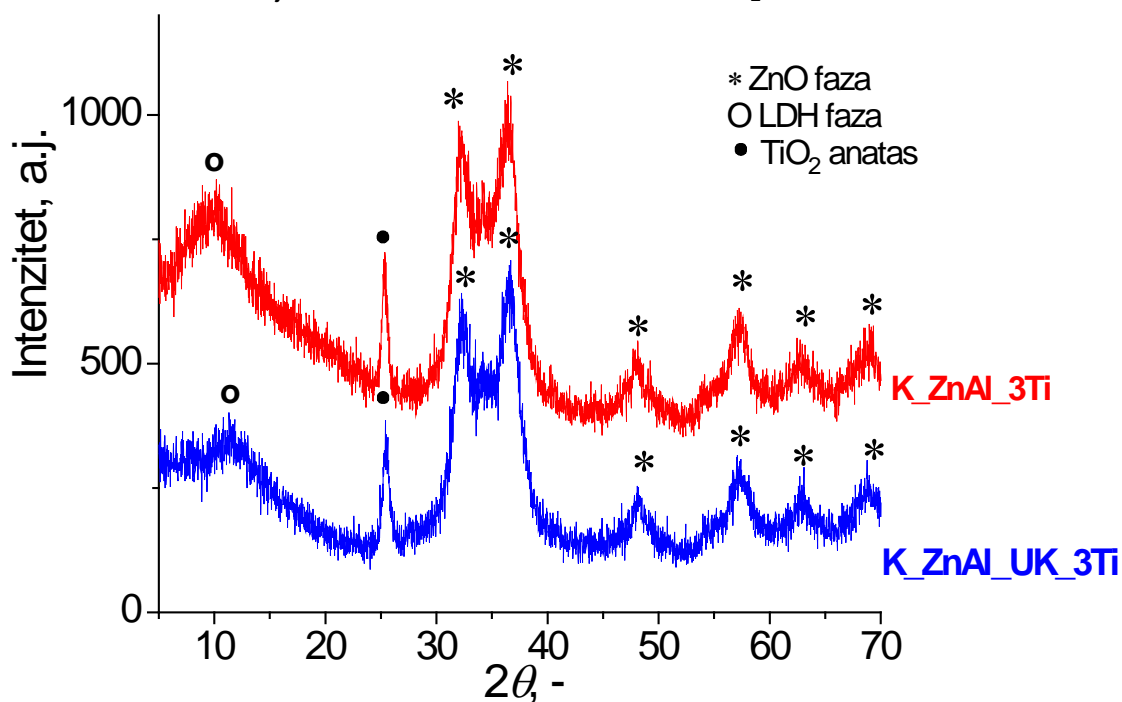
#### 4.1.3 XRD analiza Ti-Zn-Al uzoraka sintetisanih koprecipitacijom

Uzorci ZnAl\_UK\_3Ti i ZnAl\_3Ti imaju slične rentgenogramе, slika 52, sa dominantnom fazom detektovanom kao ZnAl LDH faza (JCPDS 38-0486) koja kristališe u romboedarskoj 3D simetriji, i pratećom TiO<sub>2</sub> anatas kristalne faza (JCPDS 84-1286). Poređenjem ovih uzoraka uočava se nešto veći udeo kristalnih faze kod uzorka ZnAl\_3Ti, što ukazuje na veću kristaliničnost ovog uzorka.



**Slika 52** XRD refleksije ZnAl\_UK\_3Ti i ZnAl\_UK\_3Ti uzoraka sintetisani metodama zajedničke i zapreminske koprecipitacije

XRD analiza uzoraka sa najvišim udelom titana u sistemu nakon kalcinacije, slika 53, K\_ZnAl\_UK\_3Ti i K\_ZnAl\_3Ti ukazuju na kolaps slojevite strukture i formiranje ZnO oksidne faze. Kod ovih uzoraka je takođe detektovana i kristalna TiO<sub>2</sub> anatase faza.



**Slika 53** XRD refleksije kalciniranih K\_ZnAl\_UK\_3Ti i K\_ZnAl\_3Ti uzoraka sintetisanih metodama zajedničke i zapreminske koprecipitacije

#### 4.1.4 Strukturni parametri ispitivanih uzoraka

XRD analizom dobijene su vrednosti intenziteta karakterističnih refleksija i uglova  $2\theta$  za refleksije, kao i vrednosti rastojanja  $d$  između kristalnih ravni definisanih *Miller*-ovim indeksima  $hkl$  za sve uzorke. Na osnovu dobijenih podataka izračunate su vrednosti strukturnih parametara jedinične ćelije dominantne faze kod svih sintetisanih uzoraka. Veličina kristalita pripremljenih uzoraka je računata preko *Scherrer*-ove formule:

$$d_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (38)$$

gde je  $K$  faktor oblika (0,94),  $\lambda$  talasna dužina X-zraka (0,1541 nm),  $\beta$  širina pika na poluvisini maksimuma pika u radijanima (FWHM – *eng.* full width half maximum) i  $\theta$  *Bragg*-ov ugao.

##### 4.1.4.1. Strukturni parametri sušenog i kalcinisanog TiO<sub>2</sub>

Strukturni parametri kristalne ćelije i srednja veličina kristalita za sušen i kalcinisan TiO<sub>2</sub> su prikazani u tabeli 10. Izračunate vrednosti ( $a$ ,  $c$ ) pokazuju da se kod sušenog TiO<sub>2</sub> pojavljuje samo anatas faza sa tetragonalnom strukturom kristalne rešetke, a veličina kristalita ovog uzorka iznosi 13,28 nm. Pomenuti podaci su u skladu sa literaturnim navodima o strukturnim parametrima anatas faze [93, 147]. Nakon kalcinacije veličina kristalita za anatas fazu se povećava (28,8 nm) i pojavljuje se, prema strukturnim parametrima kristalne ćelije, rutil faza sa veličinom kristalita 110,17 nm. Prema literaturnim navodima, sa povišenjem temperature veličina kristalita anatasa se povećava do kritične veličine nukleusa, posle koje dolazi do početka nukleacije rutila, što dovodi do raskidanja Ti-O veza u rešetki anatasa i uspostavljanja koordinacije karakteristične za rutil fazu [147].

**Tabela 10** Strukturni parametri, srednja veličina kristalita i struktura kristalne rešetke sušenog i kalcinisanog TiO<sub>2</sub>

uzorak		$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$	$d_p$	struktura ćelije
TiO <sub>2</sub>		$a = 3,777$	$c = 9,468$	2,507	13,28 nm	tetragonalna
K_TiO <sub>2</sub>	anatas	$a = 3,781$	$c = 9,509$	2,515	28,8 nm	tetragonalna
	rutil	$a = 4,589$	$c = 2,956$	0,644	110,17 nm	tetragonalna

##### 4.1.4.2. Uticaj metode sinteze na strukturne parametre sušenih fotokatalizatora

Strukturni parametri kristalne ćelije su računati za dominantnu fazu detektovane XRD analizom, što u slučaju sušenih uzoraka može biti ili ZnAl-LDH ili ZnO faza u zavisnosti od sintetisanog uzorka. Prema tome, strukturni parametri uzoraka ZnAl-LDH, ZnAl\_3Ti i ZnAl\_UK\_3Ti su računati preko dominantne ZnAl-LDH faze, dok su za ostale uzorke oni određeni (IM\_ZnAl\_3Ti\_V, IM\_ZnAl\_3Ti\_B, IM\_ZnAl\_2Ti\_B) preko ZnO faze.

Vrednosti katjon-katjon rastojanja ( $a$ ), kao i dimenzije visine elementarne ćelije ( $c$ ) su određivane na osnovu vrednosti intenziteta i uglova  $2\theta$  za refleksije, vrednosti rastojanja  $d$  između kristalnih ravni definisanih *Miller*-ovim indeksima  $hkl$ . Prema literaturnim navodima za izračunavanje katjon-katjon rastojanja ZnAl-LDH faze,  $a$ , se koriste refleksije (110) i (113), dok se dimenzije visine elementarne ćelije,  $c$ , dobijaju preko bazalne (003) ili (006) refleksije koje odgovaraju pakovanju slojeva [82, 148]:

$$a = 2 \cdot d_{110} \quad (39)$$

$$c = 3 \cdot d_{003} = 6 \cdot d_{006} \quad (40)$$

U tabeli 11 su prikazane izračunate vrednosti strukturnih parametara, vrednosti detektovanih refleksija, srednja veličina kristalita, kao i struktura kristalne rešetke. Vrednosti bazalnog rastojanje ( $d_{003}$ ) kod sva tri uzorka ukazuju na romboedarsku strukturu kristalne rešetke, koja se javlja kod LDH sintetisanih upotrebom nitratnih prekursora [38]. Prema literaturi, sa porastom sadržaja M(III) jona dolazi do smanjenja katjon-katjon rastojanja i

povećanog obima inkorporacije M(III) jona. Vrednost  $a$  je u direktnoj vezi sa količinom M(III) jona ugrađenih u matricu LDH i opada sa porastom količine inkorporiranih M(III) jona [31].

**Tabela 11** Vrednosti strukturnih parametara, detektovanih refleksija, srednja veličina kristalita, i strukturu kristalne ćelije sintetisanih uzoraka sa dominantnom ZnAl-LDH fazom

Strukturni parametri	ZnAl_LDH	ZnAl_3Ti	ZnAl_UK_3Ti
$d_{003}$ (nm)	0,749	0,749	0,740
$d_{006}$ (nm)	0,377	0,376	0,373
$d_{110}$ (nm)	0,153	0,153	0,153
$a$ (nm)	0,306	0,305	0,305
$c$ (nm)	2,247	2,247	2,22
$d_p$ (nm)	16,9	10,8	4,3
<b>003/006</b>	2,849	2,743	2,265
<b>Struktura kristalne ćelije</b>	romboedarska	romboedarska	romboedarska

Uzorci sintetisani zajedničkom i zapreminskom koprecipitacijom imaju manje vrednosti katjon-katjon rastojanja od ZnAl\_LDH što ukazuje na bolju inkorporaciju  $Al^{3+}$  u LDH matricu. Kod ovih uzoraka zapaža se da se odnos intenziteta visine pikova 003/006 smanjuje nakon uvođenja  $TiO_2$  pri zajedničkoj i zapreminskoj koprecipitaciji, što ukazuje na gubitak  $H_2O$  u međusloju i na redukciju međuslojne elektronske gustine [148]. Srednja veličina kristalita se smanjuje u odnosu na ZnAl\_LDH pri zajedničkoj i zapreminskoj koprecipitaciji i dolazi do širenja difrakcionih maksimuma. Oštri i uski pikovi ukazuju na poboljšanu kristalizaciju i rast kristalita, dok širenje pikova ukazuje na smanjenu kristalizaciju i usporen rast kristalita koji se ogledaju u manjim vrednostima srednje veličine kristalita [149]. Interesantno je da uzorak sa najmanjim udelom  $TiO_2$  impregnisan u baznoj sredini (IM\_ZnAl\_1Ti\_B) ima dominantnu ZnAl-LDH fazu detektovanu XRD analizom, iako je nosač bio kalcinisan K\_ZnAl pre impregnacije. Zaključuje se da je kod ovog uzorka došlo do efekta pamćenja, to jest do vraćanja strukture mešovitog oksida u originalnu strukturu slojevitog hidroksida tokom procesa impregnacije i kontakta kalcinisanog nosača sa baznim rastvorom, koja je dovela do formiranja kristalita malih dimenzija (veličina kristalita 5,6 nm). Ovaj uzorak ima veoma široke pikove koji ukazuju na mali stepen kristalizacije, ali tačniji proračun je otežan i nepouzdan.

Strukturni parametri ( $a$ ,  $c$ ) uzoraka sa dominantnom ZnO fazom se mogu izračunati korišćenjem vrednosti intenziteta refleksija i uglova  $2\theta$  za refleksije, kao i vrednosti rastojanja  $d$  između kristalnih ravni definisanih Miller-ovim indeksima  $hkl$ . Prema literaturnim navodima [81, 148], za izračunavanje strukturnih parametara ZnO faze koriste se sledeće relacije:

$$a = 2 \cdot 3^{-0,5} d_{110} \quad (41)$$

$$c = 2 \cdot d_{002} \quad (42)$$

Izračunate vrednosti strukturnih parametara, vrednosti detektovanih refleksija i srednje vrednosti veličine kristalita su prikazane u tabeli 12. Na osnovu strukturnih parametara ( $a$ ,  $c$ ) i difrakcionih pikova ustanovljeno je da svi uzorci imaju heksagonalnu (*wurtzite*) kristalnu strukturu ZnO [38, 81, 148]. Odnos parametara rešetke ( $c/a$ ) ima vrednost 1,60 što odgovara gusto pakovanoj heksagonalnoj strukturi sa prisustvom naprezanja kristalne rešetke kod svih uzoraka [148]. Srednja veličina kristalita je najveća (29,67 nm) kod uzorka sa najvećim udelom  $TiO_2$  impregnisanog u baznoj sredini, dok sa smanjenjem udela  $TiO_2$  dolazi do pada srednje veličine kristalita i do smanjenja njihovog rasta. Kao i kod uzorka IM\_ZnAl\_1Ti\_B i kod IM\_ZnAl\_2Ti\_B uočene su refleksije slabog intenziteta LDH faze što ukazuje na pojavu blagog efekta pamćenja i vraćanja slojevite strukture, što doprinosi usporenoj kristalizaciji faze ZnO. Uzimajući u obzir da je razlika u sintezi kod pomenitih uzoraka samo u udelima  $TiO_2$ , može se zaključiti da su manje količine

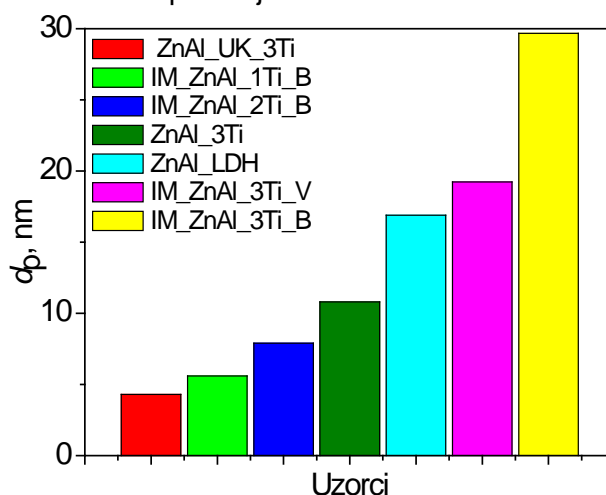


TiO<sub>2</sub> nedovoljne da bi sprečile efekat pamćenja, dok je udeo 3 mas% TiO<sub>2</sub> sprečio efekat pamćenja formirajući stabilnu Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> fazu. Impregnisan uzorak u neutralnoj sredini ima manju kristaliničnost od uzorka impregnisanog sa istim udelom TiO<sub>2</sub> u baznoj sredini što takođe potvrđuju i XRD refleksije koje su šire u odnosu na uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B.

**Tabela 12** Vrednosti strukturnih parametara, detektovanih refleksija, srednja veličina kristalita, i strukturu kristalne ćelije sintetisanih uzoraka sa dominantnom ZnO fazom

Strukturni parametri	IM_ZnAl_3Ti_B	IM_ZnAl_3Ti_V	IM_ZnAl_2Ti_B
$d_{100}$ (nm)	0,282	0,282	0,281
$d_{002}$ (nm)	0,259	0,259	0,255
$a$ (nm)	0,325	0,326	0,324
$c$ (nm)	0,519	0,519	0,509
$c/a$	1,60	1,60	1,60
$d_p$ (nm)	29,67	19,24	7,9
Struktura kristalne ćelije	heksagonalna	heksagonalna	heksagonalna

Poređenjem srednjih veličina kristalita svih sintetisanih uzoraka, slika 54, može se zaključiti da najbolju kristalizaciju i povećan rast kristalita ima uzorak impregnisan u baznoj sredini sa najvećim udelom TiO<sub>2</sub> kog karakteriše heksagonalna struktura kristalne ZnO rešetke i ZnO faza kao dominantna pri ovoj sintezi.



**Slika 54** Srednja veličina kristalita uzoraka sintetisanih različitim metodama sinteze

#### 4.1.4.3. Uticaj kalcinacije na strukturne parametre fotokatalizatora

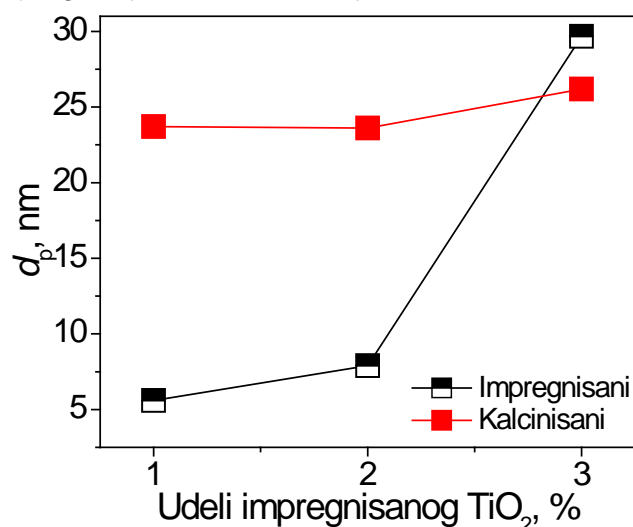
Nakon kalcinacije, kod svih uzoraka je kao dominantna faza detektovana ZnO faza. Na osnovu difrakcionih pikova, izračunati su strukturni parametri ZnO faze, tabela 13. Strukturni parametri ( $a$ ,  $c$ ) ukazuju na heksagonalnu (*wurtzite*) kristalnu strukturu ZnO kod svih uzoraka. Vrednosti odnosa parametara rešetke ( $c/a$ ) su u intervalu (1,60 - 1,64) što odgovara gustom pakovanju heksagonalne strukture sa prisustvom naprežanja kristalne rešetke. Nakon kalcinacije, dolazi do povećanog stepena kristalizacije kod svih impregnisanih uzoraka, gde su izuzetak kalcinirani uzorci K\_ZnAl\_3Ti\_V i K\_ZnAl\_3Ti\_B koji pokazuju neznan pad u srednjoj veličini kristalita. Kalcinisan mešoviti oksid (K\_ZnAl) i kalcinirani uzorci sintetisani zapreminskom i zajedničkom koprecipitacijom imaju široke XRD pikove koji ukazuju na mali stepen kristalizacije, što otežava proračun i čini ga nepouzdanim.

**Tabela 13** Vrednosti strukturnih parametara, detektovanih refleksija, srednja veličina kristalita, i strukturu kristalne ćelije kalciniranih uzoraka sa dominantnom ZnO fazom

Uzorak	$d_{100}$ (nm)	$d_{002}$ (nm)	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$c/a$	$d_p$ (nm)	Struktura ćelije
K_ZnAl	0,279	0,263	0,323	0,525	1,62	-*	heksagonalna
K_ZnAl_3Ti	0,278	0,262	0,321	0,525	1,64	-*	heksagonalna
K_ZnAl_UK_3Ti	0,278	0,262	0,321	0,525	1,64	-*	heksagonalna
K_ZnAl_3Ti_V	0,282	0,259	0,326	0,519	1,60	18,67	heksagonalna
K_ZnAl_3Ti_B	0,281	0,259	0,325	0,519	1,60	26,19	heksagonalna
K_ZnAl_2Ti_B	0,281	0,259	0,324	0,519	1,60	23,6	heksagonalna
K_ZnAl_1Ti_B	0,281	0,259	0,324	0,519	1,60	23,7	heksagonalna

\*zbog lošeg kristaliniteta određivanje stepena kristaličnosti je otežano i nepouzdan

Slika 55 prikazuje uticaj udela  $TiO_2$  i termičkog tretmana na veličinu kristalita kod uzoraka sintetisanih impregnacijom  $TiO_2$  u baznoj sredini.



**Slika 55** Zavisnost veličine kristalita od udela  $TiO_2$  i termičkog tretmana uzoraka sintetisanih impregnacijom u baznoj sredini

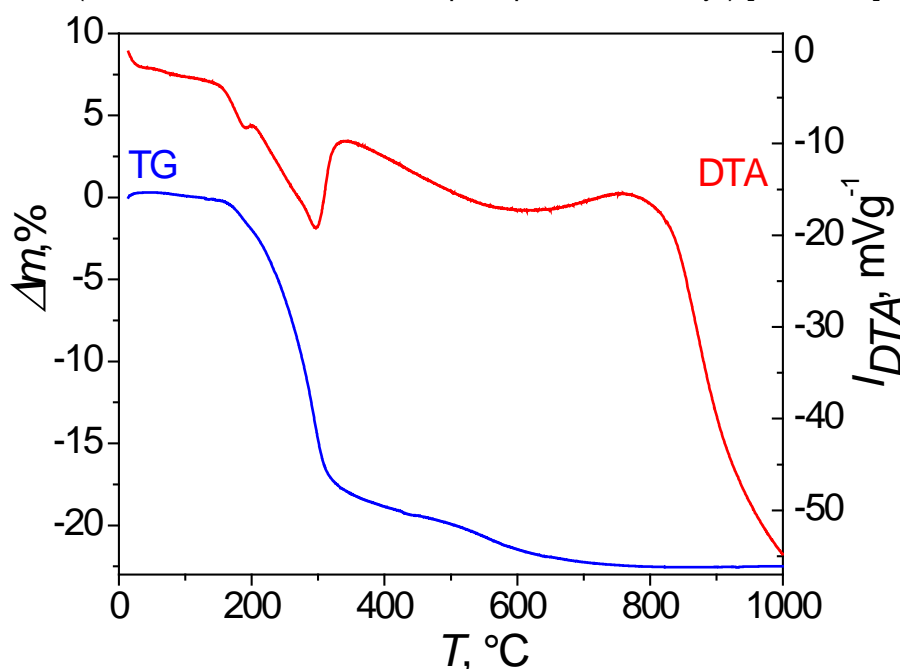
Nakon kalcinacije, veličina kristalita kod uzoraka sa 1 i 2 mas % impregnisanog  $TiO_2$  se drastično povećava i dolazi do povećanja stepena kristalizacije. Ova zapažanja su u skladu sa literaturnim navodima koji govore da nakon kalcinacije u sistemima gde je dominantna ZnO faza na višim temperaturama ( $500^\circ C - 600^\circ C$ ) dolazi do povećanog stepena kristalizacije ZnO faze, kao i dodatne detektovane oksidne faze [81].

## 4.2 TG-DTA ANALIZA

Svi sintetisani uzorci ispitani su simultanom termijskom analizom (TG-DTA) kako bi se utvrdilo do kojih transformacija dolazi tokom procesa kalcinacije.

### 4.2.1 TG-DTA analiza aktivnog nosača i aktivne komponente

Na slici 56 su prikazane TG-DTA krive za ZnAl\_LDH uzorak gde su uočena dva endotermna prelaza koja su praćena odgovarajućom gubitkom mase. Ovakvo ponašanje je, u skladu sa literaturnim navodima, karakteristično za slojevite hidrokside [31, 49]. Tabela 14 prikazuje rezultate TG-DTA analize svih uzoraka, temperature endotermnih prelaza, kao i odgovarajuće promene mase (stupnjevi u odnosu na prelaze i ukupni gubitak mase). Kod ZnAl\_LDH prvi gubitak mase ( $\Delta m_1$ ) je uočen na nižim temperaturama u intervalu od 129 - 350°C koji je praćen dupliranim pikom prvog endotermnog prelaza i potiče od gubitka fisorbovane i međuslojne vode [150]. Drugi gubitak mase je detektovan na višim temperaturama u intervalu od 430 - 750°C koji je praćen širokim endotermnim prelazom. Ovaj prelaz nastaje usled oslobođenih hidroksilnih grupa (proces dehidroksilacije) iz slojeva sličnih brusitu i oslobađanja ugljendioksida, CO<sub>2</sub>, nastalog od karbonatnih anjona, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, iz međuslojeva (proces dekarboksilacije) što dovodi do kolapsa slojevite strukture i prelaska LDH u ZnO fazu (detektovano XRD analizom pre i posle kalcinacije) [151, 152].

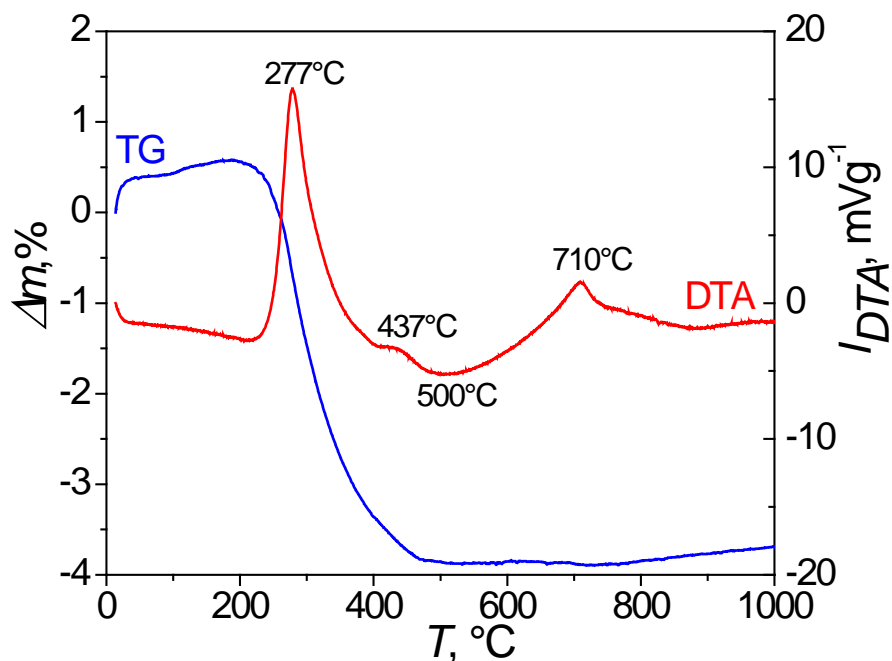


Slika 56 TG-DTA krive uzorka ZnAl\_LDH

Na temperaturama višim od 825°C zapažen je još jedan širok endotermni prelaz koji nije praćen gubitkom mase i objašnjava se formiranjem ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinela [153].

Termijska analiza TiO<sub>2</sub> praha je prikazana na slici 57. Analiza rezultata termijske analize ovih uzoraka data su u tabeli 14 i ukazuje da sa termičkim tretmanom TiO<sub>2</sub> praha dolazi do veoma malog gubitka ukupne mase. Prvi egzoterman prelaz je detektovan na temperaturi od 277°C i praćen je relativno najvećim gubitkom mase. Ovaj prelaz nastaje usled oksidacije i razgradnje zaostalih organskih nečistoća, korišćenih za dobijanje suspenzije TiO<sub>2</sub> iz matične suspenzije iz koje je izdvojen TiO<sub>2</sub> [154, 155]. Drugi blagi egzoterman prelaz je uočen na temperaturi od 437°C što se, prema literaturnim navodima, objašnjava kao prelaz preostale amorfne TiO<sub>2</sub> faze u kristalnu fazu [154, 156]. Kristalizacija preostale amorfne TiO<sub>2</sub> faze se može potvrditi i XRD analizom koja nakon kalcinacije

pokazuje simetričnije i oštrije refleksije karakteristične za anatas fazu, što ukazuje na bolju kristaliničnost.



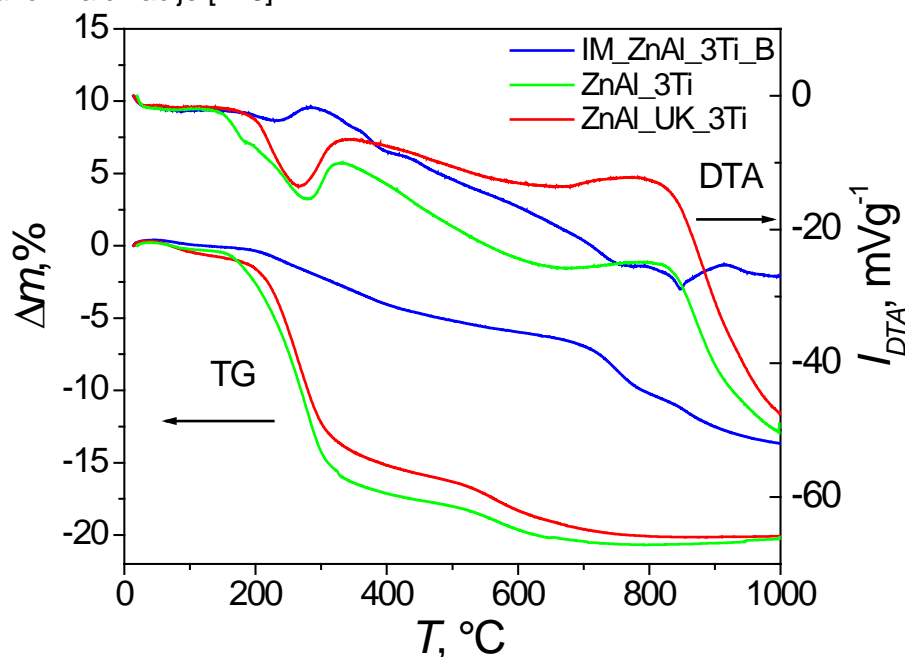
Slika 57 TG-DTA krive uzorka TiO<sub>2</sub>

Odmah nakon egzoternog prelaza pojavljuje se blag endotermni prelaz (500°C) bez detektovanog gubitka mase što ukazuje na faznu transformaciju iz anatas faze u rutil fazu [154, 155], koja je takođe potvrđena XRD analizom ovog uzorka nakon kalcinacije.

#### 4.2.2 TG-DTA analiza uzoraka sintetisanih različitim metodama

Rezultati termijske analize uzoraka sintetisanih različitim metodama su prikazani na slici 58 i tabeli 14. Ove krive pokazuju da dolazi do različitih konsekvativnih i/ili simultanih procesa tokom termičkog tretmana koji zavise od metode sinteze. Uzorci ZnAl\_3Ti i ZnAl\_UK\_3Ti pokazuju slično termijsko ponašanje koje je karakteristično za termičku razgradnju slojevitih hidroksida [153]. Na nižim temperaturama uočen je endotermni prelaz kod oba uzorka praćen velikim gubitkom mase koja potiče od fizisorbovane i međuslojne vode. Manji gubitak mase je zapažen na višim temperaturama sa malim i širokim endotermnim prelazom koji nastaje usled dehidroksilacije i dekarboksilacije. Na temperaturama višim od 800°C primećen je endoterman efekat bez gubitka mase koji se objašnjava formiranjem ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel faze [153]. Ovako termijsko ponašanje ova dva uzorka je i očekivano jer je XRD analizom detektovana LDH faza, kao dominantna faza, kod koje usled termičkog tretmana dolazi do razgradnje i formiranja mešoviti oksida.

XRD difraktogram IM\_ZnAl\_3Ti\_B pokazuje prisustvo različitih faza, pa se i očekivalo da će termijsko ponašanje ovog uzorka biti drugačije u odnosu na prethodno pomenuta dva uzorka. Intenziteti endotermnih prelaza su veoma niski, kao i vrednosti gubitka mase. Ovo potiče od termijske pred-istorije ovog uzorka (ZnAl\_LDH uzorak je pre impregnacije kalcinisan pri čemu je došlo do razgradnje slojevite strukture) [146]. Uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B, tabela 14, ima oko 10 puta manji gubitak mase u poređenju sa preostala dva uzorka pri prvom endotermnom prelazu, koji je dalje praćen sa dva manja termička efekta: jednim endotermnim i drugim egzotermnim efektom. Razlika u termičkom ponašanju uslovljene su različitim metodama sinteze jer se TiO<sub>2</sub> bazna impregnacija izvodila na već termički tretiranim ZnAl\_LDH, pri čemu su procesi dehidroksilacije i dekarboksilacije LDH već završeni nakon kalcinacije [146].



**Slika 58** TG-DTA krive uzoraka sintetisanih različitim metodama: IM\_ZnAl\_3Ti\_B, ZnAl\_3Ti i ZnAl\_UK\_3Ti

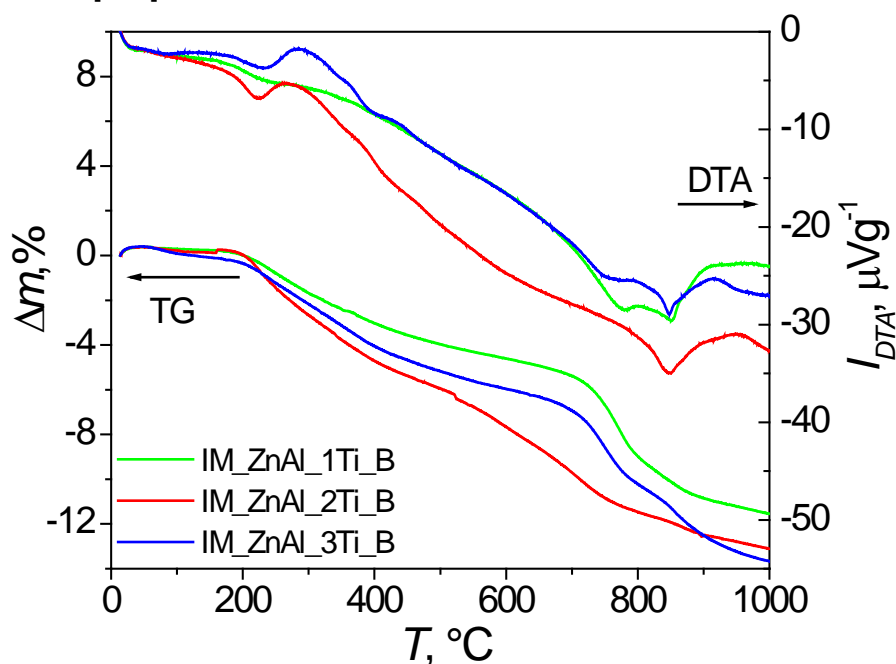
Kod impregnisanog uzorka su u temperaturnom intervalu od 700 do 900°C zapažena dva prelaza, jedan mali gubitak mase praćen blagim endotermnim efektom i drugi mali gubitak mase praćen oštrim endotermnim pikom. Ovi konsekvativni prelazi se mogu pripisati strukturnim promenama u nestehiometrijskim mešovitim oksidima i redistribucijom TiO<sub>2</sub> između oksida i spinelne faze. Mali ukupan gubitak mase kod ovog uzorka je u skladu sa rezultatima teksturalne analize (rezultati dati u poglavlju 4.3) gde je zapažen veliki pad specifične površine nakon kalcinacije, jer se manje mezopore i specifična površina razvijaju tokom procesa termičke razgradnje. [146].

**Tabela 14** Rezultati TG-DTA analize svih uzoraka, gde je  $T_1$ , temperatura prvog;  $T_2$ , temperatura drugog,  $T_3$ , temperatura trećeg i  $T_4$ , temperatura četvrtog DTA pika;  $\Delta m_1$ , prvi;  $\Delta m_2$  drugi;  $\Delta m_3$  treći,  $\Delta m_4$  četvrti i  $\Delta m_T$ , ukupan gubitak mase

Uzorak	$\Delta m_1, \%$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_2, \%$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_3, \%$	$\Delta m_4, \%$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_T, \%$
ZnAl_LDH	18,3	189; 297	3,6	430- 750	-	-	-	>825	21,9
TiO <sub>2</sub>	3,3	277	0,5	437	-	-	500	700	3,8
ZnAl_3Ti	16	278	5	450- 750	-	-	-	-	21
ZnAl_UK_3Ti	14	266	6	450- 750	-	-	-	-	20
IM_ZnAl_3Ti_B	1,7	235	5	-	3,4	2,8	-	847	13,5
IM_ZnAl_2Ti_B	3,3	223; 267	7,0	300- 680	2,5	-	847	-	12,8
IM_ZnAl_1Ti_B	2,1	232; 320	4,0	300- 700	4,9	-	773; 851	-	11,0

#### 4.2.3 TG-DTA analiza impregnisanih uzoraka u baznoj sredini sa različitim TiO<sub>2</sub> udelima

TG-DTA krive impregnisanih uzoraka u baznoj sredini sa različitim udelima TiO<sub>2</sub> (IM\_ZnAl\_1Ti\_B, IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B), prikazane su na slici 59, a vrednosti gubitka mase tokom termičkog tretmana u tabeli 14. Kao što je već uočeno XRD analizom i termijska analiza je pokazala da kod svih uzoraka dolazi do konsekvativnih i/ili simultanih procesa tokom termičkog tretmana koji zavise od količine impregnisanog TiO<sub>2</sub>. Zapaženo je da TG-DTA krive sva tri uzorka imaju isti trend uz male razlike u ukupnom gubitku mase. Na nižim temperaturama (135 - 330°C), uočena su dva endotermna prelaza niskih intenziteta praćena malim gubitkom mase, koji najverovatnije potiču od dehidratacije i dehidroksilacije LDH faze u uzorcima [150].



**Slika 59** TG-DTA krive impregnisanih uzoraka u baznoj sredini: IM\_ZnAl\_3Ti\_B, IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_1Ti\_B

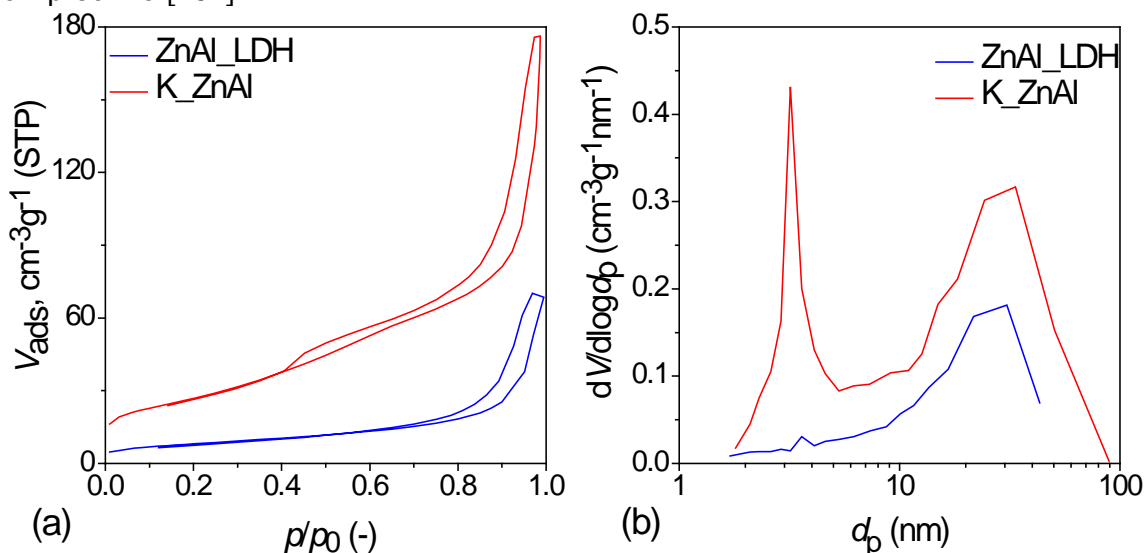
Ovi prelazi su malog intenziteta usled malih količina LDH faze prisutne u impregnisanim uzorcima. Prvi gubitak mase impregnisanih uzoraka je praćen sa dva konsektivna prelaza; jednim endotermnim i drugim egzotermnim, dok je drugi gubitak mase praćen blagim endotermnim efektom. Blagi endotermni prelaz na temperaturi oko 400°C, koji je praćen veoma blagim gubitkom mase, je najuočljiviji kod uzorka IM\_ZnAl\_3Ti\_B. Ovo je najverovatnije posledica faznih transformacija u ZnO okside i Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel faze, kao i reakcije u čvrstoj fazi (nastanak spinela), a mali gubitak mase može da se objasni paralelnom dehidroksilacijom, pošto ni fazne transformacije, ni reakcije u čvrstoj fazi nisu praćene promenom mase. Veći intenzitet pomenutog prelaza kod IM\_ZnAl\_3Ti\_B je posledica formiranja većih količina ovih faza utvrđenih XRD analizom.

Nakon TiO<sub>2</sub> impregnacije, za razliku od uzorka ZnAl\_LDH, dolazi do pojave različitih termičkih prelaza na višim temperaturama u intervalu od 700°C do 920°C. Kod uzorka IM\_ZnAl\_1Ti\_B zapažena su dva endotermna prelaza (773°C, 851°C) praćena malim gubitkom mase, dok je kod uzoraka sa većim udelom TiO<sub>2</sub> (IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B) uočen samo jedan asimetrični endotermni prelaz na temperaturi 847°C. Ovi prelazi nastaju najverovatnije usled strukturnih promena u nestehiometrijskim mešovitim oksidima i usled redistribucije TiO<sub>2</sub> između oksida i spinelne faze (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) detektovanih XRD analizom [150].

## 4.3 TEKSTURALNA ANALIZA

### 4.3.1 Teksturalna analiza aktivnog nosača i aktivne komponente

Rezultati teksturalne analize (adsorpciono-desorpcione izoterme i raspodela mezo i makro pora po prečnicima) sušenog (ZnAl\_LDH) i kalcinisanog (K\_ZnAl) uzorka su prikazani na slici 60. Na osnovu IUPAC klasifikacije oblik izoterme kod sušenog uzorka odgovara tipu IV koji je karakterističan za mezoporozne materijale. Izoterme oba uzorka imaju histerezisne petlje koje odgovaraju tipu H3, tipične za mikro- i mezoporozne materijale sa pločastim agregatima i neuniformnim porama tipa proreza, kao što su gline [157]. Na nižim relativnim pritiscima uočen je plato, karakterističan za formiranje monosloja, koji prati višeslojnu adsorpciju i kondenzaciju u mezoporama. Proces kondenzacije se odvija na relativnim pritiscima većim od 0,8 usled čega dolazi do veoma naglog porasta adsorpcione zapremine. Oblik izoterme ukazuje da uzorak ZnAl\_LDH ima mezoporozni karakter, a pomak procesa kondenzacije ka većim relativnim pritiscima ukazuje na prisustvo mezopora većih prečnika [151].



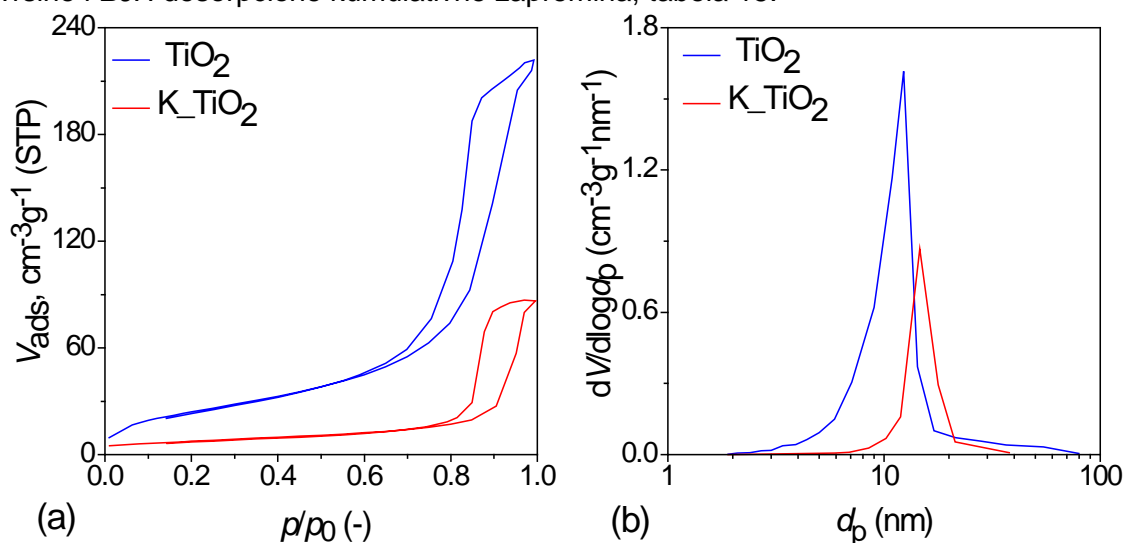
**Slika 60** Teksturalna analiza uzorka ZnAl\_LDH i K\_ZnAl (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

Nakon termičkog tretmana adsorpciona-desorpciona kriva se menja (K\_ZnAl), slika 60(a). Oblik izoterme kod kalcinisanog uzorka još uvek odgovara tipu IV koji je karakterističan za mezoporozne materijale, međutim histerezisna petlja ukazuje na kombinaciju H3 i H4 tipa karakterističnu za uske pore [151] koje se razvijaju nakon termičke razgradnje. Ova pretpostavka je potvrđena analizom raspodele pora po prečnicima (slika 60 (b)) sa koje se vidi da nakon kalcinacije dolazi do značajnog porasta udela manjih, kao i porasta udela većih mezopora. Vrednosti specifične površine i kumulativne zapremine pora date su u tabeli 15. Kod LDH uzorka se uočava porast specifične površine nakon termičkog tretmana usled stvaranja finih pora, jer kalcinacijom dolazi do razvijanja specifične površine usled obrazovanja „ventilacionih“ kanala, kroz koje se uklanjaju isparljive supstance kao što su voda i  $\text{CO}_2$  nastalih razgradnjom LDH [77]. Nakon kalcinacije, dolazi do formiranja nestehiometrijskih mešoviti oksida  $\text{ZnO}$  i  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , detektovani XRD analizom, koji imaju razvijenu specifičnu površinu usled većeg udela manjih mezopora [139, 140]. Kod oba uzorka je, za analizu raspodele pora, korišćena desorpciona grana izoterme i BJH metoda, slika 60 (b) i uočena je bimodalna raspodela pora po prečnicima. Kod sušenog ZnAl\_LDH uzorka zapažen je prvi pik malog intenziteta sa najzastupljenijim prečnikom mezopora od oko ~3,6 nm, dok je drugi pik širok i razvučen sa najzastupljenijim prečnikom mezopora u oblasti od oko ~30 nm. Drugi pik je praćen razvučenim ramenom ka nižim prečnicima u



opsegu ~12-25 nm. Ova mala kumulativna zapremina pora je u skladu sa vrednostima iskazanim u tabeli 15. Nakon kalcinacije (K\_ZnAl) usled kolapsa slojevite strukture dolazi do povećanja vrednosti specifične površine za 3,8 puta zbog čega dolazi do povećanja vrednosti kumulativne zapremine pora koja se udvostručuje. Nakon termičkog tretmana pik malog inteziteta, koji je detektovan kod ZnAl\_LDH uzorka, se razvija u vrlo intenzivan i oštar pik (~3,2 nm) što ukazuje na razvijanje mezopora malih prečnika i objašnjava povećanje specifične površine, kao i *BJH* desorpcione kumulativne zapremine, tabela 15. Zapremina mezopora većih prečnika se takođe povećava i rame se pomera ka nižim prečnicima u opsegu ~11,5 - 28 nm.

Adsorpciono-desorpcione izoterme i raspodela prečnika pora za sušen  $\text{TiO}_2$  i kalcinisan  $\text{K\_TiO}_2$  su prikazane na slici 61. Za razliku od aktivnog nosača ZnAl\_LDH, nakon termičkog tretmana aktivne komponente  $\text{TiO}_2$ , dolazi do smanjenja adsorbovane zapremine i do smanjenja specifične površine, tabela 15. Oblik izoterme  $\text{TiO}_2$  (slika 61(a)) uzorka odgovara tipu IV na osnovu *IUPAC*-ove klasifikacije i karakterističan je za mezoporozne materijale gde dolazi do višemolekularne adsorpcije i do kapilarne kondenzacije adsorbata na višim relativnim pritiscima [157]. Izoterme oba uzoraka imaju histerezisne petlje koje odgovaraju tipu H3 koji je tipičan za mikro- i mezoporozne materijale sa pločastim agregatima i neuniformnim porama tipa proreza, kao što su gline [157]. Kod uzorka  $\text{TiO}_2$  je uočen plato na nižim relativnim pritiscima, karakterističan za formiranje monosloja, koji prati višeslojnu adsorpciju i kondenzaciju u mezoporama. Kod ovog uzorka proces kondenzacije se odvija na većim relativnim pritiscima ~0,8 usled čega dolazi do naglog porasta adsorpcione zapremine i ukazuje na prisustvo mezopora većih prečnika [151]. Kada se posmatra izoterma kalcinisanog uzorka ( $\text{K\_TiO}_2$ ) primećuje se isti trend kao i kod sušenog uzorka, ali je zapremina adsorbovanog gasa mnogo manja i samim tim dolazi do smanjenja specifične površine i *BJH* desorpcione kumulativne zapremina, tabela 15.



**Slika 61** Teksturalna analiza uzoraka  $\text{TiO}_2$  i  $\text{K\_TiO}_2$  (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

Kod oba  $\text{TiO}_2$  uzorka je i pre i nakon kalcinacije uočena monomodalna raspodela pora po prečnicima, slika 61(b). Zapažen je razvučen, ali intenzivan pik kod sušenog  $\text{TiO}_2$  uzorka sa najzastupljenijim prečnikom mezopora u oblasti od oko ~12 nm. Ovaj pik je blago asimetričan ka manjim mezoporama, što ukazuje na njihovo prisustvo. Usled prisustva mezopora, ovaj uzorak ima razvijenu specifičnu površinu (~91,3 g/m<sup>2</sup>). Nakon kalcinacije dolazi do smanjenja udela mezopora i pomeranja maksimuma pika ka većim prečnicima (~15 nm), slika 61(b), koje je praćeno smanjenjem specifične površine kao i smanjenjem *BJH* desorpcione kumulativne zapremine, tabela 15.

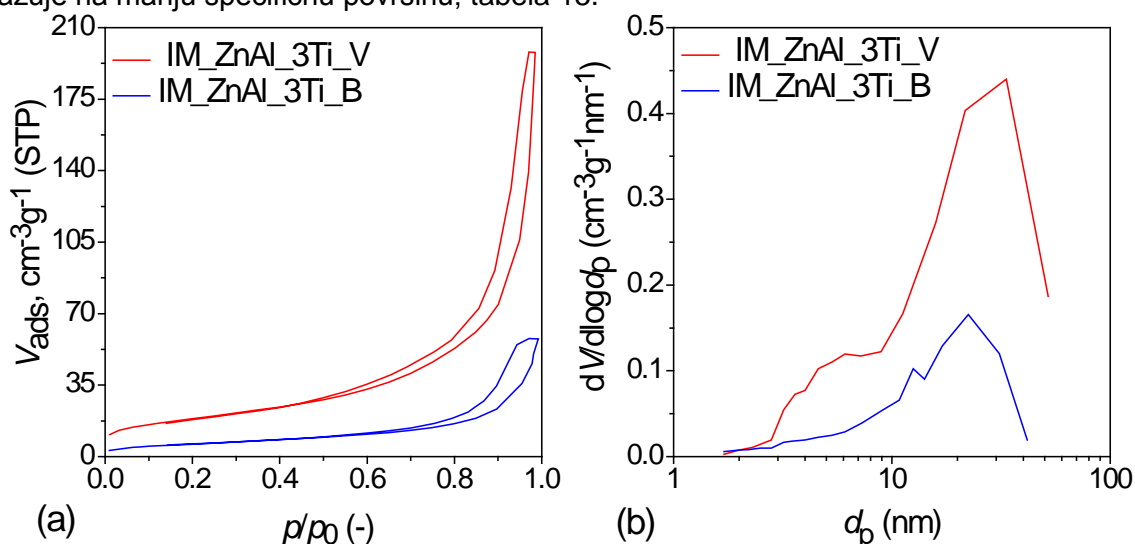
**Tabela 15** Specifična površina i kumulativna zapremina pora ispitivanih uzoraka

Uzorak	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH desorpciona kumulativna zapremina (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Uzorak	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH desorpciona kumulativna zapremina (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
ZnAl_LDH	28	0,107	K_ZnAl	96	0,276
TiO <sub>2</sub>	91	0,344	K_TiO <sub>2</sub>	27	0,134
IM_ZnAl_3Ti_V	67	0,307	K_ZnAl_3Ti_V	77	0,309
IM_ZnAl_3Ti_B	23	0,089	K_ZnAl_3Ti_B	20	0,104
IM_ZnAl_2Ti_B	41	0,178	K_ZnAl_2Ti_B	22	0,088
IM_ZnAl_1Ti_B	35	0,149	K_ZnAl_1Ti_B	25	0,156
ZnAl_3Ti	39	0,177	K_ZnAl_3Ti	84	0,245
ZnAl_UK_3Ti	42	0,192	K_ZnAl_UK_3Ti	91	0,217

### 4.3.2 Teksturalna analiza impregnisanih uzoraka

Na slikama 62 i 63 prikazane su rezultati teksturalne analize (izoterme i raspodele pora po prečnicima) za sušene (IM\_ZnAl\_3Ti\_V i IM\_ZnAl\_3Ti\_B) i kalcinirane (K\_ZnAl\_3Ti\_V i K\_ZnAl\_3Ti\_B) uzorke koji su sintetisani u neutralnoj i baznoj sredini sa istim udelom TiO<sub>2</sub>.

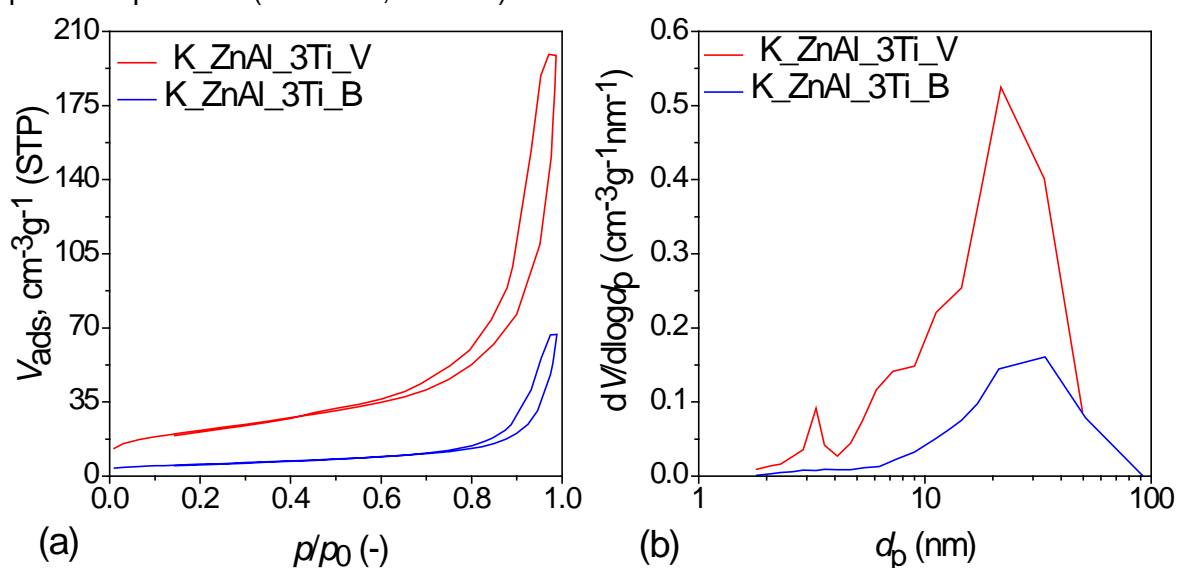
Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji oblik izoterme kod oba sušena uzorka, slika 62(a), odgovara tipu IV i karakterističan je za mezoporozne materijale, s tim što je izoterma uzorka sintetisanog u baznoj sredini dobijena pri nižim vrednostima adsorbovane zapremine, što ukazuje na manju specifičnu površinu, tabela 15.



**Slika 62** Teksturalna analiza uzoraka IM\_ZnAl\_3Ti\_V i IM\_ZnAl\_3Ti\_B impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

Obe izoterme imaju histerzisnu petlju tipa H3 tipičnu za mikro- i mezoporozne materijale sa pločastim agregatima i neuniformnim porama tipa proreza, kao što su gline [157]. Kod oba uzorka je za analizu raspodele pora po prečnicima korišćena desorpciona grana izoterme i BJH metoda, slika 62(b). Uzorak sintetisan u neutralnoj sredini (IM\_ZnAl\_3Ti\_V) ima multimodalnu raspodelu pora sa maksimumima na ~ 3,5; ~ 5,5 i ~ 28 nm. Pik sa maksimumom na ~ 28 nm je asimetričan i razvučen sa ramenom ka nižim

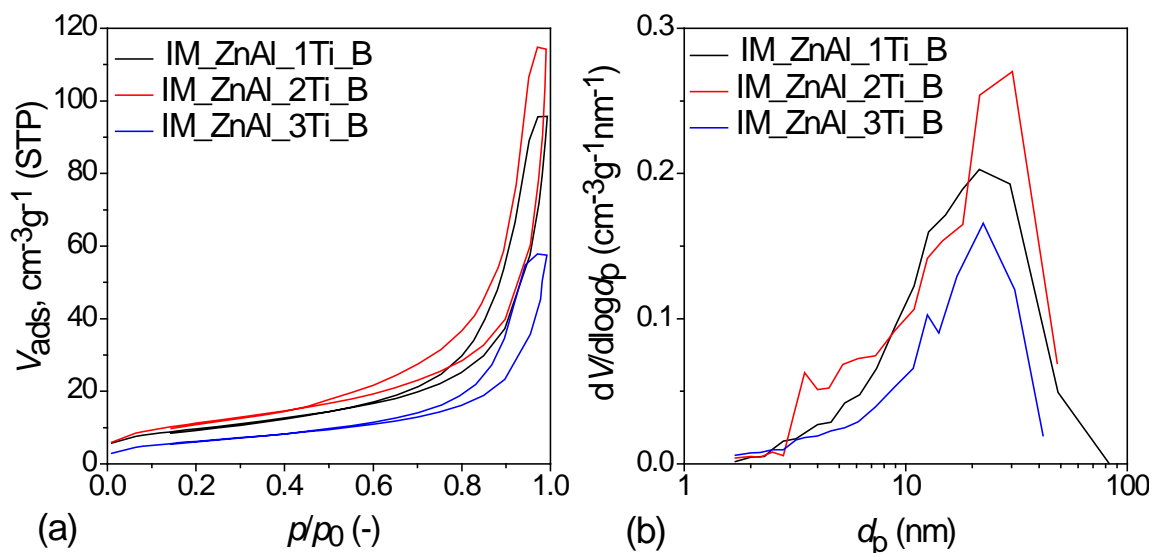
prečnicima na oko 10 nm. Kod uzorka sintetisanog u baznoj sredini se uočava asimetričan i širok pik manjeg intenziteta sa maksimumom najzastupljenijih prečnika od oko ~22 nm, i ramenom ka nižim prečnicima na oko 12 nm. Nakon kalcinacije, slika 63(a), ne dolazi do velikih promena kod izoterme, međutim uočavaju se promene u raspodeli pora po prečnicima, slika 63(b). Kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_V dolazi do formiranja manjih mezopora prečnika ~3,5 nm, i pomaka asimetričnog pika većih mezopora najvećeg intenziteta ka manjim mezoporama prečnika ~20 nm. Prisustvo većeg udela manjih mezopora dovodi do povećanja vrednosti specifične površine, slika 65, kao i *BJH* desorpcione kumulativne zapremine, tabela 15. Manje mezopore (~3,5 nm) se najverovatnije formiraju usled nastanka mešoviti oksida iz LDH faze, takođe detektovanih XRD analizom. Kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_B nakon kalcinacije, nestaju mezopore manjih prečnika i dolazi do pomeranja maksimuma mezopora ka većim prečnicima, 22 nm na 27 nm što dovodi do smanjenja specifične površine (tabela 15, slika 65).



**Slika 63** Teksturalna analiza kalciniranih uzoraka K\_ZnAl\_3Ti\_V i K\_ZnAl\_3Ti\_B impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

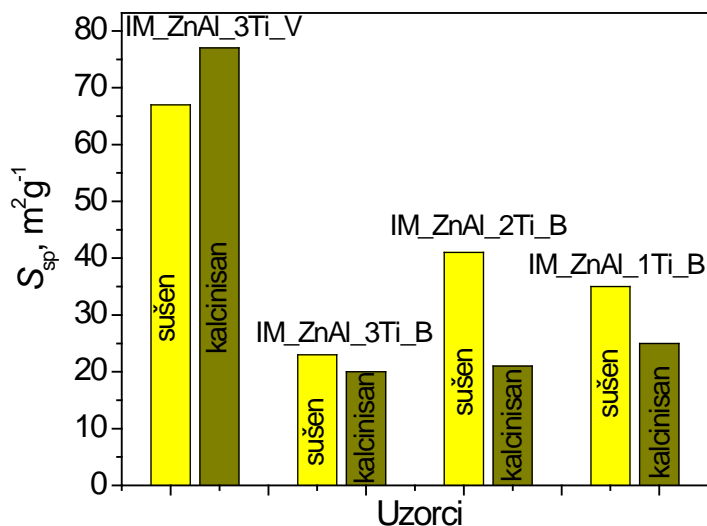
### 4.3.3 Teksturalna analiza impregniranih uzoraka u baznoj sredini sa različitim $\text{TiO}_2$ udelima

Rezultati teksturalne analize uzoraka impregniranih u baznoj sredini sa različitim  $\text{TiO}_2$  udelima pre i nakon kalcinacije su prikazani na slikama 64 i 66. Prema *IUPAC*-ovoj klasifikaciji kod svih impregniranih uzoraka se uočavaju izoterme tipa IV koje su karakteristične za mezoporozne materijale, dok oblik histeresisnih petlji odgovara H3 tipu i ukazuje na uske pore tipa zareza neuniformnih veličina i oblika [151, 157]. I kod sušenih i kod kalciniranih uzoraka detektovan je plato na niskim relativnim pritiscima što ukazuje na formiranje monosloja koji je praćen višeslojnom adsorpcijom i kondenzacijom u mezoporama. Proces kondenzacije kod kalciniranih uzoraka počinje na relativnim pritiscima većim od 0,8, što se objašnjava prisustvom većih mezopora [151, 150].



**Slika 64** Teksturalna analiza uzoraka IM\_ZnAl\_1Ti\_B, IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B impregniranih u baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

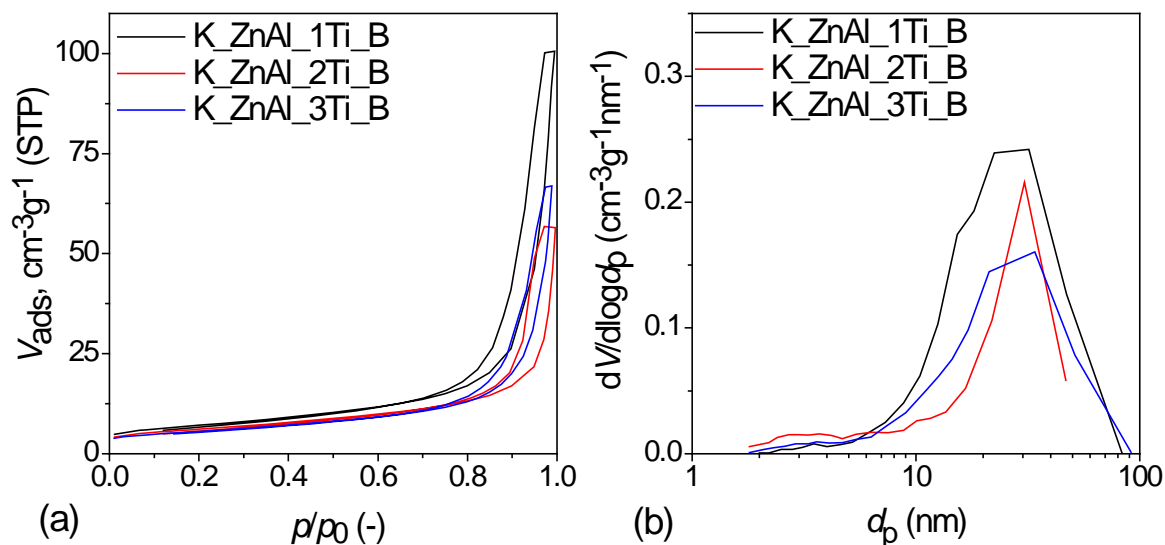
Raspodele pora po prečnicima su prikazane za sušene uzorke na slici 64 (b), i za kalcinirane na slici 66 (b). Kod uzorka IM\_ZnAl\_1Ti\_B uočen je pik u oblasti većih mezopora (~21 nm) sa širokim ramenom prema manjim mezoporama (~2,5 - 13 nm). Detektovano rame kod krive raspodele pora ovog uzorka, usled prisustva manjih mezopora, što objašnjava veću vrednost specifične površine, tabela 15. Multimodalna raspodela pora je uočena kod uzorka IM\_ZnAl\_2Ti\_B uz prisustvo i manjih i većih mezopora. Takođe je detektovan pik malog intenziteta na ~3,5 nm što je rezultovalo povećanjem specifične površine, slika 65, u odnosu na uzorak IM\_ZnAl\_1Ti\_B.



**Slika 65** Specifične površine sušenih i kalciniranih uzoraka sintetisanih metodom impregnacije

Uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B ima najmanju količinu mezopora u poređenju sa ostalim impregniranim uzorcima, usled čega takođe ima i najmanju specifičnu površinu, tabela 15. Ovaj trend je takođe detektovan i nakon kalcinacije ovog uzorka, slika 66 (b). Kod uzorka IM\_ZnAl\_1Ti\_B je uočen pik većeg intenziteta nego kod sušenog uzorka, sa najzastupljenijim mezoporama u oblasti ~21 nm, što ukazuje na veće prisustvo većih mezopora, slika 66(b). Nakon kalcinacije širina ramena se smanjuje i u skladu je sa vrednošću kumulativne zapremine, tabela 15, koja pokazuje blago povećanje usled prisustva većih prečnika mezopora. Pad specifične površine kod uzorka IM\_ZnAl\_1Ti\_B se objašnjava smanjenim

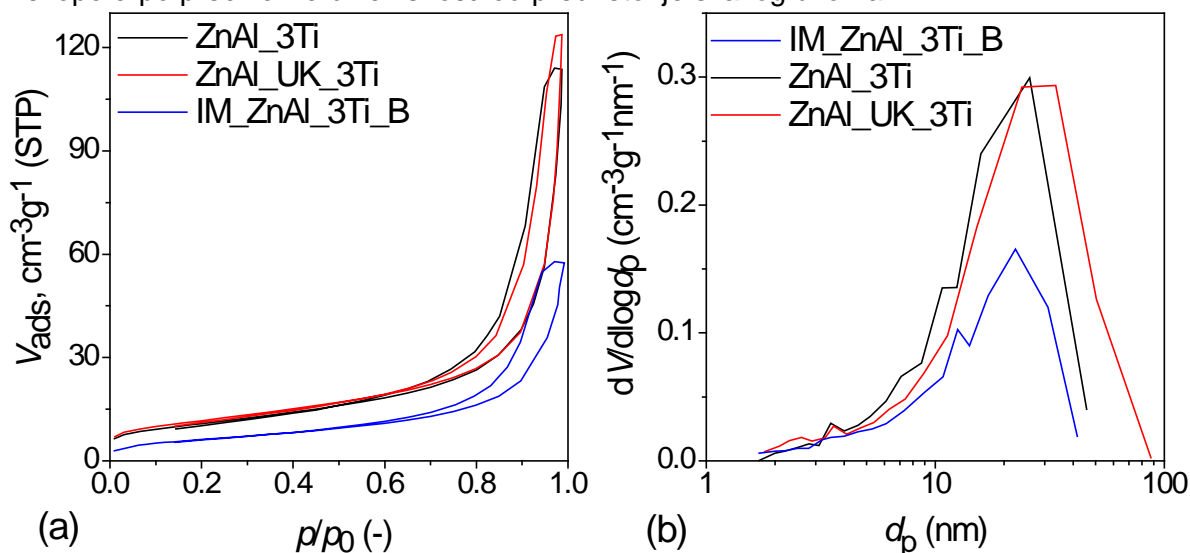
udelom mezopora, slika 65. Uzorak K\_ZnAl\_2Ti\_B pokazuje monomodalnu raspodelu pora sa maksimumom pika na prečnicima od ~31 nm, slika 66(b). Značajna razlika u poroznosti pre i nakon kalcinacije utiče na specifičnu površinu i kumulativnu zapreminu kod ovog uzorka, slika 65 i tabela 15.



**Slika 66** Teksturalna analiza kalciniranih uzoraka K\_ZnAl\_1Ti\_B, K\_ZnAl\_2Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B impregniranih u baznoj sredini (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

#### 4.3.4 Teksturalna analiza uzoraka sintetisanih različitim metodama

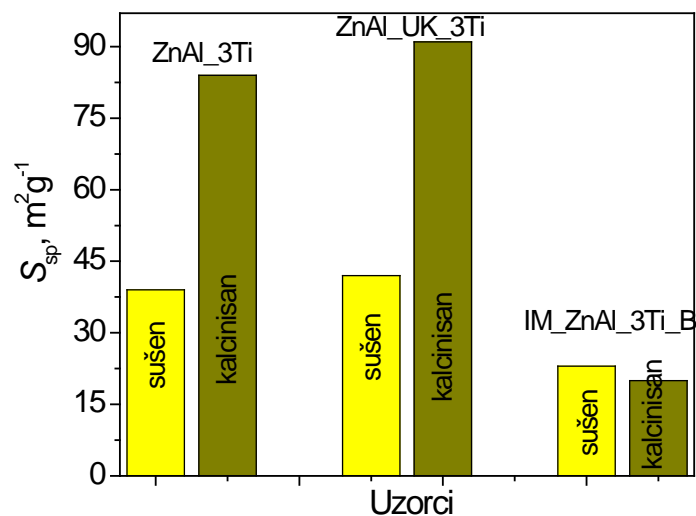
Rezultati teksturalne analize uzoraka sintetisanih različitim metodama su prikazani na slikama 67 (sušeni uzorci), 69 (kalcinirani uzorci) i u tabeli 15. Svi rezultati potvrđuju da su sintetisani uzorci mezoporozni. Važno je naglasiti da usled različite metode sinteze i termičkog tretmana dolazi do formiranja mezoporozne strukture sa različitim raspodelom mezopora po prečnicima u zavisnosti od pred-istorije svakog uzorka.



**Slika 67** Teksturalna analiza uzoraka sintetisanih različitim metodama ZnAl\_3Ti, ZnAl\_UK\_3Ti i IM\_ZnAl\_3Ti\_B (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

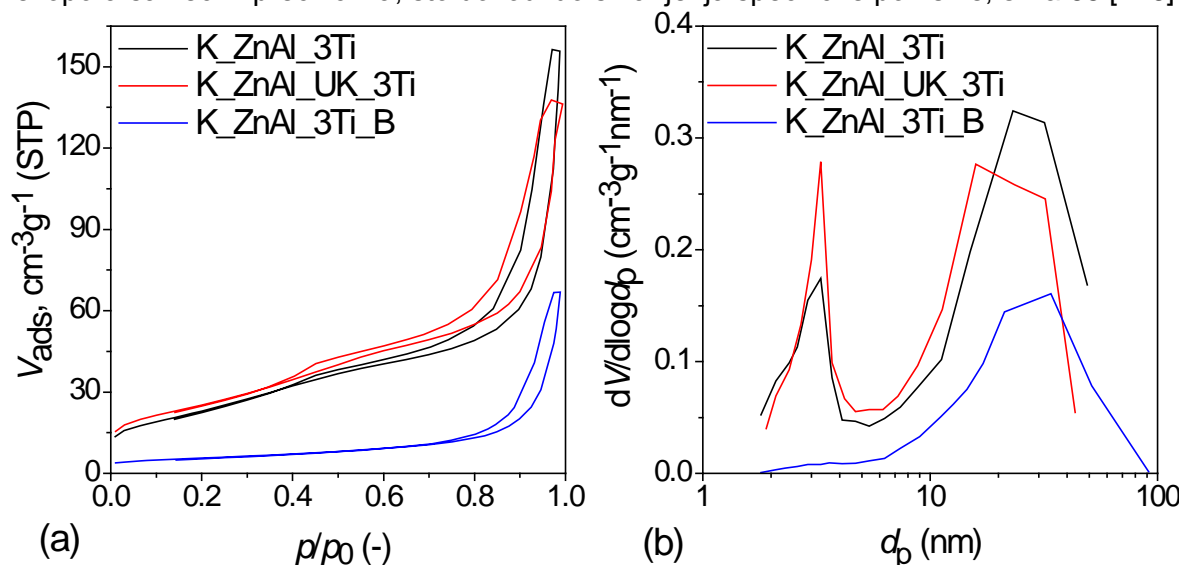
Kao i kod prethodnih uzoraka, adsorpciono-desorpcione izoterme, pre (slika 67(a)) i nakon kalcinacije (slika 69(a)), pripadaju istom obliku izoterme tipa IV, sa histerizisnom petljom tipa H3, karakterističnim za mezoporozne materijale sa uskim porama tipa zarez neuniformnih veličina i oblika. Kriva raspodele pora ZnAl\_3Ti uzorka ima asimetričan pik sa

najzastupljenijim porama prečnika od ~ 22 nm i sa dva ramena na oko 10 nm i 3,4 nm, dok je kod uzorka ZnAl\_UK\_3Ti uočen širok pik na ~ 28 nm sa ramenom na 3,5 nm, slika 69(b). Kod prethodno diskutovanog IM\_ZnAl\_3Ti\_B takođe je detektovan pik na ~ 22 nm, ali manjeg intenziteta.



**Slika 68** Specifične površine sušenih i kalciniranih uzoraka sintetisanih različitim metodama

Nakon kalcinacije, dolazi do promene raspodele pora po prečnicima svih uzoraka, slika 69(b). Kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti i K\_ZnAl\_UK\_3Ti nakon kalcinacije dolazi do formiranja većeg udela manjih mezopora prečnika od ~ 3,3 nm, što utiče na povećanje vrednosti specifične površine, slika 68. Raspodela pora ovih uzoraka je slična raspodeli pora kod kalcinisanog K\_ZnAl, što ukazuje na dominantno prisustvo faza mešoviti oksida nastalih iz LDH, koje je takođe detektovano XRD analizom. Kod impregnisanog uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_B nakon kalcinacije nestaju manje mezopore i dolazi do formiranja većih mezopora sa većim prečnicima, što dovodi do smanjenja specifične površine, slika 68 [146].



**Slika 69** Teksturalna analiza kalciniranih uzoraka sintetisanih različitim metodama K\_ZnAl\_3Ti, K\_ZnAl\_UK\_3Ti i K\_ZnAl\_3Ti\_B (a) adsorpciono-desorpcione izoterme i (b) raspodela pora po prečnicima

## 4.4 MORFOLOŠKE ANALIZE

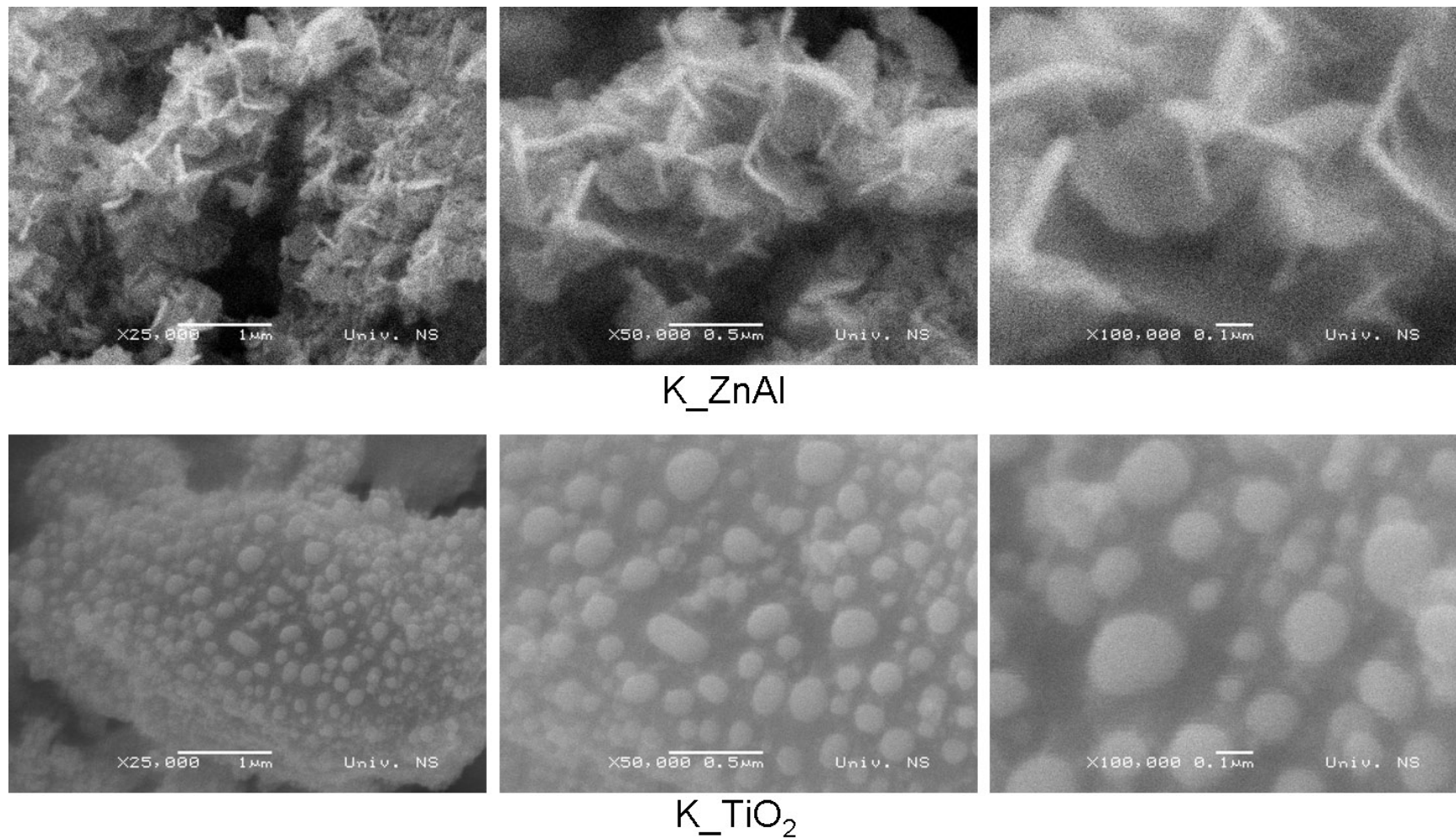
Morfologija svih uzoraka ispitivana je skening elektronskom mikroskopijom. Prethodna morfološka analiza uzoraka pre i nakon kalcinacije nije pokazala značajne promene u morfologiji (objašnjenje dato u poglavlju 2.3.2). Iako nakon kalcinacije dolazi do značajnih strukturnih promena, uzorci su zadržali morfologiju početnih slojevitih hidroksida, [139,158]. Iz pomenutih razloga dalja analiza morfologije je rađena na kalcinisanim uzorcima.

### 4.4.1 Morfologija aktivnog nosača i aktivne komponente

SEM snimci kalciniranih  $K\_ZnAl$  i  $K\_TiO_2$  su prikazani na slici 70. Kod  $K\_ZnAl$  detektovano je prisustvo velikih aglomerata, pločastih čestica spojenih po ivicama pod različitim uglovima [70]. Ovi rezultati su u skladu sa literaturnim navodima po kojima slojeviti hidroksidi i njihovi mešoviti oksidi imaju čestice oblika pustinjačke ruže karakterističnog za ovakve materijale [139]. SEM snimci ovog uzorka potvrđuju uspešnu sintezu slojevitih hidroksida, kao i zadržavanje ovakve morfologije nakon termičkog tretmana i formiranja nestehiometrijskih mešoviti oksida [139, 158, 140].

Kod kalciniranog uzorka  $TiO_2$  ( $K\_TiO_2$ ) na SEM snimcima su uočeni aglomerati sfernog i cilindričnog oblika različitih dimenzija. Prema literaturnim navodima, sferne i cilindrične čestice manjih dimenzija pripadaju anatas fazi [159, 160], dok čestice većih dimenzija ukazuju na rutil fazu  $TiO_2$  [161,162]. Ovakva morfologija i detekcija anatas i rutil faze je u skladu sa strukturnom analizom ovog uzorka (XRD analiza), gde je uočeno prisustvo obe faze nakon kalcinacije.





**Slika 70** SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka  $K\_ZnAl$  i  $K\_TiO_2$



#### 4.4.2 Morfologija uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini

Na slici 71 su prikazani SEM snimci kalciniranih uzoraka impregniranih u neutralnoj (K\_ZnAl\_3Ti\_V) i baznoj sredini (K\_ZnAl\_3Ti\_B). SEM analiza je pokazala razliku u morfologiji sintetisanih uzoraka impregniranih u različitim pH sredinama. Kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_V se uočava morfologija pustinske ruže, tipična za slojevite hidrokside, kao i za njihove mešovite okside. Kada se uporede morfologije K\_ZnAl (slika 70) i K\_ZnAl\_3Ti\_V, uočava se da su aglomerati pločastih čestica kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_V manjih dimenzija, a na većim uvećanjima se uočava prisustvo sfernih čestica ugrađene između pločastih čestica. Nalazi morfološke analize pomenutog uzorka su potpuno u skladu sa rezultatima XRD analize i detektovanim fazama LDH i anatas.

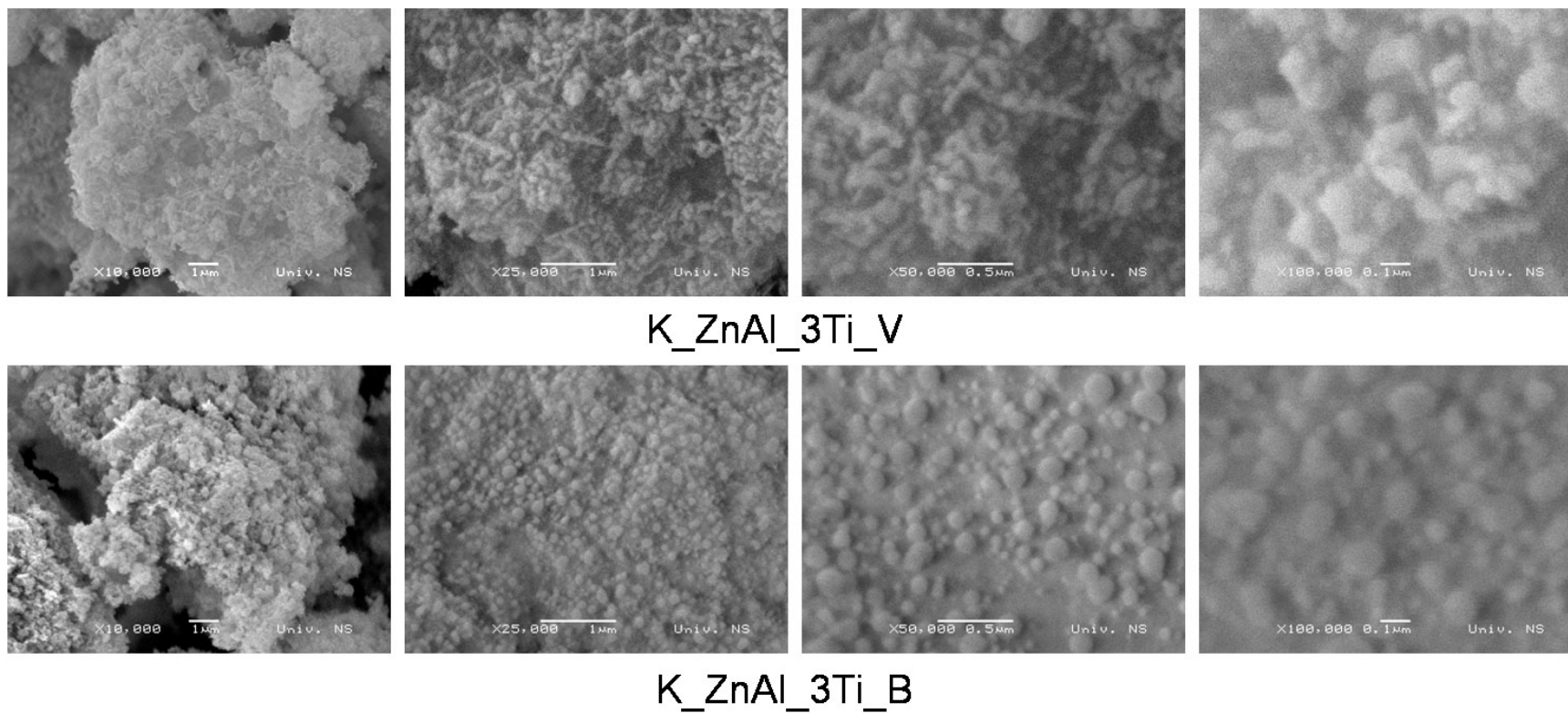
Uzorak impregnisan u baznoj sredini (K\_ZnAl\_3Ti\_B) pokazuje potpuno različitu morfologiju, gde se pri manjim uvećanjima uočava prisustvo pločastih čestica, veoma malih dimenzija. Međutim, na većim uvećanjima se zapaža izrazito prisustvo sfernih čestica različitih veličina, što ukazuje na prisustvo TiO<sub>2</sub> na površini ovog uzorka i na različitu interakciju između LDH i TiO<sub>2</sub> u zavisnosti od pH sredine prilikom impregnacije.

#### 4.4.3 Morfologija uzoraka impregniranih u baznoj sredini sa različitim TiO<sub>2</sub> udelima

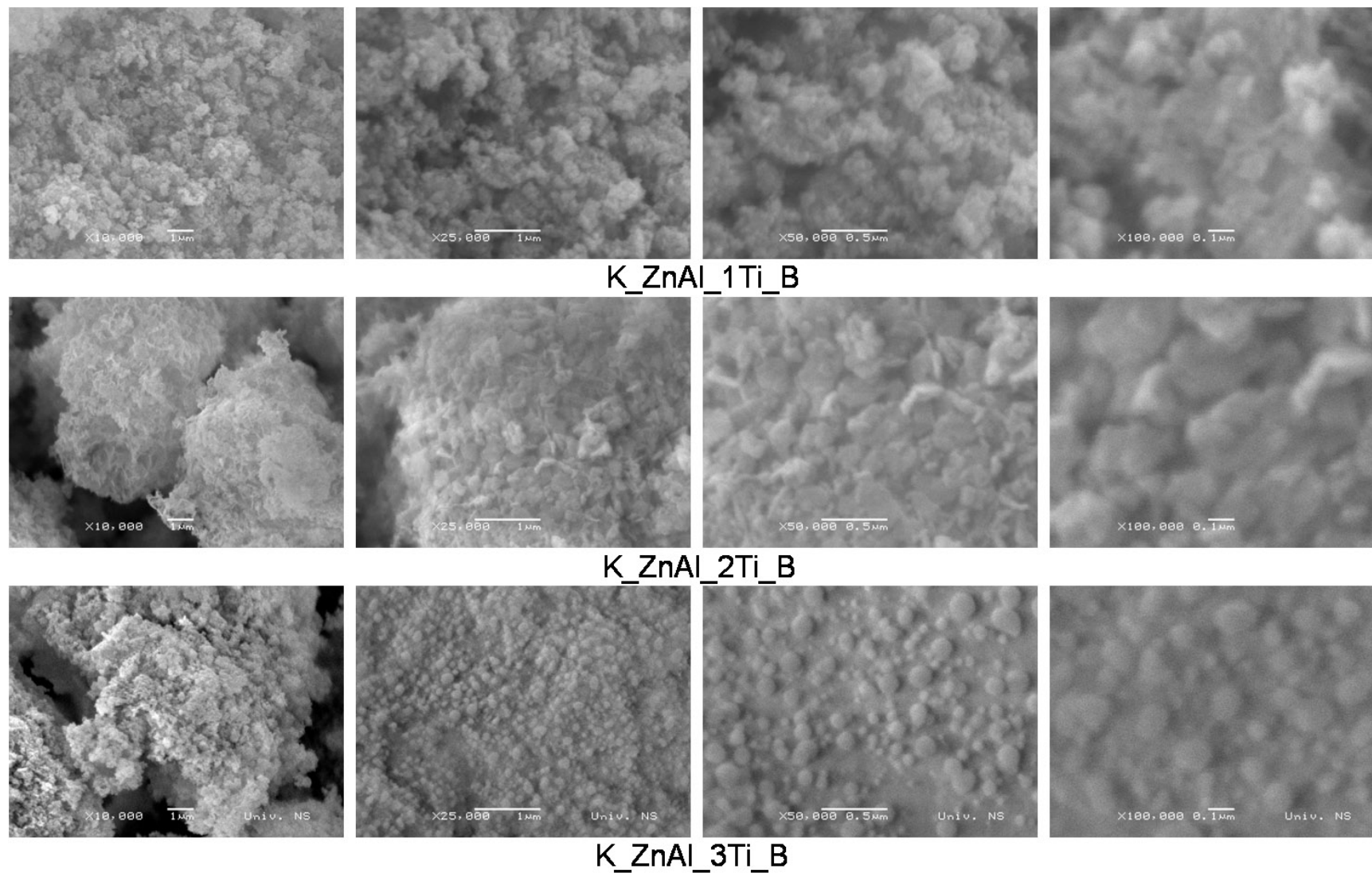
SEM snimci pri različitim uvećanjima impregniranih uzoraka u baznoj sredini su prikazani na slici 72. Uočava se značajna razlika u morfologiju između ovih uzoraka u zavisnosti od udela impregnisanog TiO<sub>2</sub>. Kod uzorka K\_ZnAl\_1Ti\_B detektovane su male sferične čestice koja se mogu pripisati manjem udelu impregnisanog TiO<sub>2</sub>. Kod uzorka K\_ZnAl\_2Ti\_B uočeno je prisustvo aglomerata pločastih čestica u formaciji pustinske ruže, kao i prisustvo većih sfernih čestica najverovatnije usled većeg udela TiO<sub>2</sub>. Kod uzorka sa najvećim udelom impregnisanog TiO<sub>2</sub> (K\_ZnAl\_3Ti\_B) dominiraju sferne čestice različitih veličina, većih dimenzija nego kod uzoraka sa manjim sadržajem TiO<sub>2</sub>. Ova morfološka analiza ukazuje na uticaj sadržaja TiO<sub>2</sub> prilikom impregnacije i na interakciju između mešovitih oksida nastalih iz LDH i aktivne komponente [146, 150, 162, 163].

#### 4.4.4 Morfologija uzoraka sintetisanih različitim metodama

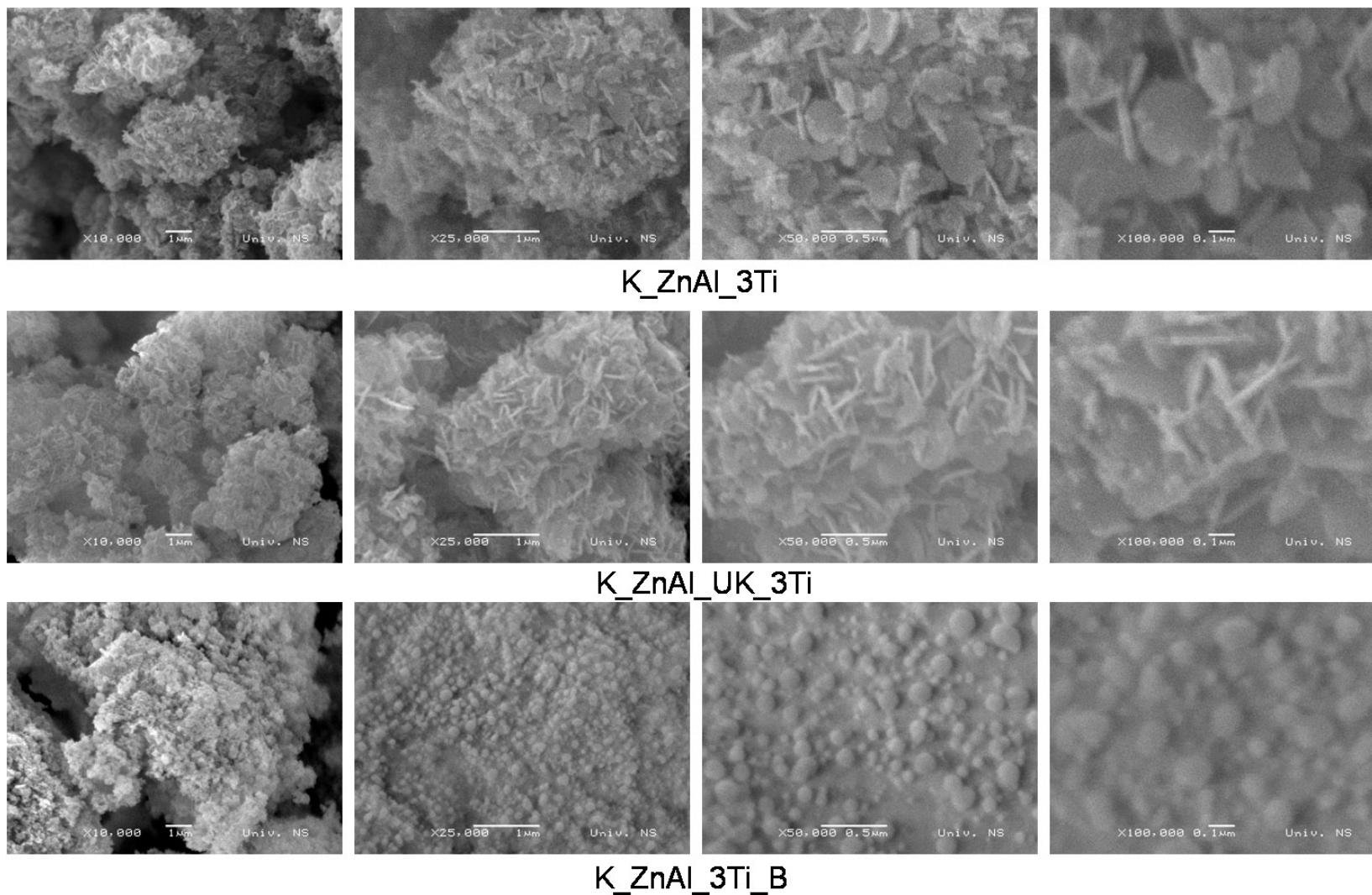
Poređenje SEM snimaka uzoraka dobijenih različitim metodama sinteze ukazuje na različitu morfologiju ovih uzoraka, slika 73. Kod uzoraka K\_ZnAl\_3Ti i K\_ZnAl\_UK\_3Ti detektovani su aglomerati pločastih čestica u formaciji pustinske ruže, ali su kod K\_ZnAl\_UK\_3Ti detektovane čestice većih dimenzija. Prethodno komentarisani uzorak, K\_ZnAl\_3Ti\_B, pokazuje potpuno različitu morfologiju i dominantno prisustvo TiO<sub>2</sub> sfernih čestica. Može se zaključiti da različite metode sinteze utiču na način i stepen interakcije između LDH i TiO<sub>2</sub> i samim tim i na njihovu morfologiju, kao i na strukturne, teksturalne i termijske karakteristike.



**Slika 71** SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka K\_ZnAl\_3Ti\_V i K\_ZnAl\_3Ti\_B impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini



**Slika 72** SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka  $K_{ZnAl_1Ti_B}$ ,  $K_{ZnAl_2Ti_B}$  i  $K_{ZnAl_3Ti_B}$  impregniranih u baznoj sredini



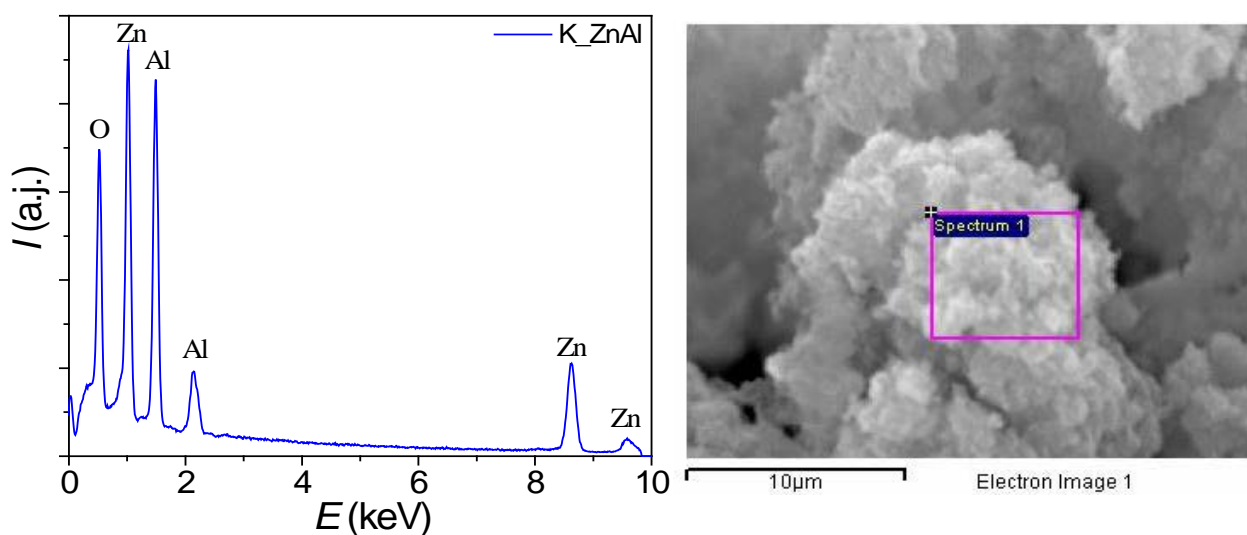
**Slika 73** SEM snimci pri različitim uvećanjima uzoraka  $K_{2.5}ZnAl_3Ti$ ,  $K_{2.5}ZnAl_{UK}3Ti$  i  $K_{2.5}ZnAl_3Ti\_B$  sintetisani različitim metodama sinteze

## 4.5 ELEMENTARNA HEMIJSKA ANALIZA

Elementarna analiza površinske strukture sintetisanih uzoraka izvršena je metodom energetske disperzione spektroskopije (*eng. Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*). Iako je EDS analiza površinska metoda koja daje semikvantitativne podatke o sastavu površine, usled subjektivnog biranja tačaka za analizu, nije moguće eliminisati grešku. Iz navedenih razloga ova metoda je korišćena samo za kvalitativno ispitivanje.

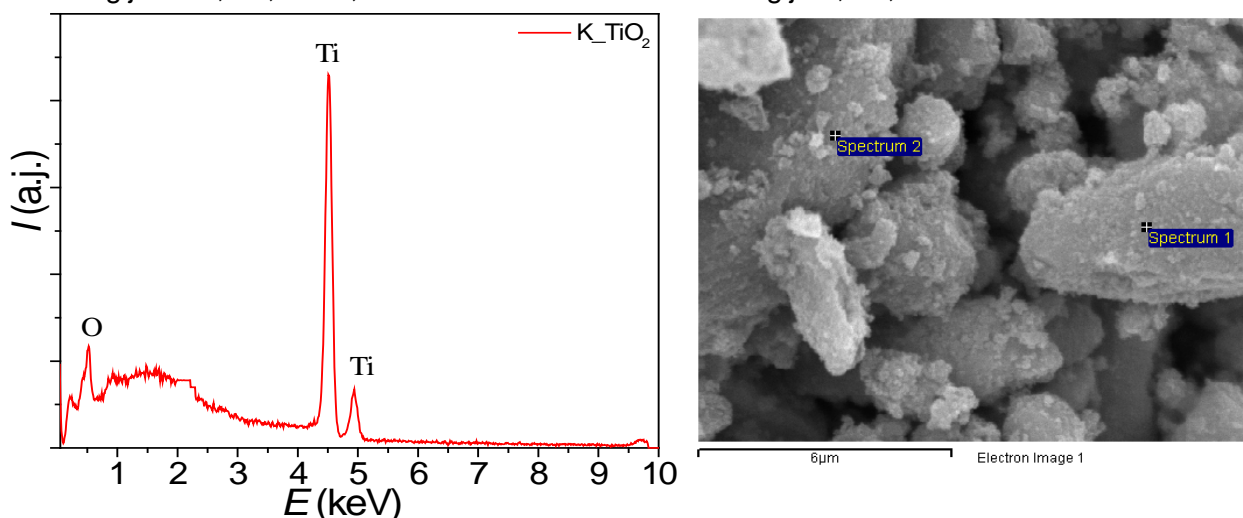
### 4.5.1 EDS analiza aktivnog nosača i aktivne komponente

Na slikama 74 i 75 su prikazani EDS spektri kalciniranih aktivnog nosača i aktivne komponente, kao i lokacije na površini uzoraka gde su izvođena EDS ispitivanja. Za kvalitativnu analizu kalcinisanog slojevitog hidroksida (K\_ZnAl) odabran je reprezentativni EDS spektar (slika 74) gde je detektovano prisustvo kiseonika, cinka i aluminijuma na površini što ukazuje na uspešnu sintezu slojevitih hidroksida. Pikovi karakteristični za cink su u intervalu energije od 0,72-1,24 keV i od 8,3-9,8 keV, dok su za aluminijum u intervalu energije 1,26-2,3 keV.



**Slika 74** EDS spektar K\_ZnAl i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza

EDS spektar TiO<sub>2</sub> je prikazan na slici 75. Detektovani su pikovi karakteristični za titan i kiseonik. Pikovi za kiseonik kod svih uzoraka različitog hemijskog sastava, su u intervalu energije od 0,2-0,7 keV, dok su za titan u intervalu energije 4,2-5,1 keV.

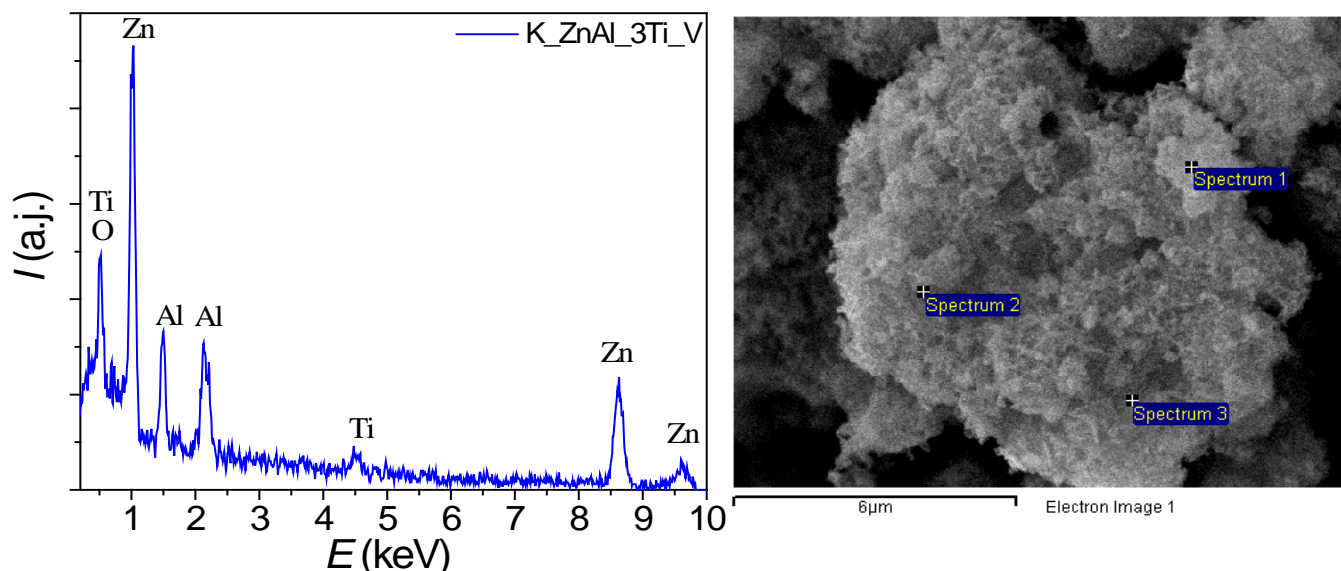


**Slika 75** EDS spektar K\_TiO<sub>2</sub> i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza



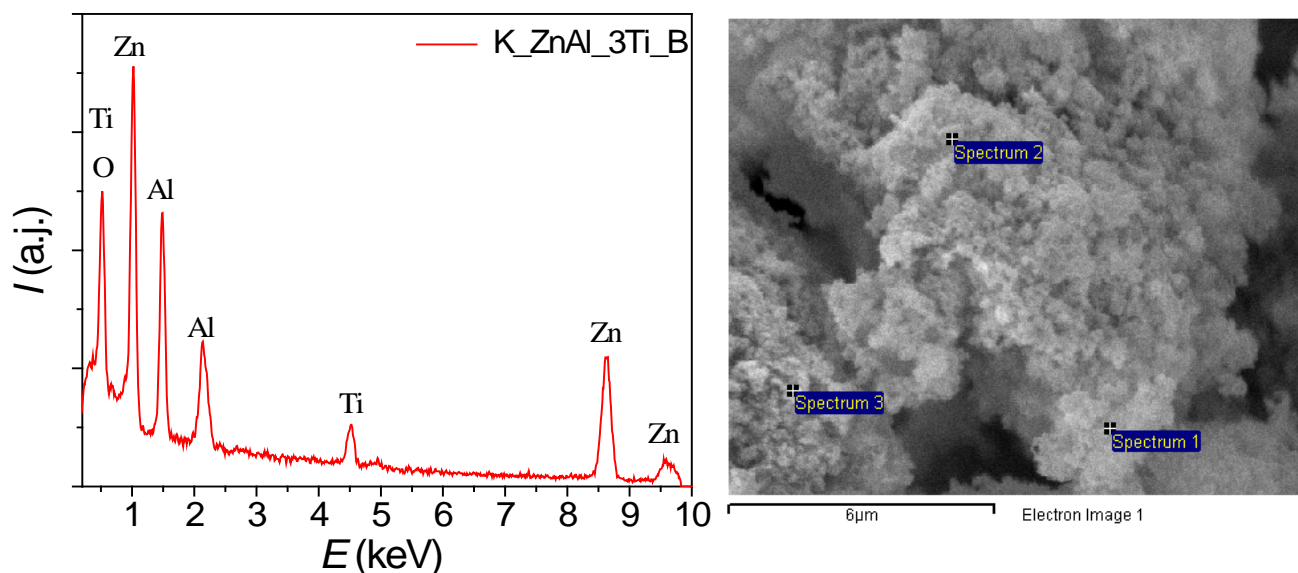
#### 4.5.2 EDS analiza uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini

EDS spektri kalciniranih uzoraka dobijenih impregnacijom u neutralnoj (K\_IM\_ZnAl\_3Ti\_V) i baznoj (K\_IM\_ZnAl\_3Ti\_B) sredini prikazani su na slikama 76 i 77. Kod oba uzoraka su detektovani pikovi gradivnih metala cinka i aluminijuma, kao i karakteristični pik kiseonika. Pored pomenutih, uočen je i karakterističan pik titana, što potvrđuje uspešnu impregnaciju titan(IV)-oksida na površinu nosača fotokatalizatora.



**Slika 76** EDS spektar K\_ZnAl\_3Ti\_V i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza

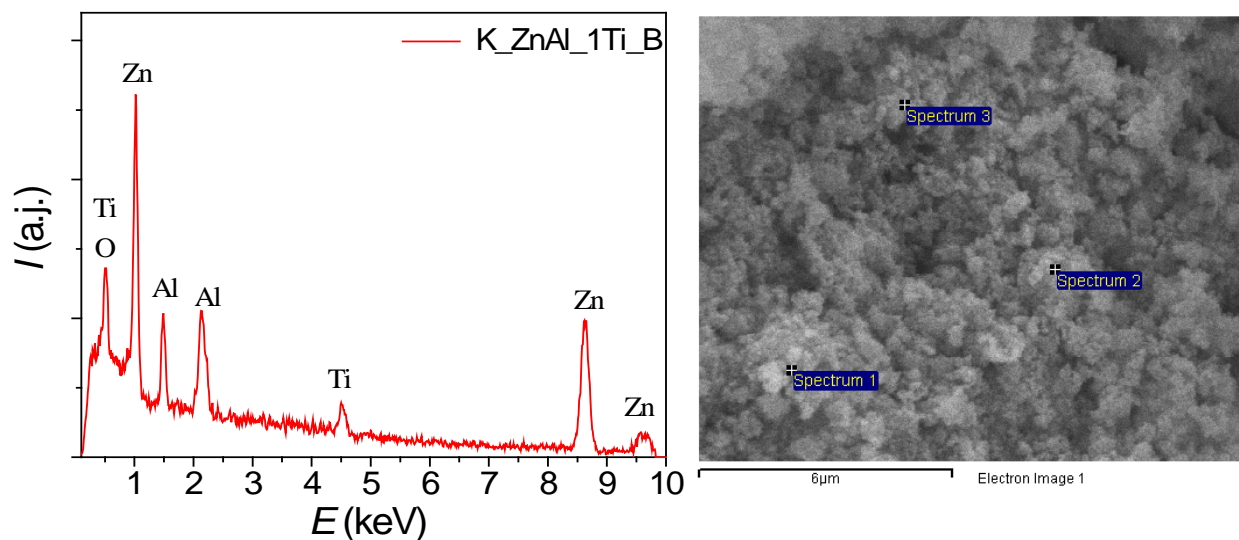
Kada se uporede ova dva kalcinirana uzorka može se primetiti da je udeo gradivnih metala (Zn, Al) nakon impregnacije u baznoj sredini manji nego kod uzorka K\_IM\_ZnAl\_3Ti\_V (slika 76), dok je udeo titana veći kod uzorka impregnisanog u baznoj sredini (slika 77).



**Slika 77** EDS spektar K\_ZnAl\_3Ti\_B i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza

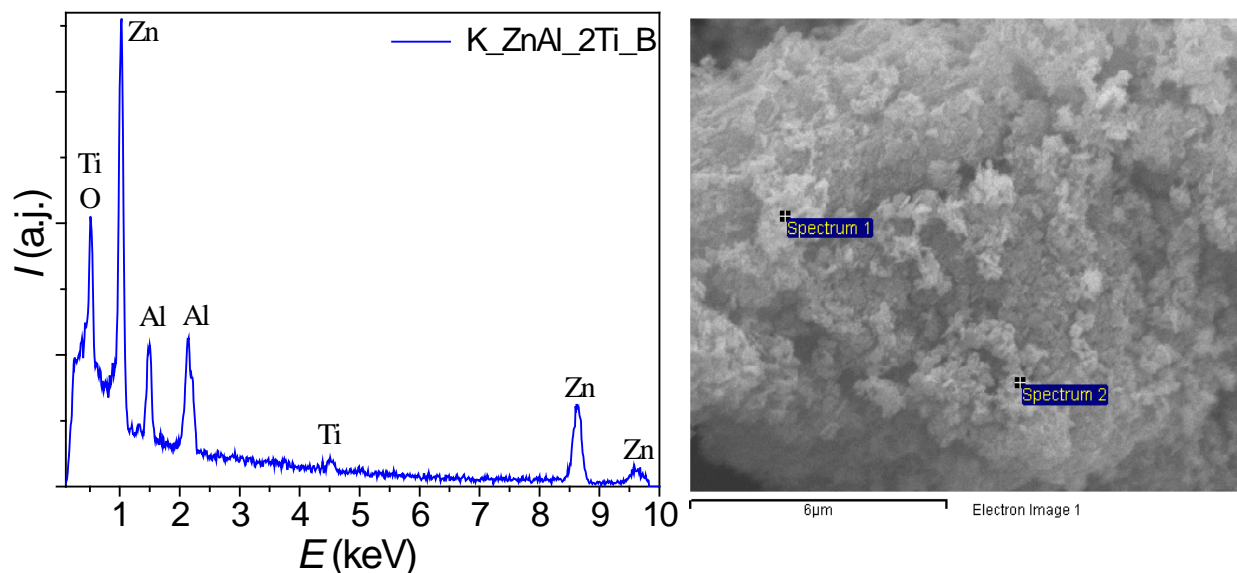
### 4.5.3 EDS analiza uzoraka impregniranih u baznoj sredini sa različitim $\text{TiO}_2$ udelima

EDS spektri kalciniranih uzoraka dobijenih impregnacijom različitih udela  $\text{TiO}_2$  u baznoj sredini prikazani su na slikama 78 i 79. Kao i kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_B, i kod uzorka K\_ZnAl\_2Ti\_B i K\_ZnAl\_1Ti\_B su detektovani pikovi gradivnih metala cinka i aluminijuma, kao i karakteristični pik kiseonika, a pored toga uočen je i karakterističan pik titana.



**Slika 78** EDS spektar K\_ZnAl\_1Ti\_B i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza

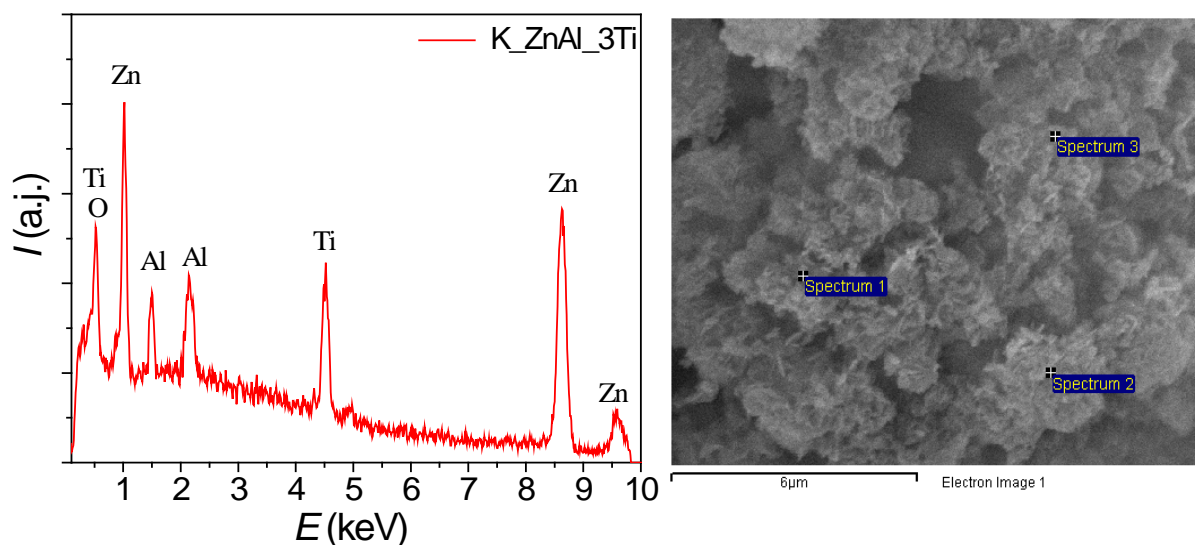
Kod uzorka K\_ZnAl\_2Ti\_B se uočavaju manji intenziteti svih pikova u odnosu na uzorak K\_ZnAl\_1Ti\_B. Međutim, ova zapažanja nisu pouzdana, jer zbog subjektivnog biranja lokacija tačaka za analizu nije moguće eliminisati grešku.



**Slika 79** EDS spektar K\_ZnAl\_2Ti\_B i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza

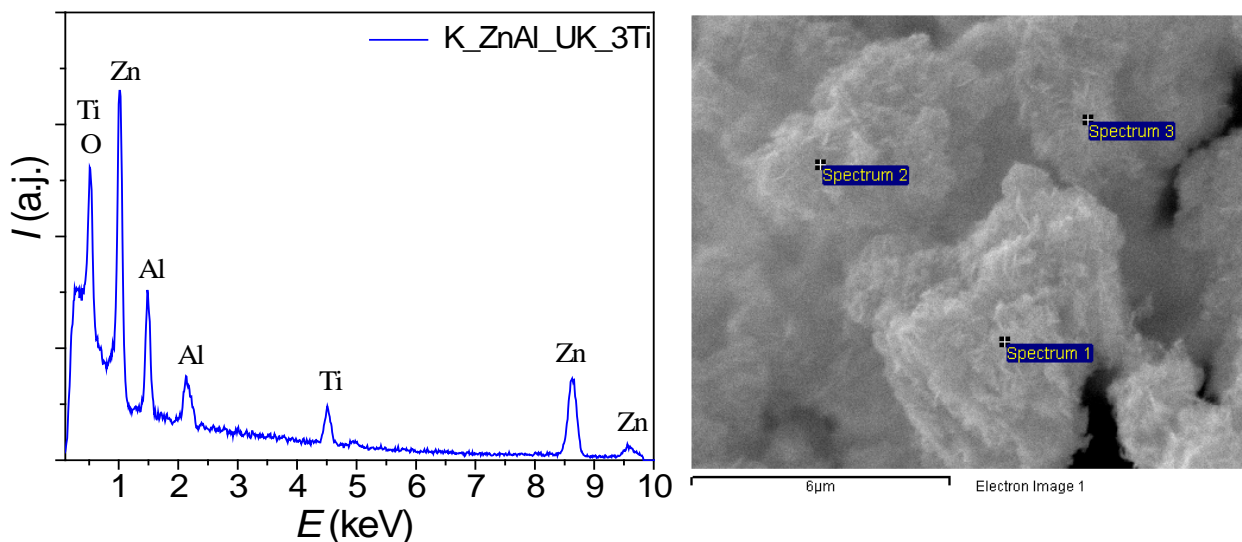
#### 4.5.4 EDS analiza uzoraka sintetisanih različitim metodama

Na slikama 80 i 81 su prikazani EDS spektri kalciniranih uzoraka sintetisanih različitim metodama. Kao i kod prethodnih uzoraka, kod oba uzorka uočeni su pikovi cinka, aluminijuma, kiseonika i titana u karakterističnim pomenutim intervalima energija.



**Slika 80** EDS spektar K\_ZnAl\_3Ti i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza

Iz EDS spektara, može se uočiti da veći udeo svih komponenti su detektovani kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti iz čega se može pretpostaviti da metodom zajedničke koprecipitacije komponente Zn, Al i Ti se bolje raspoređuju i samim tim dolazi do većeg prisustva na površini. Međutim, treba napomenuti da ova pretpostavka ne mora da bude tačna, usled subjektivnog odabira lokacije za EDS ispitivanje. Kako bi se potvrdila ova pretpostavka, potrebna su dalja ispitivanja površine nekom drugom metodom.

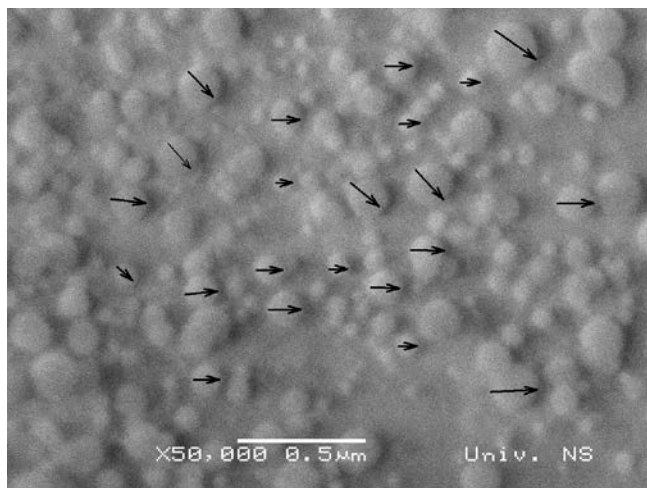


**Slika 81** EDS spektar K\_ZnAl\_UK\_3Ti i SEM snimak sa lokacijom na kojoj je vršena EDS analiza



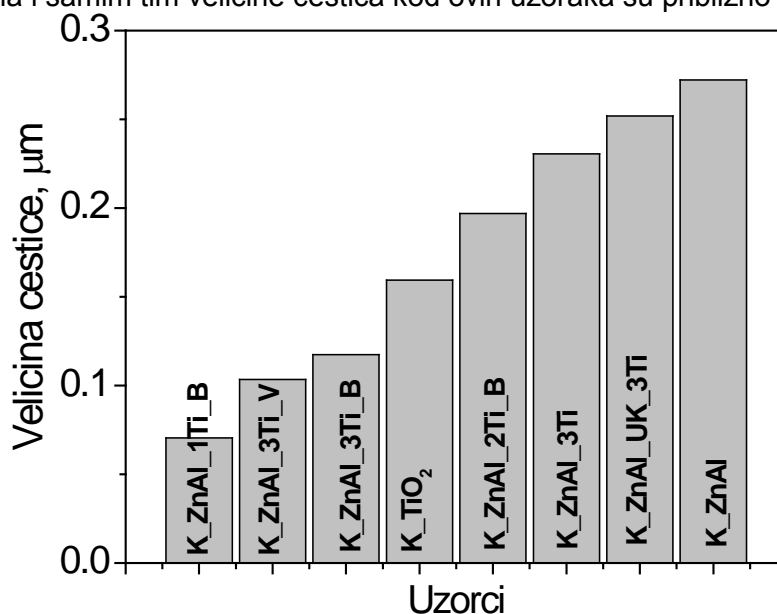
## 4.6 MERENJE SREDNJE VELIČINE ČESTICA

Pri merenju srednje veličine čestica snimljenih SEM metodom, uzet je SEM snimak uvećanja x50000 za svaki uzorak pri čemu su merene veličine čestice (25 merenje) primenom programa *ImageJ*, slika 82. Izračunate srednje vrednosti veličina čestica svih uzoraka su prikazane u tabeli 16.



**Slika 82** Merenje veličine čestice uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_B u programu *ImageJ*

Prema izmerenim vrednostima, najveću srednju veličinu čestica ima kalcinisan K\_ZnAl uzorak, dok najmanju ima impregnisan uzorak sa najmanjim udelom TiO<sub>2</sub> (K\_ZnAl\_1Ti\_B). Veličina čestica kod K\_ZnAl\_UK\_3Ti i K\_ZnAl\_3Ti uzoraka je približno jednaka izmerenim vrednostima za uzorak K\_ZnAl. Sličnosti u veličinama ovih čestica se može objasniti preko XRD analize koja je detektovala LDH fazu kao dominantnu kod pomenutih uzoraka, a nakon kalcinacije prema literaturi, morfologija LDH ostaje nepromenjena i samim tim veličine čestica kod ovih uzoraka su približno jednake, slika 83.



**Slika 83** Dijagram veličine čestica za sve kalcinisanе uzorke izračunatih *ImageJ* programom

Na osnovu prikazanih vrednosti uočeno je da dolazi do smanjenja srednje veličine čestica pri impregnaciji TiO<sub>2</sub> bez obzira na pH sredine. Najmanju vrednost ima uzorak sa najmanjim udelom impregnisanog TiO<sub>2</sub>, sa trendom rasta pri većim udelima TiO<sub>2</sub> u sistemu. Neslaganje postoji kad je reč o K\_ZnAl\_3Ti\_B uzorku, gde su izmerene vrednosti veličine čestica najpribližnije onima za K\_TiO<sub>2</sub>, što je i logično uzimajući u obzir veliku sličnost u morfologiji ova dva uzorka.

**Tabela 16** Izmerene vrednosti veličina čestica svih uzoraka i proračunate srednje vrednosti

	K_TiO <sub>2</sub>	K_ZnAl	KZnAl_3Ti_V	KZnAl_UK_3Ti	KZnAl_3Ti	KZnAl_3Ti_B	KZnAl_2Ti_B	KZnAl_1Ti_B
1	0,239	0,304	0,059	0,319	0,311	0,133	0,116	0,06
2	0,209	0,22	0,164	0,23	0,255	0,138	0,176	0,072
3	0,157	0,331	0,143	0,205	0,368	0,133	0,237	0,095
4	0,346	0,255	0,04	0,313	0,246	0,056	0,256	0,068
5	0,115	0,277	0,164	0,343	0,152	0,057	0,264	0,098
6	0,145	0,197	0,14	0,233	0,29	0,082	0,242	0,065
7	0,192	0,383	0,073	0,168	0,208	0,146	0,16	0,044
8	0,163	0,342	0,12	0,181	0,234	0,1	0,209	0,062
9	0,14	0,276	0,111	0,217	0,186	0,175	0,214	0,095
10	0,183	0,273	0,076	0,272	0,247	0,112	0,172	0,087
11	0,187	0,207	0,069	0,244	0,21	0,132	0,25	0,068
12	0,072	0,348	0,144	0,245	0,247	0,176	0,214	0,071
13	0,074	0,287	0,08	0,303	0,346	0,088	0,134	0,116
14	0,109	0,272	0,108	0,226	0,157	0,072	0,269	0,052
15	0,135	0,262	0,081	0,394	0,206	0,08	0,12	0,079
16	0,162	0,311	0,108	0,273	0,238	0,144	0,231	0,101
17	0,102	0,167	0,124	0,315	0,143	0,084	0,197	0,067
18	0,13	0,296	0,068	0,276	0,206	0,088	0,103	0,075
19	0,122	0,39	0,178	0,261	0,233	0,104	0,19	0,044
20	0,15	0,242	0,043	0,268	0,114	0,184	0,16	0,056
21	0,157	0,198	0,15	0,197	0,231	0,096	0,239	0,062
22	0,24	0,206	0,111	0,187	0,263	0,172	0,205	0,059
23	0,205	0,249	0,108	0,21	0,216	0,132	0,117	0,052
24	0,12	0,27	0,056	0,177	0,242	0,092	0,241	0,073
25	0,131	0,243	0,068	0,241	0,215	0,16	0,207	0,041
Δ	0,1594	0,27224	0,10344	0,25192	0,23056	0,11744	0,19692	0,07048

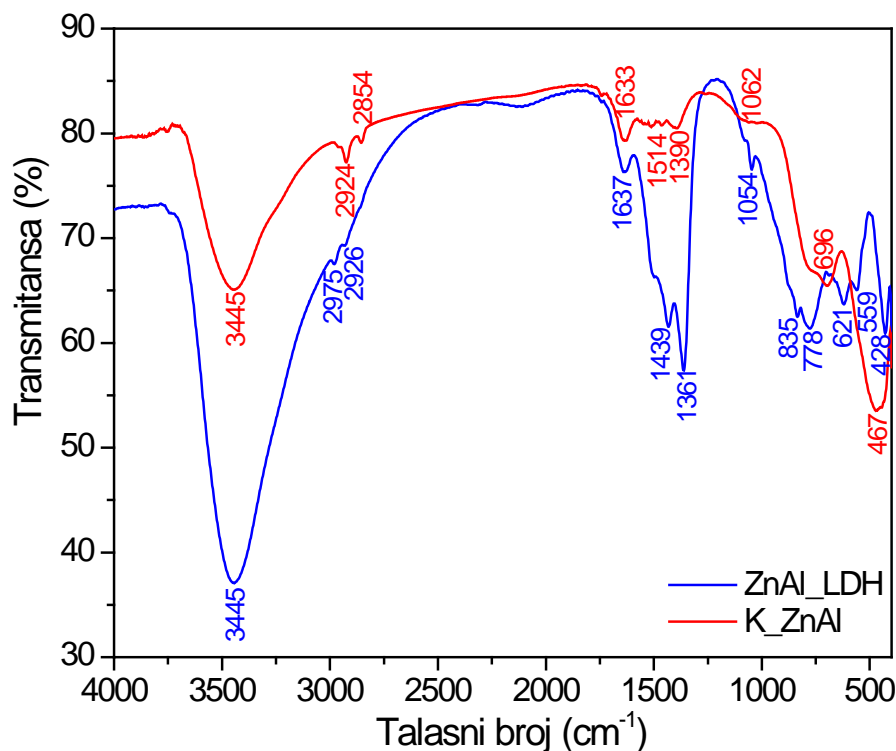
## 4.7 FTIR ANALIZA

Na osnovu prikazanih rezultata, kao i fotokatalitičkih i antimikrobnih osobina (diskutovanih detaljnije u poglavljima 4.9 i 4.16), utvrđeno je da je metoda sinteze bazne impregnacije najpogodnija za sintezu fotokatalizatora sa ciljanim osobinama fotokatalizatora. Iz pomenutih razloga FTIR analize su izvođene na uzorcima sintetisanim baznom impregnacijom sa različitim  $\text{TiO}_2$  udelima.

FTIR spektri sintetisanih i kalciniranih ZnAl\_LDH, aktivne  $\text{TiO}_2$  komponente i uzoraka impregniranih u baznoj sredini su snimani u intervalu talasnih brojeva od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 4.7.1 FTIR analiza aktivnog nosača i aktivne komponente

Slika 84 prikazuje FTIR spektre slojevitih hidroksida pre (ZnAl\_LDH) i nakon kalcinacije (K\_ZnAl). Kod uzorka ZnAl\_LDH se zapažaju karakteristični apsorpcioni pikovi slojevitih hidroksida sintetisanih koprecipitacijom ( $3445$ ,  $2975$ ,  $1637$ ,  $1439$ ,  $1370$  i  $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Pojava široke apsorpcione trake na  $3445 \text{ cm}^{-1}$  se objašnjava prisustvom  $\text{M}^{2+} - \text{OH}$  i  $\text{M}^{3+} - \text{OH}$  istezajućih vibracija hidroksilnih grupa ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) u sloju brusita LDH strukture [164]. Ova apsorpciona traka je obično praćena apsorpcionim trakama na  $\sim 2980 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  koje ukazuju na istezujuće vibracije međuslojnih molekula vode povezanih za međuslojne karbonatne anjone [165,166]. Apsorpcione trake na  $1370 \text{ cm}^{-1}$  se pojavljuju usled asimetrične istezujuće vibracije,  $\nu_3$ , međuslojnih karbonatnih anjona, a na  $1439 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na cepanje  $\nu_3$  vibracija karbonata [165,167]. Vibracione trake koje se pojavljuju obično između  $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na vibracione trake M-O i O-M-O grupa, gde je  $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Al}$  [164]. Pošto se ove apsorpcione trake javljaju u malim intenzitetima, pretpostavlja se da su nastale usled prisustva ZnO faze u uzorku ZnAl\_LDH, čije je prisustvo detektovano XRD analizom.

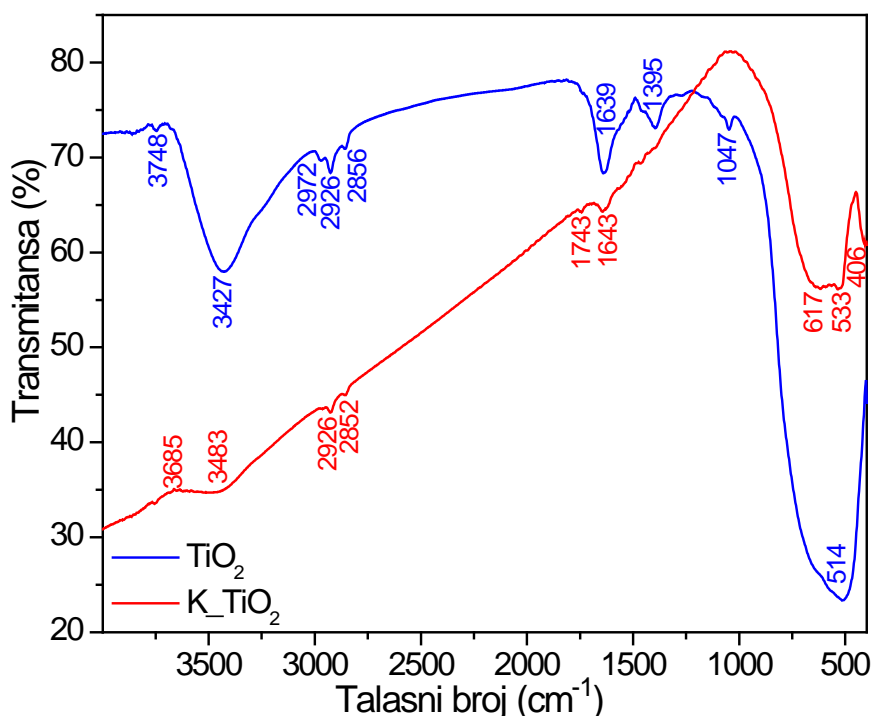


**Slika 84** FTIR spektri ZnAl\_LDH i K\_ZnAl uzoraka

Kod K\_ZnAl uzorka uočavaju se karakteristični pikovi mešovitih oksida dobijeni termičkom razgradnjom LDH ( $3445$ ,  $2924$ ,  $2854$ ,  $1633$ ,  $1514$ ,  $1390$ ,  $1062$ ,  $696$  i  $467 \text{ cm}^{-1}$ ). Usled kalcinacije dolazi do smanjenja intenziteta prvog apsorpcionog pika ( $3445 \text{ cm}^{-1}$ ) u

odnosu na ZnAl\_LDH što ukazuje na uklanjanje molekula vode iz slojevite strukture i na prisustvo  $M^{2+}$  - OH i  $M^{3+}$  - OH istezajućih vibracija hidroksilnih grupa ( $\nu_{O-H}$ ) [165]. Rame koje se pojavljuje uz ovaj pik, pomerajući se ka nižim talasnim brojevima, ukazuje na restriktivnu okolinu oko ostatka OH grupa usled kolapsa slojevite strukture [165]. Pretpostavlja se da se apsorpcione trake na  $2924\text{ cm}^{-1}$  i  $2854\text{ cm}^{-1}$  pojavljuju usled C-H istezajuće vibracije, dok apsorpcioni pikovi  $1633\text{ cm}^{-1}$ ,  $1514\text{ cm}^{-1}$  i  $1390\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na amorfna jedinjenja koja sadrže najverovatnije  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , OH i  $CO_3^{2-}$  jone, kao i da se  $Al^{3+}$  ugrađuje u ZnO fazu, detektovanu XRD analizom [168]. Pik na  $1062\text{ cm}^{-1}$  koji se pojavljuje sa malim intenzitetom se identifikuje kao  $CO_3^{2-}$  simetrične istezajuće vibracije,  $\nu_1$  [169]. Apсорpcione trake koje se pojavljuju na  $696\text{ cm}^{-1}$  i  $467\text{ cm}^{-1}$  se objašnjavaju u literaturi kao istezujuće vibracije Al-O u oktaedarnoj koordinaciji što ukazuje na transformaciju kristalne faze u spinel  $Al_2O_4$  fazu, koja je detektovana XRD analizom [165].

FTIR spektri aktivne komponente  $TiO_2$  ( $TiO_2$  i  $K\_TiO_2$ ) su prikazani na slici 85. Kod sušenog  $TiO_2$  uzorka se zapažaju apsorpcione trake na  $3748$ ,  $3427$ ,  $2972$ ,  $2926$ ,  $2856$ ,  $1639$ ,  $1395$ ,  $1047$  i  $514\text{ cm}^{-1}$ , dok se kod kalcinisanog uzorka uočavaju apsorpcione trake na  $3685$ ,  $3483$ ,  $2926$ ,  $2852$ ,  $1743$ ,  $1643$ ,  $617$ ,  $533$ ,  $406\text{ cm}^{-1}$ . Kod oba uzorka ove trake su većinom karakteristične za detekciju veza u  $TiO_2$ .



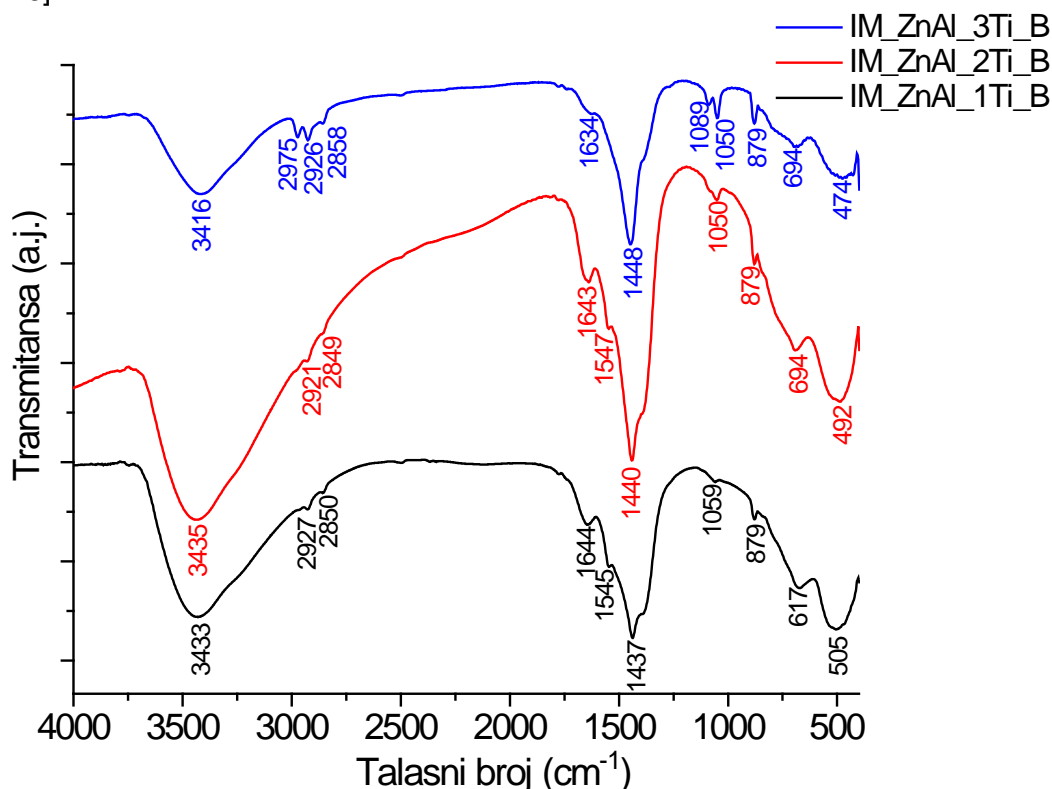
**Slika 85** FTIR spektri sušenog  $TiO_2$  i kalcinisanog  $TiO_2$  uzorka

Pojava široke apsorpcione trake kod  $TiO_2$  na  $3427\text{ cm}^{-1}$  koji obično prati apsorpciona traka  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$  se pripisuje adsorpciji vode i hidroksilnih grupa na površini [170]. Ova apsorpciona traka nije vidljiva kod kalcinisanog uzorka usled uklanjanja molekula vode i hidroksilnih grupa nakon kalcinacije. Apсорpciona traka malog intenziteta na  $3748\text{ cm}^{-1}$  kod sušenog uzorka nastaje usled oktaedarne koordinacije ( $4Ti^{4+}$ -OH) koja prema literaturnim navodima nastaje kada je u pitanju čista  $TiO_2$  faza [170], potvrđena XRD analizom. Kod kalcinisanog uzorka ova apsorpciona traka nije detektovana, ali je uočljiv širok pik malog intenziteta na  $3685\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na prisustvo tetraedarske koordinacije ( $6Ti^{3+}$ -OH). Ova koordinacija se pojavljuje kada su prisutni oksidi i anatas i rutil faze [170], koji su takođe detektovani XRD analizom nakon kalcinacije. Prema literaturnim navodima apsorpcione trake koje se pojavljuju u intervalu  $2900 - 2850\text{ cm}^{-1}$ ;  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  i  $1400 - 1381\text{ cm}^{-1}$  se mogu objasniti kao prisustvo  $TiO_2$  [171]. Kako bi se ustanovile i detektovale različite  $TiO_2$  faze potrebno je analizirati apsorpcione trake koje se pojavljuju u intervali od  $850 - 400\text{ cm}^{-1}$  [172, 173]. Kod uzorka  $TiO_2$  se zapaža široka apsorpciona traka velikog intenziteta na  $514\text{ cm}^{-1}$  koja ukazuje na Ti-O-Ti vibracije kristalne  $TiO_2$  anatas faze [170, 173, 174]. Pošto

ostale apsorpcione trake nisu detektovane u ovom uzorku, može se zaključiti da je dominantna faza kod uzorka kristalna anatasa  $\text{TiO}_2$  faza, kao što je i detektovano XRD analizom. Kod  $\text{K}_2\text{TiO}_2$  se pojavljuju tri apsorpcione trake na 617, 533 i 406  $\text{cm}^{-1}$ , koje ukazuju na prisustvo rutil  $\text{TiO}_2$  faze [170, 173, 174], međutim usled širokog pika na 533  $\text{cm}^{-1}$  pretpostavlja se da kod kalcinisanog uzorka nije prisutna samo rutil faza već i anatasa faza, koja je detektovana XRD analizom. Treba napomenuti da blago pomeranje apsorpcionih traka zavisi od nanočestica, od njihovog oblika i stepena agregacije, usled čega dolazi do modifikacije infracrvenog spektra, to jest do pomeranja pozicija vibracionih traka [173].

#### 4.7.2 FTIR analiza uzoraka impregniranih u baznoj sredini sa različitim $\text{TiO}_2$ udelima

Na slici 86 su prikazani FTIR spektri uzoraka impregniranih u baznoj sredini sa različitim udelima  $\text{TiO}_2$ . Primećuje se sličnost apsorpcionih traka kod IM\_ZnAl\_1Ti\_B i IM\_ZnAl\_2Ti\_B, dok uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B pokazuje različite apsorpcione trake. Pojava apsorpcione trake na  $\sim 3435 \text{ cm}^{-1}$  koja prati pik na  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  kod IM\_ZnAl\_1Ti\_B i IM\_ZnAl\_2Ti\_B ukazuje na prisustvo  $\text{M}^{2+}$ -OH i  $\text{M}^{3+}$ -OH istezajućih vibracija hidroksilnih grupa ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) u sloju brusita LDH strukture [164], kao i na istezujuće vibracije međuslojnih molekula vode povezanih za međuslojne karbonatne anjone [165, 166]. Apsorpciona traka kod uzorka IM\_ZnAl\_3Ti\_B je pomerena ka nižim talasnim brojevima ( $3416 \text{ cm}^{-1}$ ) i takođe je praćena blagim ramenom na  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ , što se pripisuje O-H istezujućim vibracijama i H-O-H savijajućim vibracijama nastalih usled malih količina  $\text{H}_2\text{O}$  u nanokristalnom ZnO [175;176].

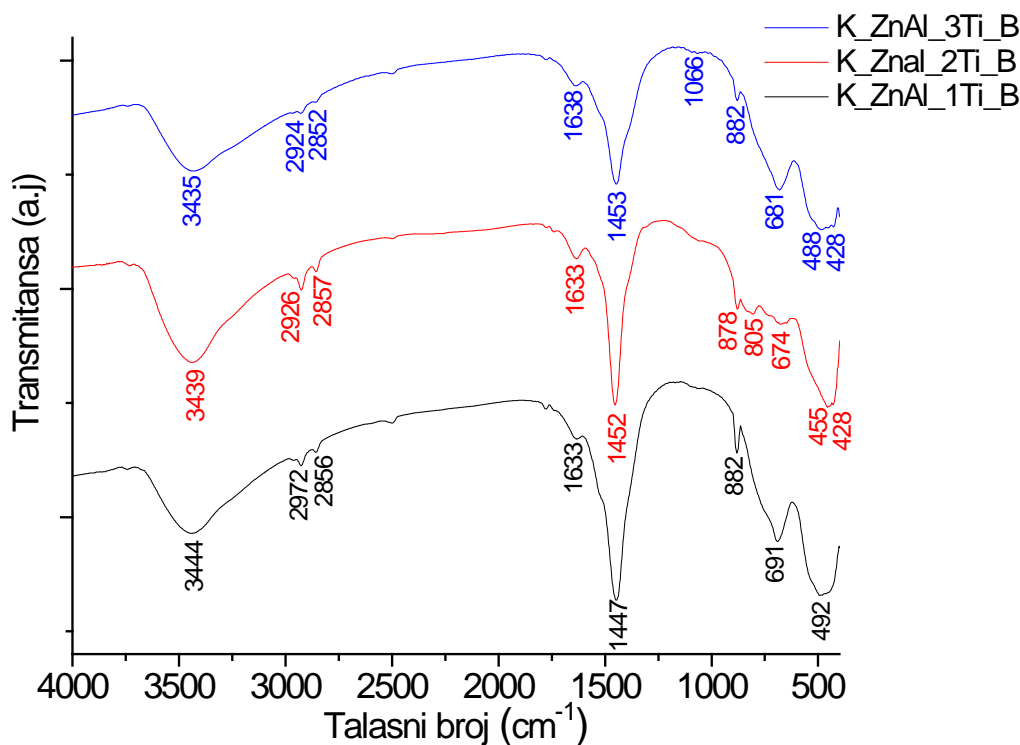


**Slika 86** FTIR spektri uzoraka impregniranih u baznoj sredini: IM\_ZnAl\_1Ti\_B; IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B uzorci

Zapažanja FTIR analize su u skladu sa rezultatima XRD analize gde je kod uzoraka IM\_ZnAl\_1Ti\_B i IM\_ZnAl\_2Ti\_B utvrđeno prisustvo slojevite LDH faze, dok je kod uzorka IM\_ZnAl\_3Ti\_B detektovana ZnO faza. Apsorpcione trake koje se pojavljuju kod sva tri uzorka između 2975 – 2849  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na C-H istezajuće vibracije [168], a pik koji se pojavljuje na  $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$  se identifikuje kao  $\text{CO}_3^{2-}$  simetrične istezajuće vibracije,  $\nu_1$  [169]. Kod uzoraka IM\_ZnAl\_1Ti\_B i IM\_ZnAl\_2Ti\_B zapažena je apsorpciona traka na  $\sim 1550$

koja ukazuje na prisustvo  $\text{TiO}_2$ . Ovo je u skladu sa XRD analizom gde je uočeno prisustvo  $\text{TiO}_2$  anatasa faze kod ovih uzoraka. Kod sva tri uzorka se pojavljuje apsorpciona traka na  $\sim 1439 \text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na cepanje  $\nu_3$  vibracija karbonata [165, 167] i/ili C-H savijajuće vibracije  $\text{CH}_2$  grupe [177;178]. Kod uzorka IM\_ZnAl\_3Ti\_B je uočena apsorpciona traka na  $1089 \text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na aksijalno istezujuće C-O vibracije zajedno sa istezujućim vibracijama susednih C-C veze [179]. Treba napomenuti da sve apsorpciono-vibracione trake koje se zapažaju obično između  $\sim 800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na vibracione trake M-O i O-M-O grupa, gde je  $M = \text{Zn, Al, Ti}$  [164]. Uzorci IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B pokazuju apsorpcione trake na  $\sim 694 \text{ cm}^{-1}$  i na  $474 - 492 \text{ cm}^{-1}$  koje ukazuju na prisustvo ZnO faze [180]. Pozicija, kao i pomeranje apsorpcionih traka kod ZnO zavise od morfologije i veličina čestica ZnO [181], usled čega se pri ispitivanju ovakvih materijala treba obratiti pažnja i na morfološke osobine. Pošto je  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  inverzan spinel, očekuju se apsorpcione trake  $\text{TiO}_6$ ,  $\text{ZnO}_6$  i  $\text{ZnO}_4$ , a apsorpcione trake koje se nalaze u intervalu  $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $\text{ZnO}_4$  vibracijama i samim tim ukazuju na prisustvo  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  u uzorcima IM\_ZnAl\_2Ti\_B i IM\_ZnAl\_3Ti\_B. Ova zapažanja su u skladu sa XRD analizom istih uzoraka. Uzorak sa najmanjim udelom  $\text{TiO}_2$  (IM\_ZnAl\_1Ti\_B) nema iste apsorpcione trake već se zapaža širok pik na  $\sim 505 \text{ cm}^{-1}$  koji se pripisuje Ti-O-Ti vibracijama kristalne  $\text{TiO}_2$  anatasa faze [173, 170, 174].

Nakon kalcinacije, slika 87, kod sva tri uzorka se zapažaju manji intenziteti apsorpcione trake na  $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$ , ukazujući na uklanjanje molekula vode iz strukture nakon kalcinacije [165].



**Slika 87** FTIR spektri uzoraka impregniranih u baznoj sredini i kalciniranih na  $500^\circ\text{C}$ : K\_ZnAl\_1Ti\_B; K\_ZnAl\_2Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B uzorci

Dupli apsorpcioni pikovi malih intenziteta koji se pojavljuju između  $2975 \text{ cm}^{-1} - 2852 \text{ cm}^{-1}$  se mogu pripisati u sva tri slučaja C-H istezajućim vibracijama, dok apsorpcione trake na  $\sim 1633 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na amorfna jedinjenja koja sadrže najverovatnije  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  jone, kao i da se  $\text{Al}^{3+}$  ugrađuje u ZnO fazu, detektovanu XRD analizom [168]. Kao i u kod prethodnih uzoraka, pojavljuje se apsorpciona traka na  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  ukazujući na cepanje  $\nu_3$  vibracija karbonata [165, 167].

Kod uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_B se uočava apsorpciona traka na  $1066 \text{ cm}^{-1}$  koja se identifikuje kao  $\text{CO}_3^{2-}$  simetrične istezajuće vibracije,  $\nu_1$  [169]. Prema mnogim autorima, sve apsorpcione trake koje se pojavljuju ispod talasne dužine od  $900 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na vibracione

trake M-O i O-M-O grupa, gde je M =Zn, Al, Ti [164]. Vibracione-apsorpcione trake koje se pojavljuju na  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  usled vibracija Ti-O veze [182], i trake između  $700 - 500 \text{ cm}^{-1}$  ukazuju na vibracije  $\text{TiO}_6$  grupa, a između  $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  na vibracije tetraedarne  $\text{ZnO}_4$  grupe. Prisustvo ovih apsorpcionih traka kod sva tri kalcinisana uzorka, ukazuje na prisustvo inverznog spinela  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  čiji je udeo veći kod uzoraka sa većim udelom  $\text{TiO}_2$  (K\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_2Ti\_B) [183].

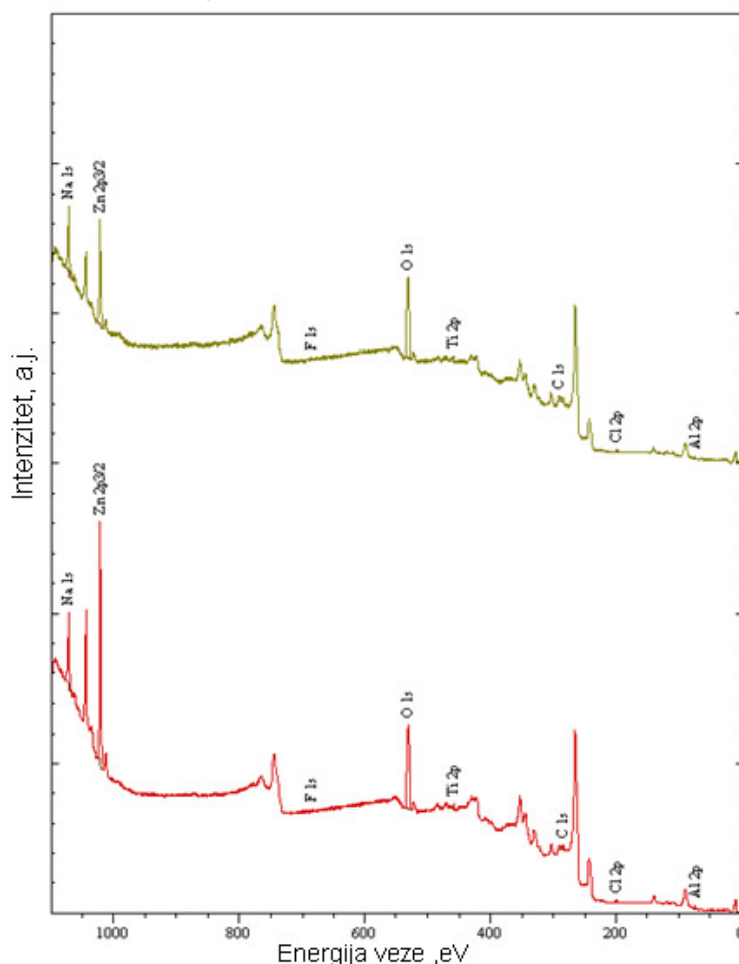
FTIR ispitivanje impregnisanih uzoraka pre i nakon kalcinacije su pokazala da nitratni anjoni nisu prisutni ni kod jednog uzorka jer apsorpciona traka na  $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ , karakteristična  $\text{NO}_3$  vibracije, nije detektovana [184]. Ovo potvrđuje uspešnu filtraciju svih uzoraka nakon sinteze.

## 4.8 FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS)

Za ispitivanja fotoelektronskom spektroskopijom kao kvalitativnom i kvantitativnom metodom površinske analize izabrani su uzorci sintetisani impregnacijom  $\text{TiO}_2$  u baznoj sredini na kalcinisan aktivni nosač ZnAl\_LDH sa najvećim udelom  $\text{TiO}_2$  (IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B), termički tretirani na  $100^\circ\text{C}$  i  $500^\circ\text{C}$ . Ovi uzorci su pokazali najveću efikasnost u reakcijama fotokatalitičke razgradnje boja, kao i najveće antimikrobnu aktivnost, kako je prikazano u poglavlju 4.16.

### 4.8.1 Kvalitativna analiza uzoraka IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B primenom različitih izvora zračenja

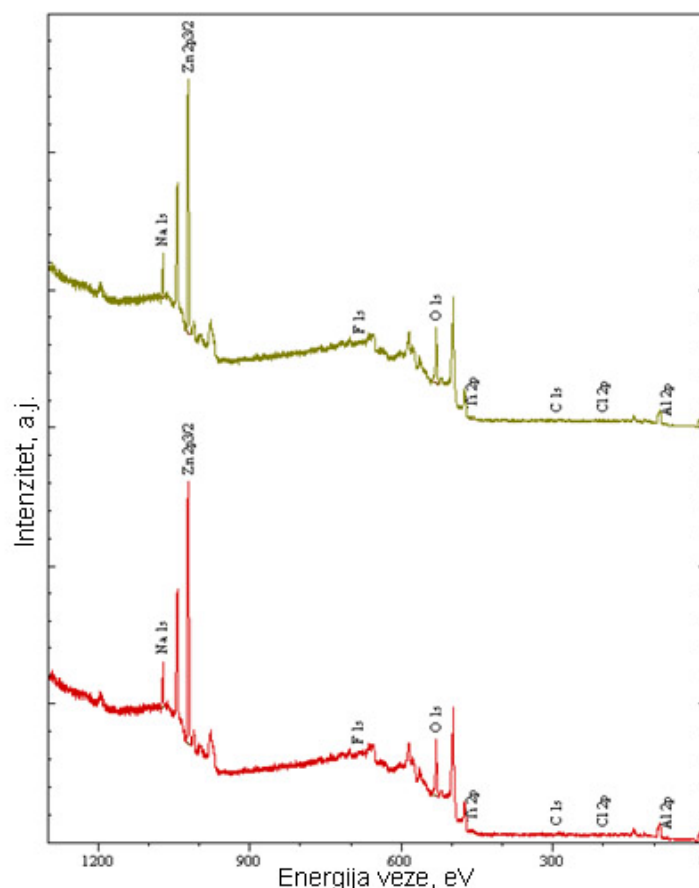
Primenom različitog izvora zračenja (Mg  $K\alpha$  i Al  $K\alpha$  zračenje) snimani su impregnisani IM\_ZnAl\_3Ti\_B i kalcinisani K\_ZnAl\_3Ti\_B uzorci i dobijeni su XPS pregledni spektri. Na slici 88 su prikazani pregledni spektri za IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B uzorke dobijeni upotrebom Mg  $K\alpha$  zračenja (manja analitička dubina). Na osnovu literaturnih podataka i programskog softvera CASA XPS utvrđeno je prisustvo Zn; Al, Ti, Na, O, C i Cl elemenata sa atomskim udelima prikazanim u tabeli 17.



**Slika 88** Pregledni spektri uzoraka IM\_ZnAl\_3Ti\_B (donji spektar) i K\_ZnAl\_3Ti\_B (gornji spektar) dobijeni primenom Mg  $K\alpha$  izvora zračenja sa atomskim udelima detektovanih elemenata

Slika 89 prikazuje pregledne spektre za IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B dobijenih upotrebom Al  $K\alpha$  zračenja (veća analitička dubina), gde je utvrđeno prisustvo istih elemenata kao pri Mg  $K\alpha$  zračenju, a atomske udele su prikazane u tabeli 17.





**Slika 89** Pregledni spektri uzoraka IM\_ZnAl\_3Ti\_B (donji spektar) i K\_ZnAl\_3Ti\_B (gornji spektar) dobijeni primenom Al K $\alpha$  izvora zračenja sa atomskim udelima detektovanih elemenata

**Tabela 17** Atomski udeli i energije veze (BE) detektovanih elemenata primenom Mg i Al K $\alpha$  zračenja kod uzoraka IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B

Tip ekscitacije	IM_ZnAl_3Ti_B				K_ZnAl_3Ti_B			
	Mg K $\alpha$		Al K $\alpha$		Mg K $\alpha$		Al K $\alpha$	
	BE (eV)	At %	BE (eV)	At %	BE (eV)	At %	BE (eV)	At %
O 1s	531,0701	51,43	530,8201	49,94	531,2484	55,3	530,7484	50,22
C 1s	284,8201	8,34	289,8201	6,04	290,7484	9,23	289,7484	6,07
Na 1s	1071,82	12,89	1071,32	9,45	1071,998	13,6	1071,2484	9,50
Al 2p	73,5701	6,72	73,0701	6,06	73,9984	8,53	72,9984	5,26
Ti 2p	485,5701	1,22	485,5701	1,03	458,498	1,35	458,4984	1,27
Zn 2p <sub>3/2</sub>	1021,57	17,37	1021,07	25,97	1021,748	9,46	1020,9984	26,05
Cl 2p	198,8201	1,79	199,5701	1,30	199,7484	2,17	199,4984	1,31
F 1s	684,8201	0,23	684,5701	0,20	685,4984	0,35	681,2484	0,31

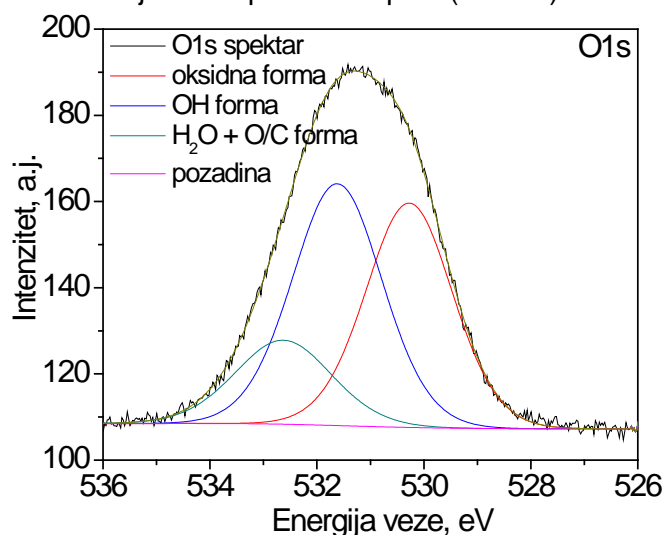
Na osnovu prikazanih preglednih spektara i podataka iz tabele može se primetiti da su detektovani isti elementi na površini uzoraka bez obzira na analitičku dubinu, ali u različitim atomskim udelima. Uočava se prisustvo očekivanih elemenata (Zn, Al, Ti, O, C). Prisustvo Na se objašnjava korišćenjem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> rastvora tokom bazne impregnacije TiO<sub>2</sub> na kalcinisan ZnAl mešoviti oksid. Mali detektovani atomski udeli fluora i hlora se objašnjava uticajem i detekcijom teflon trake koje se koristi u pripremi uzoraka u prahu.

Kada se uporede pregledni spektri dobijeni različitim izvorima zračenja, kod oba uzorka (sušen i kalcinisan) primećuje se manji atomski udeo Zn na površini nego u većoj dubini. Uzimajući u obzir analitičke dubine XPS merenja (ZnO, za Mg K $\alpha$ : h= 7,2 nm, a za

Al K $\alpha$ : 8,2 nm), može se zaključiti da se atomski udeo povećava u dubljim slojevima od 7 nm kod oba uzorka. Kod impregnisiranog uzorka (IM\_ZnAl\_3Ti\_B) udeo Zn je veći za 9 at. % kada je veća analitička dubina (veća od 7 nm), dok je kod kalcinisanog uzorka ova vrednost veća za 16 at. %. Kada se posmatra udeo Al kod uzoraka, uočava se malo veći udeo na površini nego u dubini (0,66 at. %) kod impregnisiranog uzorka, dok se nakon kalcinacije ovaj udeo povećava za 3 at. % na površini (do 7 nm) u odnosu na dublje slojeve. Relativno iste atomski udeli Ti su detektovani kod oba uzorka i pri oba izvora zračenja, gde nije primećena razlika pri promeni dubine merenja XPS analize. Iz ovih rezultata se može zaključiti da je distribucija Ti na površini impregnisiranih i kalciniranih uzoraka uniformna, što svakako ukazuje da uspešnu impregnaciju i raspodelu TiO<sub>2</sub> po površini nosača.

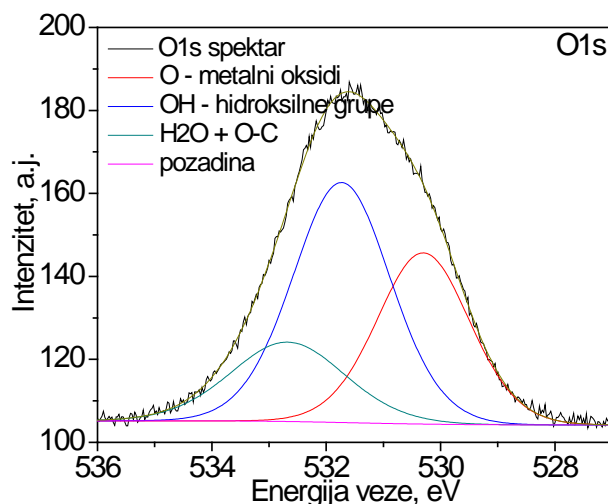
#### 4.8.2 Kvantitativna analiza uzoraka IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B

Za kvantitativnu XPS analizu, kao i određivanje oksidacionog stanja detektovanih elemenata, primenjuje se analiza visoke rezolucije svakog reprezentujućeg pika nakon čega se izvodi dekonvolucija, kako bi se utvrdilo okruženje detektovanog elementa na osnovu energije veze pika. Slike 90 i 91 prikazuju O 1s spektar visoke rezolucije za impregnisiran i kalcinisan uzorak, a tabela 18 prikazuje u kojim se oblicima kiseonik nalazi, na kojoj vrednosti energije veze i kolika je širina poluvisine pika (FWHM).



**Slika 90** O 1s spektar visoke rezolucije za uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B

Zapaža se da se kiseonik kod oba uzorka nalazi u četiri okruženja: oksidna forma (O-metal), hidroksilna grupa (OH-grupa) i u obliku adsorbovane vode i organskih jedinjenja.



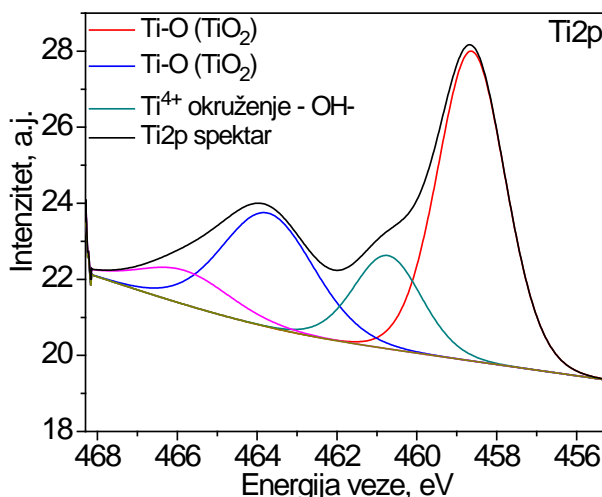
**Slika 91** O 1s spektar visoke rezolucije za uzorak K\_ZnAl\_3Ti\_B

Zbog prisustva različitih kiseoničnih formi kod impregnisanog i kalcinisanog uzorka uočava se da je odnos OH/O-metal = 1,11 za impregnisan uzorak, dok je odnos OH/O-metal = 1,48 za kalcinisan uzorak. Analizirajući vrednosti pomenutih odnosa može se zaključiti da razlika u odnosima nije velika i da je na površini kalcinisanog uzorka detektovano neznatno veće prisustvo hidroksilnih grupa u poređenju sa impregnisanim uzorkom kod kojeg se zapaža veći udeo oksidnih formi na površini. Nakon dekonvolucije pika O 1s spektra uočava se pik na 530,3 eV što ukazuje na prisustvo oksidnih formi kod oba uzorka, dok pik na 531,7 eV ukazuje na prisustvo hidroksilnih grupa na površini ovih uzoraka [185,186].

**Tabela 18** Prikaz kiseoničnih formi i udela (S) u procentima za impregnisan i kalcinisan uzorak na osnovu vrednosti energija veze (BE) i širine poluisine pika (FWHM)

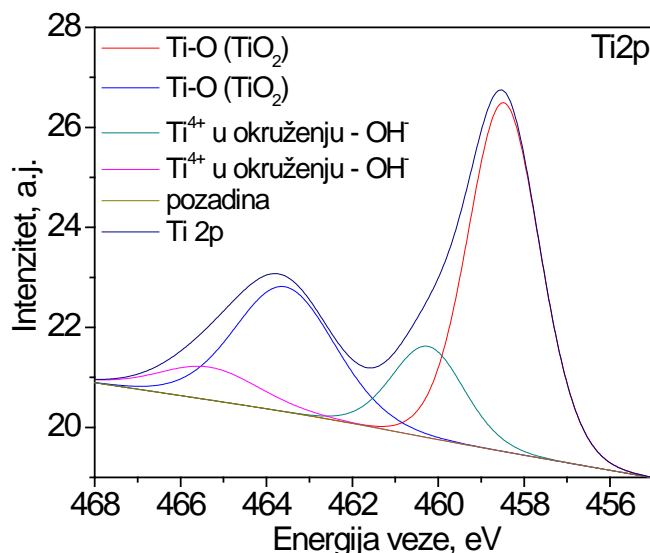
Za O 1s spektar visoke rezolucije						
Kiseonične forme	IM_ZnAl_3Ti_B			K_ZnAl_3Ti_B		
	BE(eV)	FWHM	S %	BE(eV)	FWHM	S %
<b>O – metalni oksidi</b>	530,3024	1,9118	32,81	530,2759	1,9098	39,45
<b>OH – hidroksilne grupe</b>	531,7313	2,0212	48,42	531,6194	1,9796	44,08
<b>H<sub>2</sub>O + O-C adsorbovana voda i organska jedinjenja</b>	532,6762	2,3575	18,76	532,6301	2,1298	16,47

Snimanjem spektra visoke rezolucije za Ti 2p dobijeni su pikovi za impregnisan i kalcinisan uzorak prikazani na slikama 92 i 93. Oksidaciono stanje Ti je detektovano na osnovu dekonvolucija ovih pikova i prikazano u tabeli 19.



**Slika 92** Ti 2p spektri visoke rezolucije za uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B

Kod oba uzorka spektar i podaci iz tabele ukazuju na prisustvo oksidne forme titana (Ti-O), dok dekonvolucija pika ukazuje na pojavu pika na energiji veze ~ 458,6 eV u različitom okruženju titana u odnosu na oksid – titanat, kao i titana u okruženju hidroksida posmatrajući pik na ~ 460 eV [186]. Udeli ovih formi su slični, ali je ipak veći udeo oksidnih formi Ti uočen kod kalcinisanog uzorka. Dobijene informacije o oksidacionom stanju i okruženju titana su u skladu sa XRD analizom, gde je utvrđeno prisustvo TiO<sub>2</sub> i ZnTiO<sub>2</sub> faze kod impregnisanih uzoraka (IM\_ZnAl\_3Ti\_B), što odgovara oksidnoj formi detektovanoj XPS analizom. Malo povećanje udela oksidne faze nakon kalcinacije detektovano XPS analizom je u skladu sa zapažanjima XRD analize kojom je utvrđeno povećanje udela ZnTiO<sub>2</sub> nakon kalcinacije. Može se zaključiti da na površini uzorka dolazi do uniformne distribucije titana koji je u željenim formama (oksidnim i hidroksilnim), te se i samim tim potvrđuje da je, iako je inicijalni udeo titana mali (3 mas.%), došlo do uspešne impregnacije ovih uzoraka.

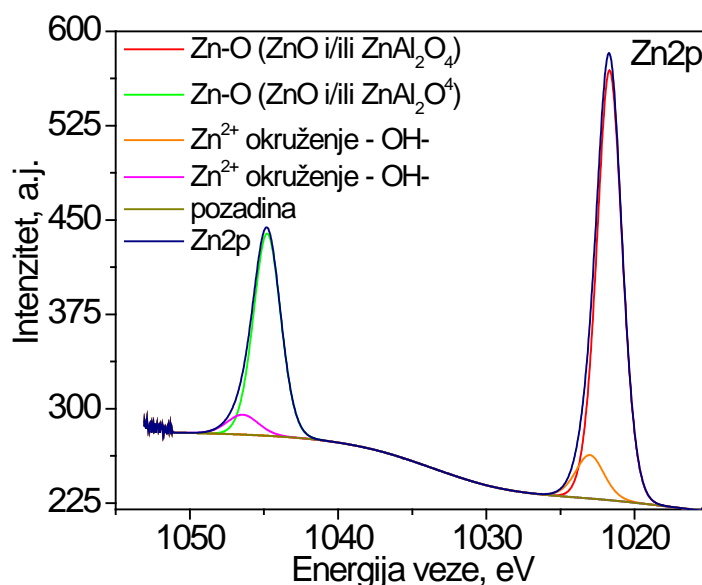


**Slika 93** Ti 2p spektri visoke rezolucije za uzorak K\_ZnAl\_3Ti\_B

**Tabela 19** Prikaz formi Ti i udela (S) u procentima za impregnisani i kalcinisan uzorak na osnovu vrednosti energija veze (BE) i širine poluvisine pika (FWHM)

Za Ti 2p spektar visoke rezolucije						
Forme Ti	IM ZnAl_3Ti_B			K ZnAl_3Ti_B		
	BE(eV)	FWHM	S %	BE(eV)	FWHM	S %
Ti-O (TiO <sub>2</sub> )	458,6297	1,9978	76,74	458,4747	1,9735	79,19
Ti <sup>4+</sup> u elektronegativnoj okruženju - OH <sup>-</sup>	460,7314	2,0102	23,26	460,2386	1,98	20,81

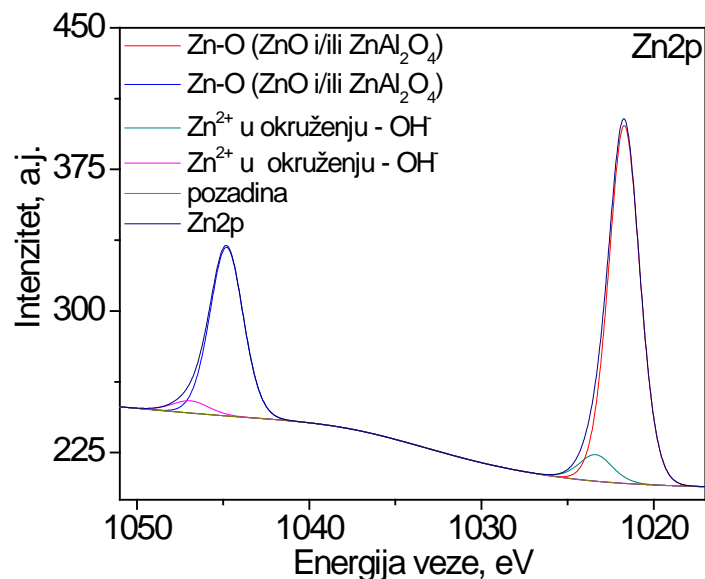
Spektri visoke rezolucije snimljeni za Zn 2p pik kod impregnisanog i kalcinisanog uzorka prikazani su na slikama 94 i 95. Prisustvo Zn različitih struktura je prikazano u tabeli 20. Uočava se prisustvo različitog okruženja cinka kod oba uzorka i to u oksidnoj (Zn-O) i hidroksilnoj formi (Zn-OH).



**Slika 94** Zn 2p spektri visoke rezolucije za uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B

Nakon dekonvolucije Zn 2p spektra, uočavaju se dva pika, jedan na oko 1021,7 eV, što ukazuje na oksidnu formu Zn, a drugi na oko 1023 eV koji ukazuje na hidroksilnu Zn formu [187]. Udeo dve različite forme Zn, ukazuje da je oksidna forma Zn zastupljenija kod kalcinisanog uzorka, dok se udeo hidroksilnih Zn formi povećava u impregnisanom uzorku.

Ovi rezultati su u skladu sa XRD analizom gde je uočen veći udeo ZnO,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  i  $\text{ZnTiO}_2$  faza nakon kalcinacije (K\_ZnAl\_3Ti\_B), dok se kod impregnisanog uzorka uočavaju hidroksilne forme (ZnAl-OH), kao i pomenute faze, ali u manjim udelima.

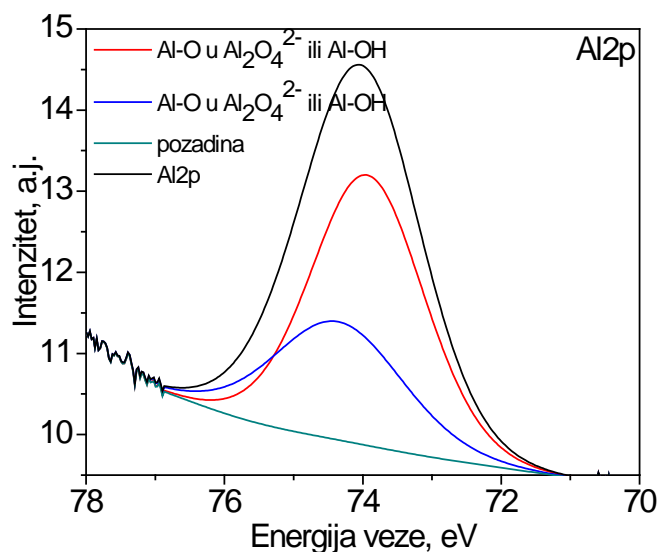


Slika 95 Zn 2p spektri visoke rezolucije za uzorak K\_ZnAl\_3Ti\_B

**Tabela 20** Prikaz formi Zn i udela (S) u procentima za impregnisan i kalcinisan uzorak na osnovu vrednosti energija veze (BE) i širine poluisine pika (FWHM)

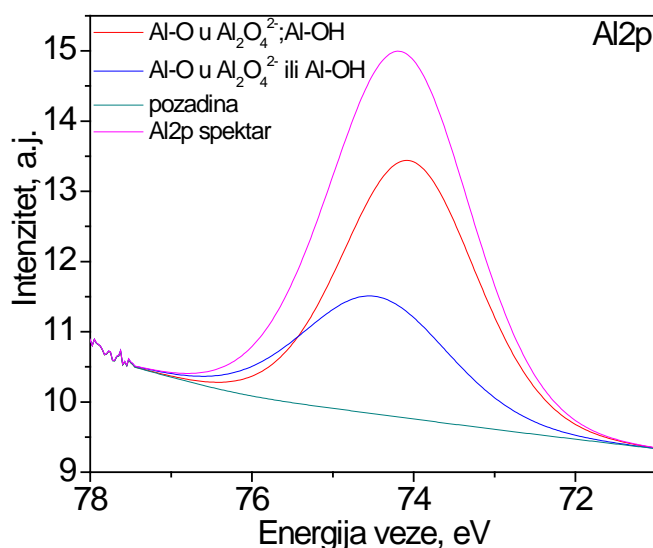
Za Zn 2p spektar visoke rezolucije						
Forme Zn	IM_ZnAl_3Ti_B			K_ZnAl_3Ti_B		
	BE(eV)	FWHM	S %	BE(eV)	FWHM	S %
Zn-O (ZnO i/ili $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )	1021,689	1,9945	89,82	1021,7113	2,1159	92,67
$\text{Zn}^{2+}$ u elektronegativnoj okruženju - OH	1023,019	2,2366	10,18	1023,3698	2,2548	7,33

Nakon snimanje spektara visoke rezolucije Al 2p za impregnisan i kalcinisan uzorak (slike 96 i 97), na osnovu okruženja i vrednosti energije Al 2p pika detektovana je oksidna forma aluminijuma na energiji veze oko 74 eV [188], tabela 21.



Slika 96 Al 2p spektri visoke rezolucije za uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B

Ova oksidna forma se može naći u sklopu  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$  ili  $\text{Al-OH}$ , te se na osnovu prikazanih rezultata može zaključiti da je udeo ove forme isti i kod impregnisanog i kod kalcinisanog uzorka. Detektovane forme aluminijuma su u skladu sa rezultatima dobijenim XRD analizom gde je uočena i oksidna i hidroksilna forma aluminijuma kod oba uzorka.



**Slika 97** Al 2p spektri visoke rezolucije za uzorak K\_ZnAl\_3Ti\_B

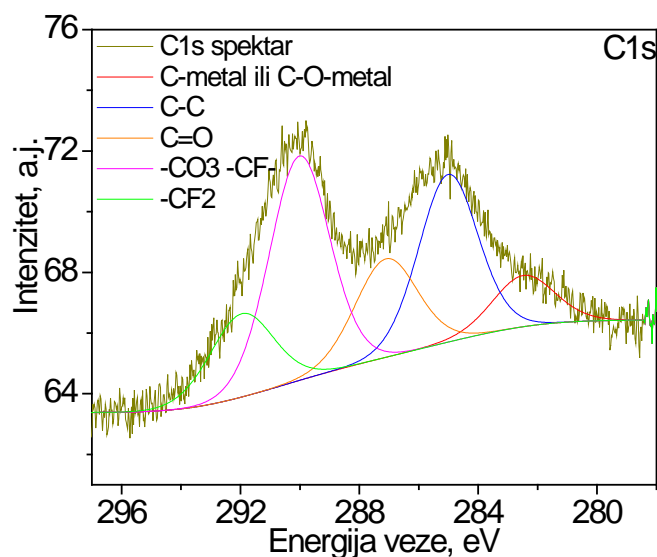
Iz rezultata dobijenih snimanjem spektra visoke rezolucije može se zaključiti da Al u svojoj formi ostaje nepromenjen nakon termičkog tretmana i samim tim ne utiče na fotokatalitičke performanse sintetisanog i kalcinisanog uzorka.

**Tabela 21** Prikaz formi Al udela (S) u procentima za impregnisan i kalcinisan uzorak na osnovu vrednosti energija veze (BE) i širine poluvisine pika (FWHM)

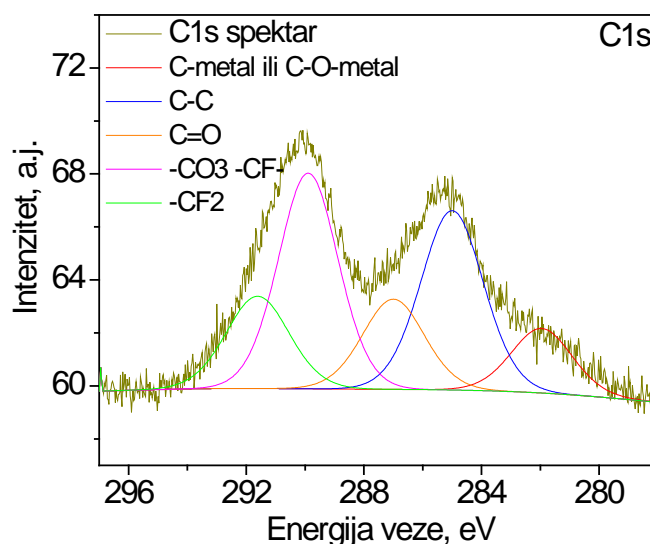
Za Al 2p spektar visoke rezolucije						
Forme Al	IM_ZnAl_3Ti_B			K_ZnAl_3Ti_B		
	BE(eV)	FWHM	S %	BE(eV)	FWHM	S %
Al-O u $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ili Al-OH formi	74,0608	1,929	100	73,9375	1,9124	100

Za analizu okruženja ugljenika na površini impregnisanog i kalcinisanog uzorka urađena je dekonvolucija pika C 1s visoke rezolucije (slike 98 i 99). Nakon dekonvolucije detektovano je pet ugljeničnih formi u različitim udelima koje su prikazane u tabeli 22. Može se zapaziti da se najveći udeo ugljenika kod oba uzorka nalazi u dve forme:  $-\text{CO}_3$  i  $-\text{CF}$  i  $-\text{CF}_2$ . Ove ugljenične forme se pojavljuju usled odziva iz teflona (adhezivne trake) koja je korišćena pri samoj pripremi uzorka za XPS analizu, te se ove forme ugljenika mogu zanemariti. Kod oba uzorka se u najvećoj meri pojavljuju forme alifatičnog ugljenika i karbonilne grupe, a pretpostavlja se da ove ugljenične forme potiču od organskih aditiva prisutnih u  $\text{TiO}_2$  komercijalnoj suspenziji korišćenoj prilikom impregnacije, a čije je prisustvo potvrđeno u ranijim ispitivanjima.

Kod oba uzorka detektovano je prisustvo ugljenika u formi C-metal ili C-O-metal koje su preostale iz sinteze slojevitih hidroksida i impregnacije u baznoj sredini. Razlike u količinama ovih formi kod oba uzorka su neznatne, te se smatra da ove forme ne utiču na fotokatalitičke performanse ovih uzorka.



Slika 98 C 1s spektri visoke rezolucije za uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B



Slika 99 C 1s spektri visoke rezolucije za uzorak K\_ZnAl\_3Ti\_B

Tabela 22 Prikaz kiseoničnih formi i udela (S) u procentima za impregnisan i kalcinisan uzorak na osnovu vrednosti energija veze (BE) i širine poluvisine pika (FWHM)

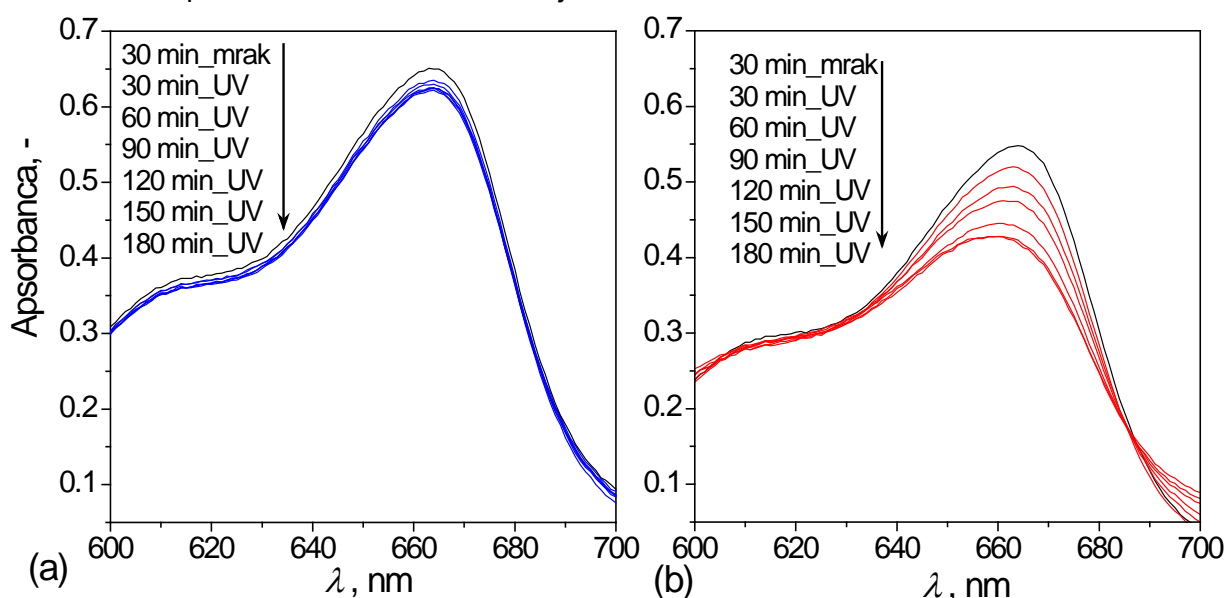
Ugljenične forme	Za C 1s spektar visoke rezolucije					
	IM_ZnAl_3Ti_B			K_ZnAl_3Ti_B		
	BE(eV)	FWHM	S %	BE(eV)	FWHM	S %
<b>C-metal ili C-O-metal (karbidi ili oksokarbidi)</b>	282,4784	2,4512	8,32	281,9558	2,4341	9,96
<b>C-C (alifatični ugljenik)</b>	285,01	2,3456	26,05	285,0	2,503	28,46
<b>C=O (karbonilne grupe)</b>	287,1012	2,4782	16,17	286,997	2,4782	14,17
<b>-CO<sub>3</sub> + -CF- (karbonatna i karbofluorinska jedinjenja)</b>	290,0157	2,3895	35,53	289,8931	2,3871	32,65
<b>-CF<sub>2</sub> (organska fluorinska jedinjenja)</b>	291,9566	2,5234	13,93	291,6138	2,5234	14,76



## 4.9 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI UV ZRAČENJU U REAKCIJI RAZGRADNJE METILENSKOG PLAVOG

### 4.9.1 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnost aktivnog nosača i aktivne komponente

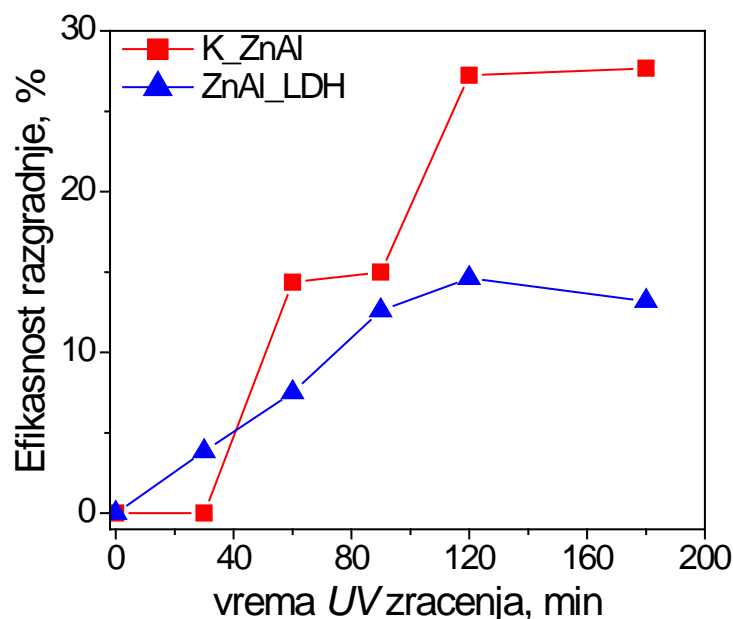
Fotokatalitička aktivnost ZnAl\_LDH i K\_ZnAl uzoraka, kao i aktivne komponente ( $\text{TiO}_2$  i  $\text{K}_2\text{TiO}_5$ ) je ispitivana praćenjem efikasnosti razgradnje rastvora metilenskog plavog pri UV zračenju. Efikasnost razgradnja je detektovana spektrofotometrijski preko pada koncentracije metilenskog plavog praćenog na osnovu promene intenziteta apsorpcije svetlosti na talasnoj dužini 664 nm, koja odgovara karakterističnom apsorpcionom maksimumu za ovu organsku boju. Na slici 100 su prikazani apsorpcioni spektri metilenskog plavog u intervalu talasnih dužina od 600 – 700 nm za rastvore izdvojene iz reakcione smeše u definisanim vremenskim periodima UV zračenja u prisustvu uzoraka ZnAl\_LDH i K\_ZnAl. Zapaža se da je kod kalcinisanog uzorka pad intenziteta apsorpcionih maksimuma tokom fotokatalitičke reakcije mnogo uočljiviji nego kod sušenog uzorka, što ukazuje na bolje fotokatalitičke performanse nakon kalcinacije.



**Slika 100** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog za (a) ZnAl\_LDH uzorak i (b) K\_ZnAl uzorak pri UV zračenju

Kako bi se kvantifikovao ovaj fotokatalitički efekat, slika 101 prikazuje fotokatalitičku konverziju ovih uzoraka izračunatu na osnovu intenziteta apsorpcionih maksimuma na 664 nm u definisanim vremenskim periodima toka fotokatalitičke reakcije. Uočeno je da sa porastom vremena izlaganja UV zračenju dolazi do porasta konverzije metilenskog plavog kod oba uzorka. Prema literaturnim navodima ovaj proces fotorazgradnje se objašnjava preko broja fotona, koji su potrebni za fotokatalitičku reakciju i koji se povećava sa vremenom izlaganja UV zračenju [40, 140]. Kod kalcinisanog uzorka (K\_ZnAl) efikasnost je mnogo veća (~ 30%) u odnosu na sušen uzorak (~ 14%), što se objašnjava prisustvom većeg udela ZnO faze, detektovane XRD analizom, jer se smatra da ova faza najvećim delom doprinosi poboljšanju fotokatalitička svojstva kalciniranih uzoraka [41, 139]. Pored ove faze,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinel faza, takođe detektovana XRD analizom kod kalcinisanog uzorka, doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti usled širine njene zabranjene zone od 3,8 eV koja je pogodna za fotokatalitičke procese [139, 189]. Teksturalne karakteristike K\_ZnAl takođe doprinose poboljšanim fotokatalitičkim performansama jer ovaj uzorak ima razvijenu poroznu strukturu i veliku specifičnu površinu, koja omogućava bolju dostupnost aktivnih centara prisutnih na površini uzorka za fotokatalitičku reakciju.

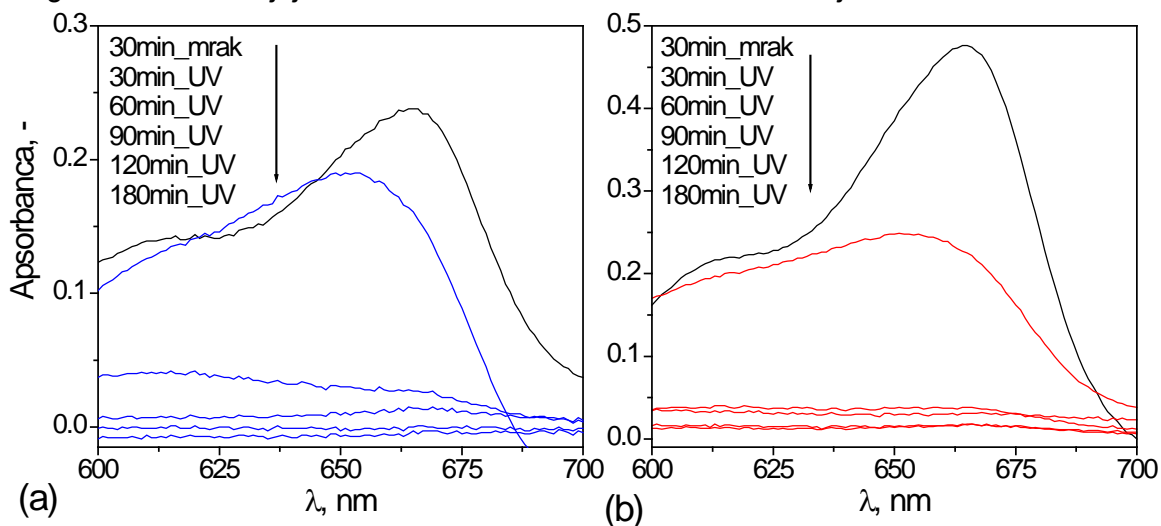




**Slika 101** Efikasnost razgradnje sušenog (ZnAl\_LDH) i kalcinisanog uzorka (K\_ZnAl) računata preko konverzije metilenskog plavog pri UV zračenju

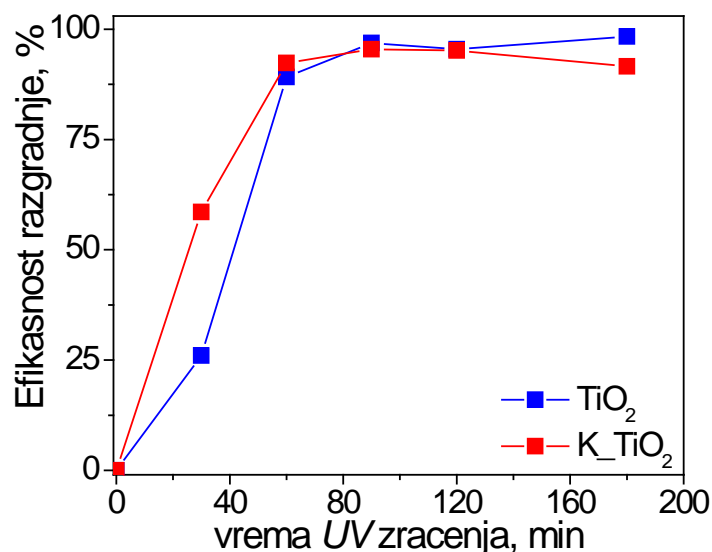
Može se zaključiti da kalcinisan uzorak ima stabilnu aktivnost u opsegu merenja UV zračenja, a da razlika u aktivnosti u odnosu na slojevitou strukturu LDH pre kalcinacije može pripisati formiranju novih ZnO i  $ZnAl_2O_4$  faza i razvijenoj poroznoj strukturi, koji su ključni za fotokatalitičke performanse ovih materijala [140].

Na slici 102 prikazani su apsorpcioni spektri u intervalu talasnih dužina od 600 – 700 nm koji su snimljeni u definisanim vremenskim periodima UV zračenja za sušen  $TiO_2$  i kalcinisan K\_  $TiO_2$  uzorak. Uočava se da je trend pada intenziteta apsorpcionog maksimuma sa vremenom UV zračenja kod oba uzorka relativno isti, i da se koncentracija metilenskog plavog drastično smanjuje sa vremenom toka fotokatalitičke reakcije.



**Slika 102** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog za (a)  $TiO_2$  uzorak i (b) K\_  $TiO_2$  uzorak pri UV zračenju

Kvantifikacijom ovih rezultata se dobijaju rezultati konverzije metilenskog plavog prikazane na slici 103. Efikasnost razgradnje kod oba uzorka dostiže vrednosti veću od ~ 90% nakon samo 60 min izlaganja UV zračenja.

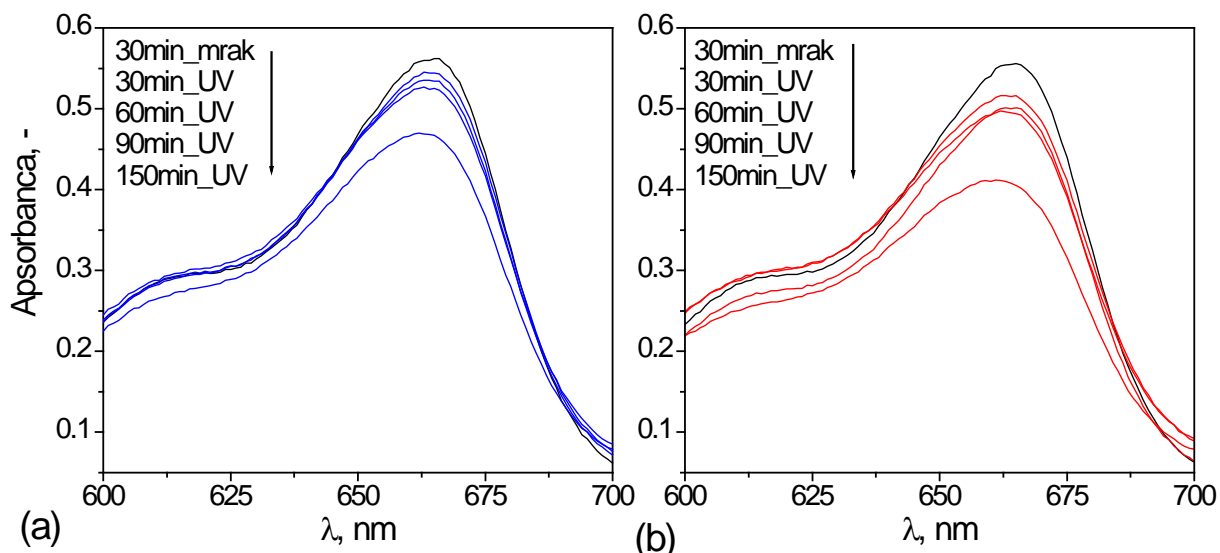


**Slika 103** Efikasnost razgradnje sušenog (TiO<sub>2</sub>) i kalcinisanog uzorka (K<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>) računata preko konverzije metilenskog plavog pri UV zračenju

Ovi rezultati su bili i očekivani jer je TiO<sub>2</sub> poznat kao dobar fotokatalizator. Međutim, treba napomenuti da je količina TiO<sub>2</sub> bila ista kao i količina nosača (ZnAl-LDH i K<sub>2</sub>ZnAl), a da se pri sintezi novih fotokatalitičkih nanokompozita koristi samo 3 mas% (2 i 1 mas%) od ukupne količine katalizatora. Takođe, prilikom izvođenja oglada za ispitivanje antimikrobne aktivnosti, TiO<sub>2</sub> u formi u kojoj je primenjen za impregnaciju nije pokazao antimikrobnu aktivnost, u smislu inhibicije rasta gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija, što je svakako jedan od ciljeva ove doktorske disertacije (detaljni opis u poglavlju 4.16).

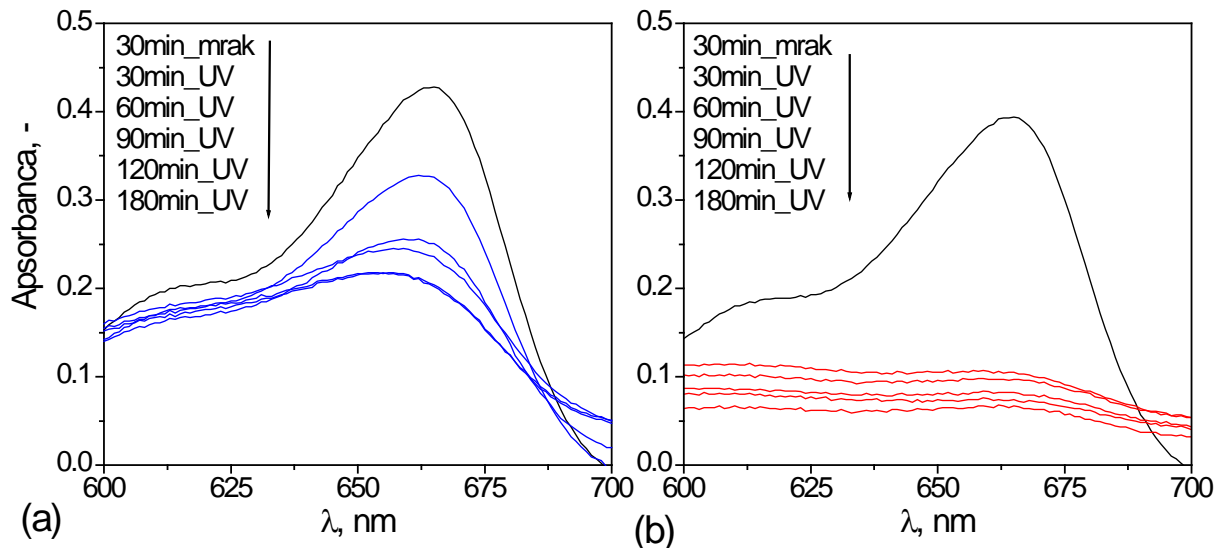
#### 4.9.2 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti uzoraka impregnisanih u neutralnoj i baznoj sredini

Fotokatalitička aktivnost impregnisanih sušenih i kalciniranih uzoraka je procenjena praćenjem razgradnje metilenskog plavog već prethodno opisanom spektrofotometrijskom metodom. Apsorpcioni spektri metilenskog plavog u intervalu talasnih dužina od 600 – 700 nm u definisanim vremenskim periodima UV zračenja, za sušene (IM-ZnAl-3Ti-V) i kalcinirane (K<sub>2</sub>ZnAl-3Ti-V) uzorke impregnisane u neutralnoj sredini prikazani su na slici 104. Kod oba uzorka se ne uočava značajniji pad intenziteta apsorpcionog maksimuma sa povećanjem vremena UV zračenja, što ukazuje na malu fotokatalitičku aktivnost i sušenih i kalciniranih uzoraka impregnisanih u neutralnoj sredini. Kalciniran uzorak (K<sub>2</sub>ZnAl-3Ti-V) ipak pokazuje veći pad intenziteta apsorpcionog maksimuma što se može objasniti prisustvom ZnO faze nakon kalcinacije potvrđenim rezultatima XRD analize. Mala fotokatalitička aktivnost oba uzorka se može objasniti rezultatima XRD analize, to jest prisustvom LDH faze (rekonstrukcija slojevite strukture tokom neutralne impregnacije usled efekta pamćenja) koja je najmanje aktivna. Takođe, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faza, koja je prisutna u uzorcima impregnisanim u baznoj sredini nije detektovana i predstavlja fazu koja doprinosi fotokatalitičkoj efikasnosti. Samim tim, ZnO faza je prevashodno zadužena za poboljšanje fotokatalitičkih performansi uzoraka impregnisanih u neutralnoj sredini.



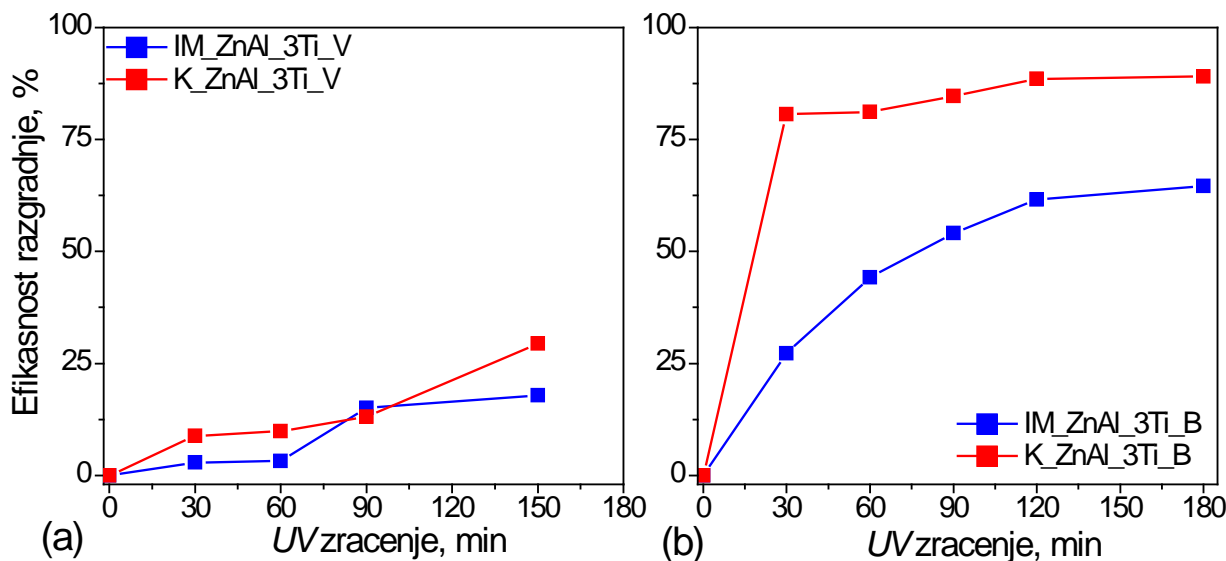
**Slika 104** ApSORPCIONI spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju za (a) IM\_ZnAl\_3Ti\_V i (b) K\_ZnAl\_3Ti\_V

Slika 105 prikazuje apSORPCIONE maksimume metilenskog plavog u zavisnosti od vremena izlaganja UV zračenju za IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B uzorke impregnirane u baznoj sredini. Zapaženo je da dolazi do značajnijeg pada intenziteta apSORPCIONIH maksimuma kod oba uzorka sa povećanjem vremena izlagana UV zračenju, što ukazuje na bolju fotokatalitičku aktivnost ovih uzoraka u poređenju sa uzorcima impregniranim u neutralnoj sredini. Uočeno je da kod kalcinisanog uzorka (K\_ZnAl\_3Ti\_B), slika 105(b), dolazi do drastičnog pada intenziteta apSORPCIONIH maksimuma već nakon 30 minuta izlaganja UV zračenju.



**Slika 105** ApSORPCIONI spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju za (a) IM\_ZnAl\_3Ti\_B i (b) K\_ZnAl\_3Ti\_B

Kada se kvantifikuju ovi rezultati preko stepena konverzije, dobijaju se vrednosti fotokatalitičke efikasnosti u zavisnosti od vremena izlaganja UV zračenju, prikazane na slici 106. Za uzorke impregnirane u neutralnoj sredini zapažena je veoma mala fotokatalitička aktivnost sušenog impregniranog uzorka (IM\_ZnAl\_3Ti\_V), slika 106(a), koja nakon 3 h izlaganja UV zračenju daje konverziju od svega 17,88%. Kalcinirani impregnirani uzorak (K\_ZnAl\_3Ti\_V) ima veću fotokatalitičku aktivnost jer dostiže efikasnost od 29,4%. Nedovoljna fotokatalitička aktivnost najverovatnije potiče od loše raspodele aktivne faze na površini katalizatora.



**Slika 106** Efikasnost razgradnje sušenih i kalciniranih uzoraka impregniranih u neutralnoj (a) i baznoj (b) sredini pri UV zračenju

Rezultati fotokatalitičkih ispitivanja uzoraka impregniranih u baznoj sredini prikazani na slici 106(b). Kod sušenog impregnisanog uzorka (IM\_ZnAl\_3Ti\_B) izmerena je daleko veća efikasnost razgradnje u poređenju sa IM\_ZnAl\_3Ti\_V uzorka koja je iznosila oko 60% nakon 3 h izlaganja UV zračenju. Najveća efikasnost fotokatalitičke razgradnje izmerena je kod kalcinisanog impregnisanog uzorka (K\_ZnAl\_3Ti\_B) i iznosila je 88,7 % već nakon 2 h izlaganja UV zračenju. Vizuelna potvrda velike fotokatalitičke aktivnosti je prikazana na slici 107, gde se uočava potpuna obezbojenost rastvora metilenskog plavog u prisustvu K\_ZnAl\_3Ti\_B nakon 3 h izlaganja UV zračenju.

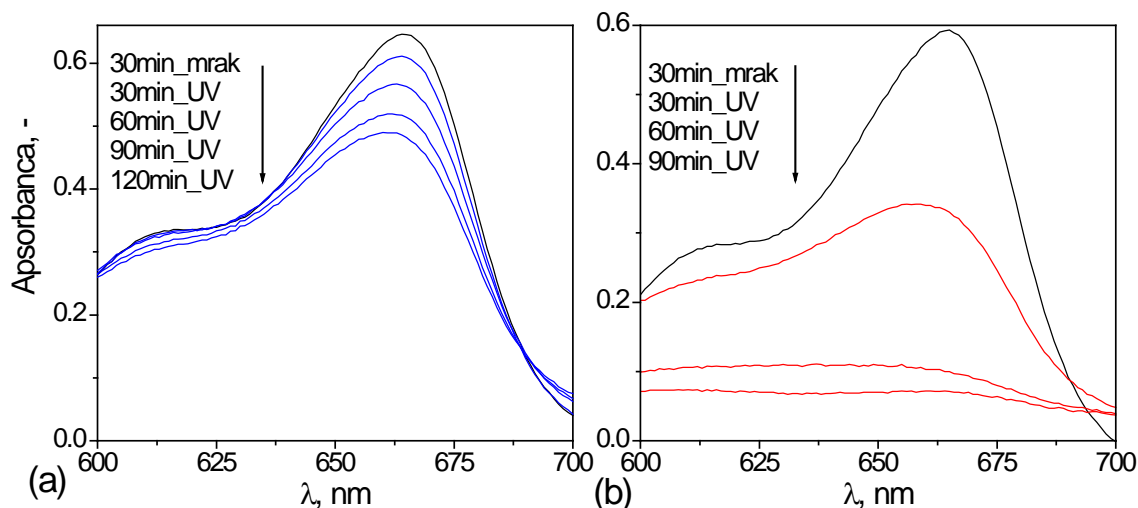


**Slika 107** Poređenje boje rastvora metilenskog plavog nakon 3 h UV zračenja, čaša sa rastvorom metilenskog plavog bez uzorka (levo) i čaša sa obezbojenim rastvorom metilenskog plavog sa uzorkom K\_ZnAl\_3Ti\_B (desno)

Ovako visoka aktivnost impregniranih uzoraka u baznoj sredini ide u prilog izboru ove metode impregnacije i potvrđuje pretpostavku da iniciranje efekta pamćenja (vraćanje slojevite strukture) mešanjem praha kalcinisanog nosača LDH sa baznim rastvorom, ima pozitivan efekat na vezivanje i raspoređivanje aktivne komponente u matricu slojevitih hidroksida. U ovakvim uslovima pretpostavlja se da dolazi do specifičnih interakcija na nanonivou, uz formiranje novih aktivnih centara pogodnih za iniciranje fotokatalitičke reakcije i u širem opsegu energija koji uključuje i deo vidljivog spektra. Zbog toga su uzorci sintetisani i impregnirani u baznoj sredini ispitivani u širem opsegu zračenja (diskutovano u poglavlju 4.12). Sinteza i impregnacija u neutralnoj sredini ne izaziva pomenutu interakciju, već tokom

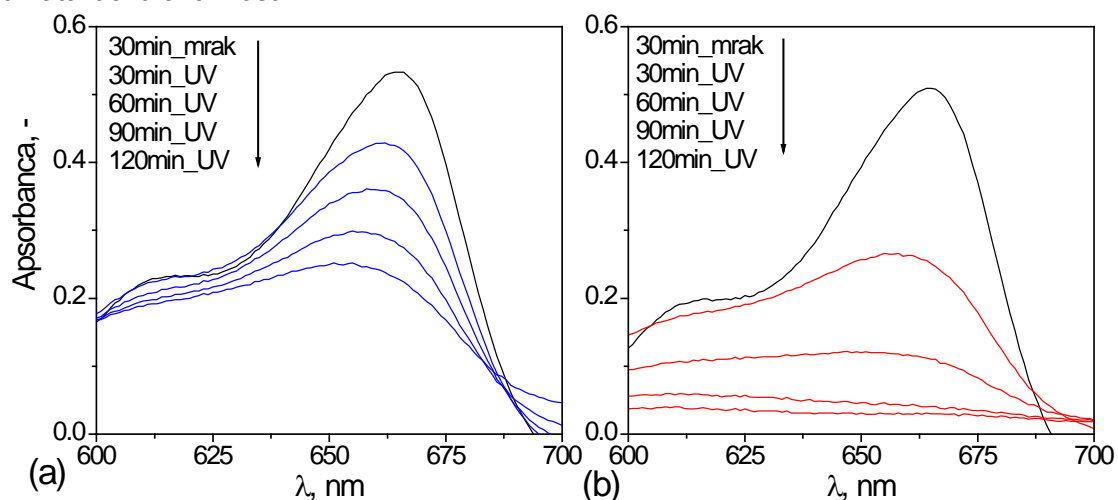
impregnacije inicira efekat pamćenja bez povoljnog vezivanja aktivne komponente, što potvrđuju rezultati XRD analize, kojom je utvrđeno prisustvo LDH faze kao i malih količina faze  $\text{TiO}_2$ . Uzimajući u obzir sve rezultate (efikasnosti razgradnje, XRD analiza, TG-DTA analiza, FTIR i XPS analiza), može se zaključiti da je impregnacija u baznoj sredini mnogo povoljnija za dobijanje željenih karakteristika fotokatalizatora. Iz ovih razloga za dalja ispitivanja odabrana je impregnacija u baznoj sredini i izvršeno je ispitivanje uticaja udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$  u baznoj sredini na fotokatalitičke performanse.

Apsorpcioni spektri metilenskog plavog u prisustvu sušenih i kalciniranih uzoraka impregnisani u baznoj sredini sa 1mas % i 2mas %  $\text{TiO}_2$  pokazuju isti trend kao i kod sušenog i kalcinisanog uzorka impregnisanog u baznoj sredini sa 3 mas%  $\text{TiO}_2$  (slika 108 i slika 109).



**Slika 108** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri *UV* zračenju za (a) IM\_ZnAl\_1Ti\_B i (b) K\_ZnAl\_1Ti\_B

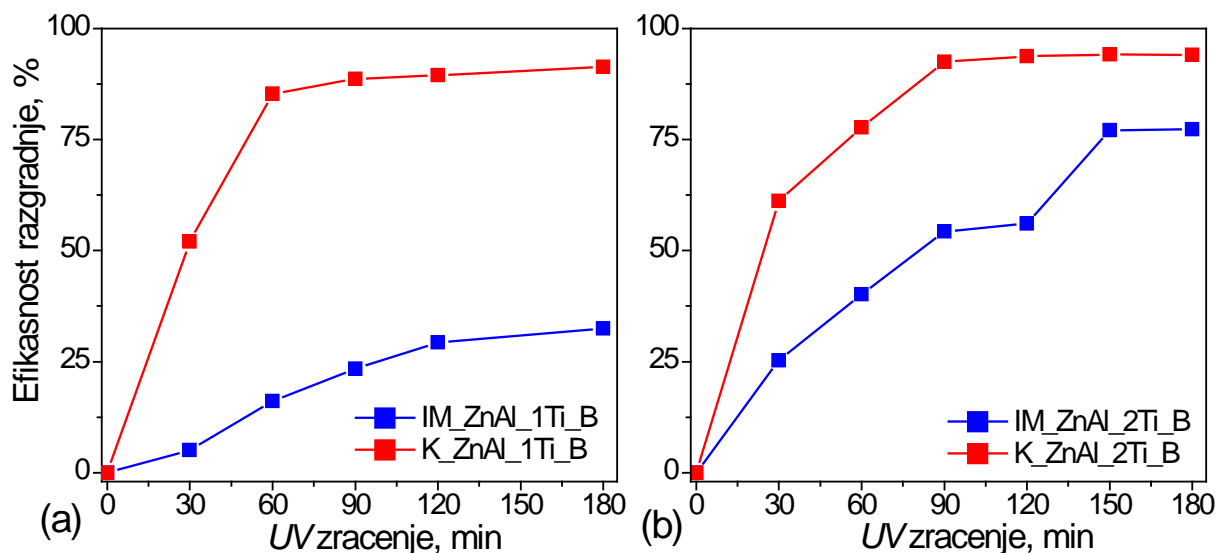
Kod sušenih i kalciniranih uzoraka sa 1 mas % i 2 mas %  $\text{TiO}_2$  uočeno je da sa povećanjem vremena izlaganja *UV* zračenju dolazi do pada intenziteta apsorpcionih maksimuma metilenskog plavog, pri čemu kalcinirani uzorci kao i u ranijem slučaju pokazuju bolju katalitičku aktivnost.



**Slika 109** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri *UV* zračenju za (a) IM\_ZnAl\_2Ti\_B i (b) K\_ZnAl\_2Ti\_B

Kalcinisan uzorak (K\_ZnAl\_1Ti\_B i K\_ZnAl\_2Ti\_B) pokazuje veći pad intenziteta apsorpcionog maksimuma što se objašnjava većim udelom ZnO faze detektovanog XRD analizom. Kada se uporede sušeni uzorci impregnisanim sa različitim udelima  $\text{TiO}_2$  (1mas % i 2mas %  $\text{TiO}_2$ ), uočava se da je veći pad intenziteta apsorpcionih maksimuma zapažen kod uzorka IM\_ZnAl\_2Ti\_B. Veća fotokatalitička aktivnost ovog uzorka potiče najverovatnije od

prisustva ZnO i  $Zn_2TiO_4$  faza, koje doprinose većoj fotokatalitičkoj aktivnosti [150, 190, 191]. Kvantifikacija ovih rezultata preko stepena konverzije je prikazana na slici 110, gde se potvrđuje i uočava da je razlika u efikasnosti razgradnje ovih uzoraka velika. Efikasnost IM\_ZnAl\_2Ti\_B dostiže 77 % nakon 180 min izlaganja UV zračenja, dok uzorak IM\_ZnAl\_1Ti\_B pri istom uslovima pokazuje samo 32 % efikasnosti. Nakon kalcinacije, oba uzorka pokazuju veliku efikasnost (K\_ZnAl\_1Ti\_B i K\_ZnAl\_2Ti\_B) koja iznosi preko 90 % nakon 180 min izlaganja UV zračenju. Razlika u efikasnosti ovih uzoraka nije uočljiva. Efikasnost K\_ZnAl\_2Ti\_B uzorka postiže plato nakon 90 min izlaganja UV zračenju na oko 94 %, dok se plato kod uzorka K\_ZnAl\_1Ti\_B postiže nakon 90 min pri efikasnosti od 89 %.



**Slika 110** Efikasnost razgradnje uzoraka impregniranih u baznoj pri UV zračenju (a) sušeni i kalcinirani IM\_ZnAl\_1Ti i (b) sušeni i kalcinirani IM\_ZnAl\_2Ti

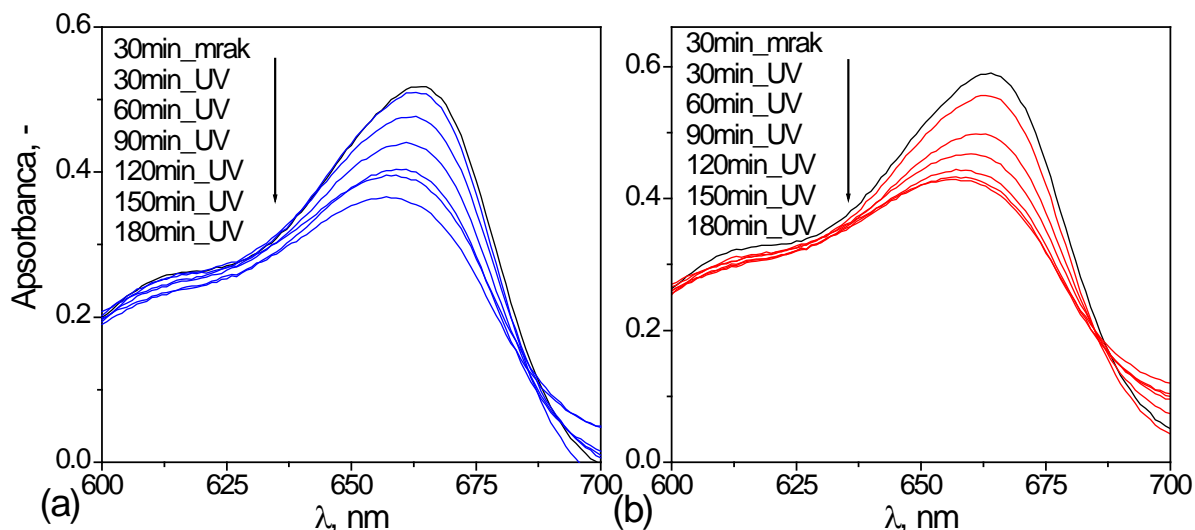
Sličnosti u fotokatalitičkim aktivnostima kalciniranih uzoraka se može objasniti preko sličnosti u faznom sastavu, kombinacije ZnO i  $Zn_2TiO_4$  faza detektovanih XRD analizom. Prema literaturnim navodima, čista  $Zn_2TiO_4$  faza se pokazala kao fotokatalitički neaktivna [191], dok u kombinaciji sa ZnO fazom, usled kuplovanja ovih poluprovodnih oksida, dolazi do razdvajanja naboja koji smanjuje rekombinaciju elektron-pozitivna šupljina. Ovaj fenomen doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti katalizatora [192].

### 4.9.3 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnost uzoraka sintetisani različitim metodama sinteze

Za utvrđivanje fotokatalitičkih performansi uzoraka sintetisanih različitim metodama, sa istim udelima  $TiO_2$ , uzoraka dobijenih baznom impregnacijom, zapreminskom koprecipitacijom i zajedničkom koprecipitacijom tretiranih na 100°C i 500°C poređene su efikasnosti razgradnje. Apsorpcioni spektri metilenskog plavog u prisustvu sušenih i kalciniranih uzoraka dobijenih zapreminskom koprecipitacijom imaju skoro istovetan trend pada kao i kod uzoraka dobijenih zajedničkom koprecipitacijom slika 111.

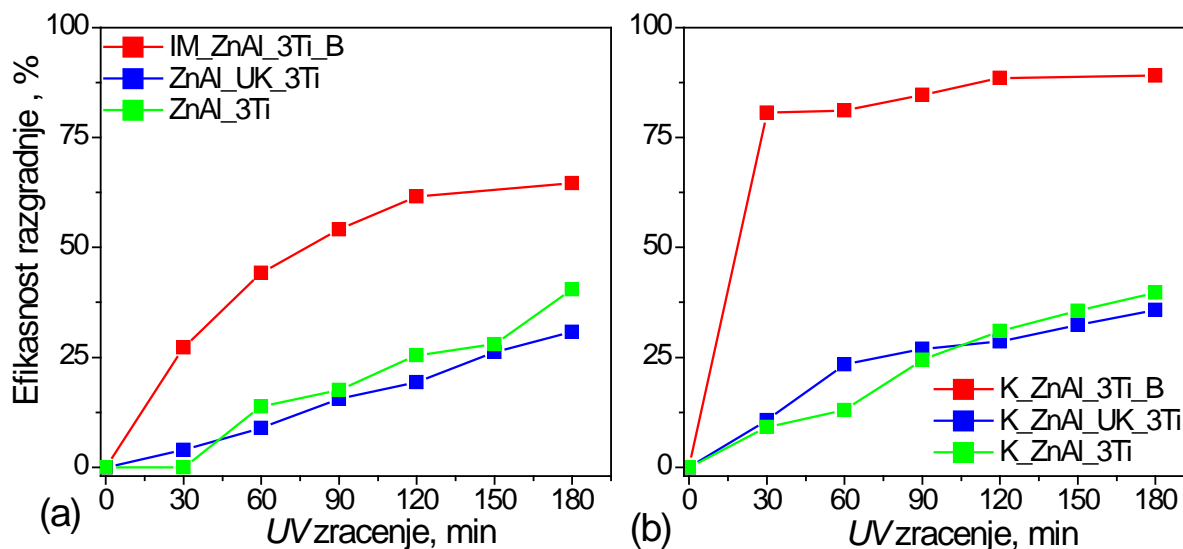
Zapaženo je da je pad intenziteta apsorpcionih maksimuma sa vremenom izlaganja UV zračenju sličan kod uzoraka sintetisanih metodama zapreminske i zajedničke koprecipitacije. Kao i u prethodnim slučajevima, kalcinirani uzorci su pokazali veći pad intenziteta apsorpcionog maksimuma, što se objašnjava prisustvom ZnO faze nakon kalcinacije detektovane XRD analizom.





**Slika 111** ApSORPCIONI SPEKTRI fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju za (a) ZnAl\_3Ti i (b) K\_ZnAl\_3Ti dobijenih metodom zajedničke koprecipitacije

Kvantifikovanjem ovih rezultata preko stepena konverzije dobijene su vrednosti efikasnosti razgradnje u zavisnosti od vremena izlaganja UV zračenju koje su, uključujući i vrednosti za uzorak sintetisan baznom impregnacijom, prikazane na slici 112. Uzorci ZnAl\_UK\_3Ti i ZnAl\_3Ti, kao što je prethodno uočeno, pokazuju veoma slično fotokatalitičko ponašanje. Nakon kalcinacije vrednosti efikasnosti razgradnje iznose oko 38 % nakon 180 min izlaganja UV zračenju.



**Slika 112** Efikasnost razgradnje sušenih (a) i kalciniranih (b) uzoraka dobijenih različitim metodama sinteze

Kada se rezultati ovih uzoraka uporede sa rezultatima uzorka dobijenog metodom bazne impregnacije, zapaženo je da impregnisan uzorak i pre i nakon kalcinacije pokazuje mnogo bolje fotokatalitičke performanse [146]. Ova velika fotokatalitička aktivnost potiče od ZnO i Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> faza, kao što je ranije pomenuto, koje direktno doprinose boljoj fotokatalitičkoj aktivnosti materijala. Ovi rezultati su potvrdili da su se kao najefikasniji fotokatalizatori pokazali uzorci sintetisani impregnacijom u baznoj sredini.

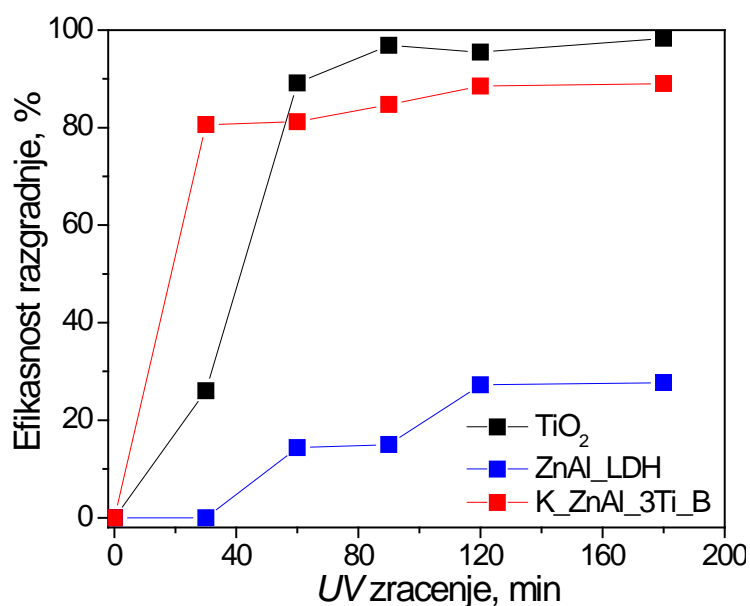
#### 4.9.4 Sinergetski efekat ZnAl\_LDH i TiO<sub>2</sub>

Za komparativna istraživanja mogućeg sinergetskog efekta, odabrani su relevantni ispitivani uzorci TiO<sub>2</sub>, ZnAl\_LDH i K\_ZnAl\_3Ti\_B i poređene su njihove efikasnosti



razgradnje metilenskog plavog, slika 113. Ova istraživanja bi bilo najbolje izvesti sa količinama prisutnih pojedinačnih komponenti  $\text{TiO}_2$ -Zn-Al sistema u uzorku K\_ZnAl\_3Ti\_B, međutim, zbog malog udela  $\text{TiO}_2$  u uzorku K\_ZnAl\_3Ti\_B, nije bilo tehnički izvodljivo merenje efikasnosti razgradnje tako male količine  $\text{TiO}_2$ , te je pri ispitivanjima, fotokatalitičke aktivnosti svih pomenutih uzoraka korišćena masa katalizatora of 50 mg.

Zapaža se da je uzorak  $\text{TiO}_2$  (50 mg) nakon 60 min izlaganja UV zračenju pokazao visoku fotokatalitičku aktivnost (90% MB konverzija), međutim kalcinisan K\_ZnAl\_3Ti (50 mg) dobijen impregnacijom u baznoj sredini (izračunato da je masa impregnisanog  $\text{TiO}_2$  1,46 mg) pokazuje veoma visoku fotokatalitičku aktivnost (preko 81 %) nakon 60 min. Uzimajući u obzir da je udeo  $\text{TiO}_2$  u impregnisanom uzorku drastično smanjen i da je fotokatalitička aktivnost samog nosača K\_ZnAl mala (~30%), ovako visoka efikasnost razgradnje K\_ZnAl\_3Ti direktno ukazuje na sinergetski efekat  $\text{TiO}_2$  i matrice slojevitog hidroksida ZnAl\_LDH u razvoju aktivne faze katalizatora u datim uslovima sinteze i termičkog tretmana [193].



**Slika 113** Efikasnost razgradnje metilenskog plavog  $\text{TiO}_2$ , ZnAl\_LDH i K\_ZnAl\_3Ti\_B uzoraka

Može se zaključiti da pogodnom metodom impregnacijom  $\text{TiO}_2$  na aktivni nosač (K\_ZnAl) mogu da se ostvare posebni kontakti između aktivne faze i aktivnog nosača koji imaju sinergetski efekat. Tokom sinteze dolazi do asocijacije  $\text{TiO}_2$  sa matricom LDH formirajući nanokompozite koji omogućuju disperziju aktivne komponente na nano-nivou i na taj način obezbeđuju poboljšane fotokatalitičke performanse sistema usled sinergetskog efekta komponenti fotokatalitičkog sistema.

## 4.10 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI SINTETISANIH UZORAKA U REAKCIJI RAZGRADNJE METIL ORANŽA

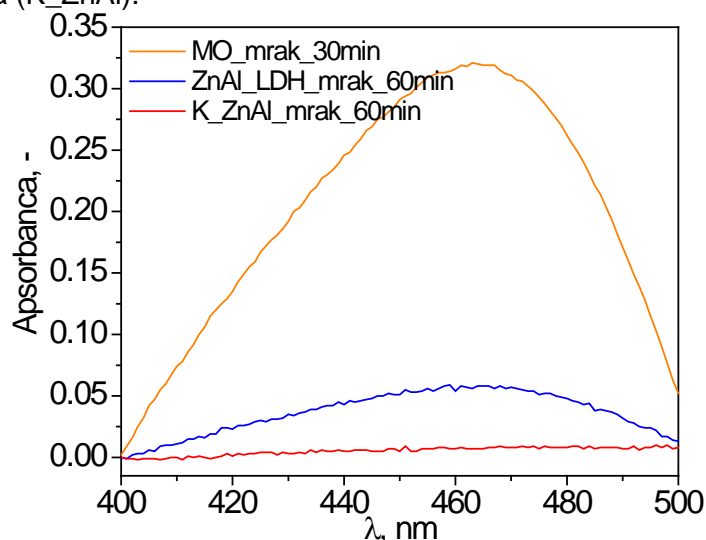
U ovom delu istraživanja, metil oranž (MO), anjonska boja, je korišćen za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sušenog ZnAl\_LDH i kalcinisanog K\_ZnAl. Komparativno je praćen tok razgradnje ovog test-jedinjenja pri dejstvu UV zračenja i u mraku primenom spektrofotometrijske metode, praćenjem intenziteta karakterističnog apsorpcionog maksimuma za ovo organsko jedinjenje na talasnoj dužini 464 nm. Apsorpcioni spektri su snimani u intervalu dužina od 400 – 500 nm u definisanim vremenskim periodima toka reakcije.

Rezultati su pokazali odstupanja u odnosu na model polutante tipa katjonskih boja (MB i RB). Slojeviti hidroksidi (ZnAl\_LDH) i njihovi mešoviti oksidi dobijeni kalcinacijom (K\_ZnAl) su pokazali da, pri veoma kratkom kontaktu sa vodenim rastvorom MO u mraku, dolazi do potpunog obezbojavanja ovog model polutanta, slika 114.



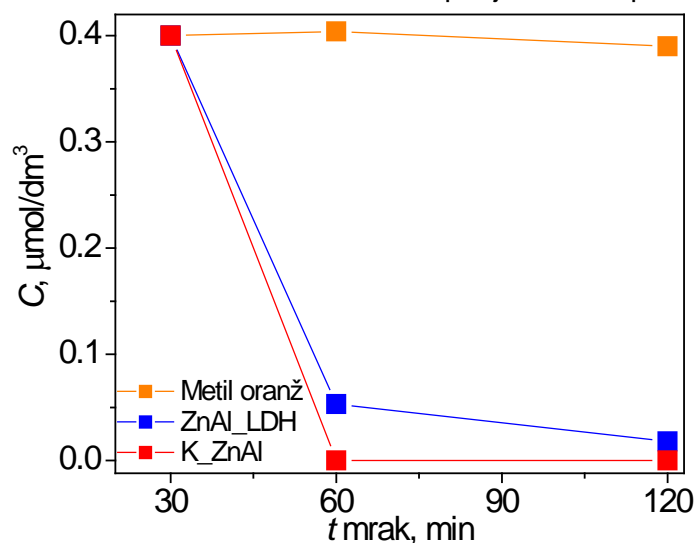
**Slika 114** Fotografija slepe probe, metil oranž bez LDH (a), potpuno obezbojavanje vodenog rastvora MO nakon kontakta sa LDH (b) [194].

Ovim se potvrđuje da u reakciji razgradnje anjonske boje kao model polutanta, adsorpcija predstavlja dominantan proces. Slika 115 prikazuje spektre MO gde se zapaža da nakon 60 min kontakta uzorka i metil oranža u mraku, dolazi do drastičnog pada intenziteta apsorpcionog maksimuma kod uzorka ZnAl\_LDH, to jest do potpunog nestanka pika kod kalcinisanog uzorka (K\_ZnAl).



**Slika 115** Apsorpcioni spektri adsorpcije metil oranža u mraku za ZnAl\_LDH i K\_ZnAl

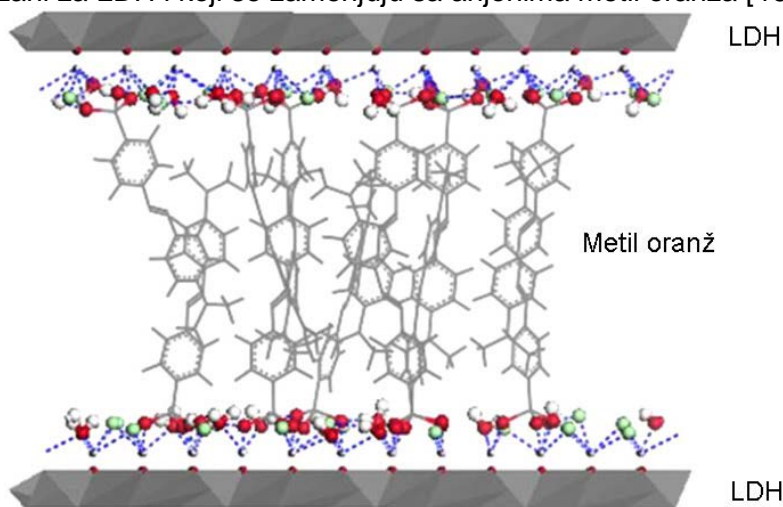
Vrednosti koncentracija MO nakon 30, 60 i 120 min kontakta uzoraka i metil oranža u mraku su predstavljeni na slici 116. Uočeno je da kalcinisan uzorak već nakon 30 min potpuno razgrađuje metil oranž, dok ZnAl\_LDH prouzrokuje nagli pad koncentracije i nakon 120 min dostiže nultu vrednost. Radi boljeg razumevanja ovog procesa, pH vrednost je merena u definisanim vremenskim intervalima i svaki put je iznosila  $\text{pH} = 6$ .



**Slika 116** Adsorpcija metil oranža kod ZnAL\_LDH i K\_ZnAl

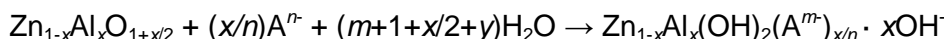
Prema literaturnim navodima, metil oranž je anjonska boja i ima sposobnost interkalacije u međuslojeve slojevitih hidroksida, a efikasnost adsorpcije zavisi od niza faktora kao što je: pH sredine, temperature, koncentracije MO, kao i od prirode i količina prisutnog katalizatora. U dosadašnjim literaturnim navodima su predložena dva mehanizma adsorpcije metil oranža za slojevite hidrokside i za mešovite okside nastale kalcinacijom slojevitih hidroksida.

Slojeviti hidroksidi zbog svojih povoljnih karakteristika imaju sposobnost da adsorbuju polutante, mogu supstituisati dvovalentne i trovalentne katjone u sloju sa drugim katjonima, dok se anjoni u međusloju mogu zameniti sa drugim anjonima modifikujući fizičke i hemijske osobine LDH [188]. Adsorpcija MO kod slojevitih hidroksida predstavlja interkalaciju molekula metil oranža u međusloj slojevitih hidroksida, usled prisutnih karbonatnih anjona koji su slabo vezani za LDH i koji se zamenjuju sa anjonima metil oranža [195], slika 117.

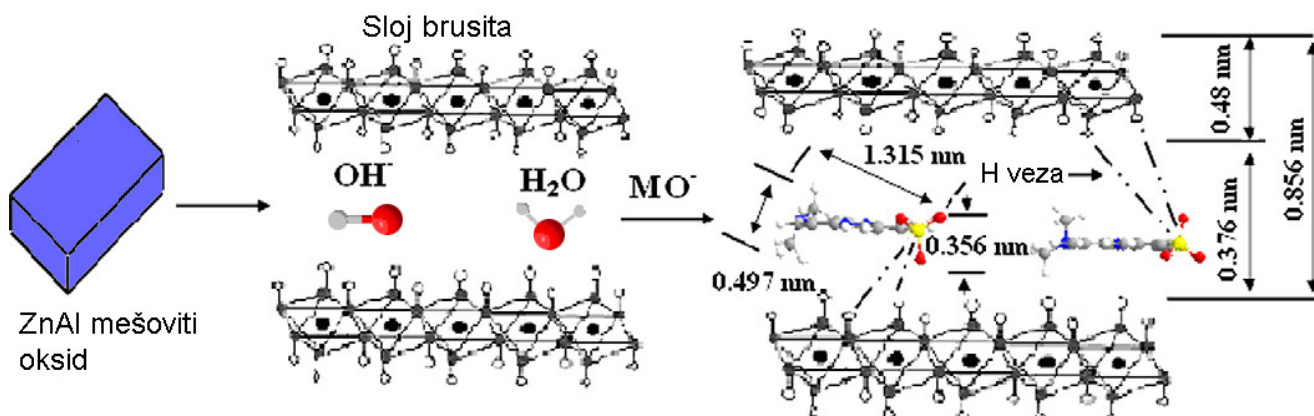


**Slika 117** Predložena shema interkalacije molekula metil oranža u međuslojni prostor slojevitih hidroksida: dobijen MO-LDH sistem [196].

Mehanizam adsorpcije metil oranž anjonske boje kod kalciniranih LDH se bazira na fenomenu efekta pamćenja usled čega dolazi do potpune rekonstrukcije slojevite strukture, kada kalcinirani mešoviti oksidi dolaze u kontakt sa vodenim rastvorom [197]:



Pretpostavlja se da nakon adsorpcije metil oranža, dolazi do rekonstrukcije slojevite strukture gde se većina OH anjona vezuju za MO i karbonatne jone koje se interkaliraju u međusloj LDH hemisorpcijom. MO joni se smeštaju po vertikalni monosloja koja prati orijentaciju molekularne debljine (0,356 nm), dok se  $\text{SO}_3^-$  grupe iz dva susedna MO jona povezuju dva LDH sloja preko vodonične veze i elektrostatičnog privlačenja, kako bi negativno naelektrisanje  $\text{SO}_3^-$  grupe neutralisalo pozitivno naelektrisanje slojeva [197], slika 118.



**Slika 118** Shematski prikaz MO adsorpcije na kalcinisan ZnAl [197]

Na osnovu ovih zapažanja i predloženih mehanizama, zaključeno je da adsorpcija MO anjonske boje predstavlja dominantan proces koji se odigrava tokom eksperimentalnih ispitivanja, te je upotreba MO kao model polutant neadekvatna za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti katalizatora na bazi LDH. Iz ovih razloga je odlučeno da se MO ne koristi u daljim ispitivanjima fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih katalizatora.

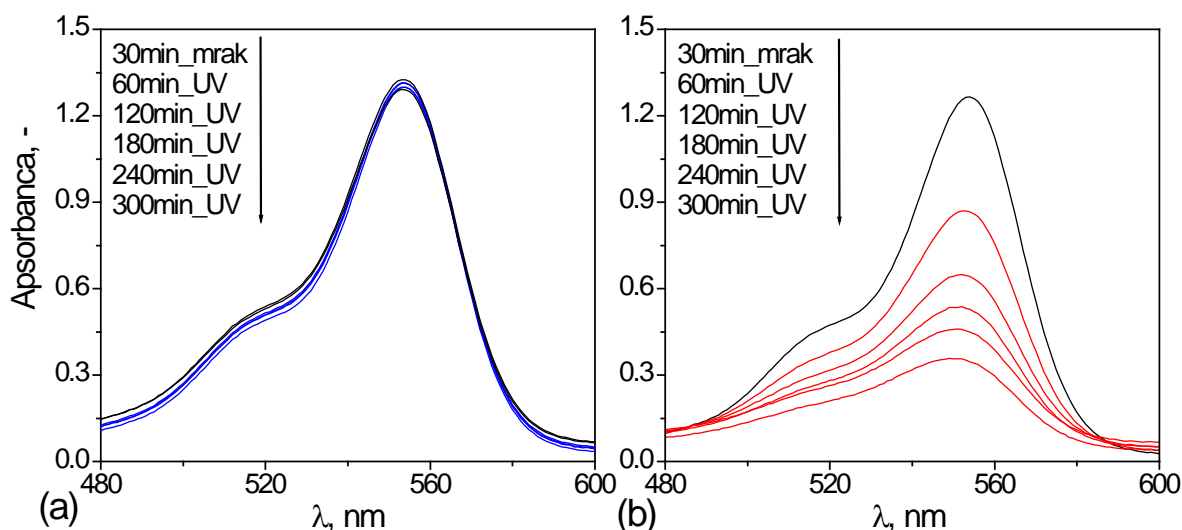
Međutim, izuzetna efikasna adsorpcija anjonske boje ukazuje na potencijalnu uspešnu upotrebu ovih sintetisanih materijala u procesu adsorpcije i uklanjanja anjonskih boja iz otpadnih voda na ovaj način.

## 4.11 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI UV ZRAČENJU U REAKCIJI RAZGRADNJE RODAMINA B KAO MODEL POLUTANTA

Ekperimentalno su potvrđeni literaturni navodi koji govore da je primena metilenskog plavog kao model polutanta u ispitivanju fotokatalitičke aktivnosti limitirana, jer se ova boja nakon dužeg vremena izlaganja UV zračenju (otprilike 24 h) samorazgrađuje i onemogućava fotokatalitička ispitivanja sa ovom azo-bojom pri dužim vremenima izlaganja UV zračenja. Iz ovih razloga je ispitivana fotokatalitička aktivnost najaktivnijih fotokatalizatora sa rodaminom B kao model polutantom. Rodamin B je stabilan pri UV zračenju, kao i pri sunčevom zračenju nakon više od 48 h izlaganja. Prosečan intenzitet UV zračenje u UV komori pri svim ogledima je iznosio 0,912 mW/cm<sup>2</sup>.

### 4.11.1 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti aktivnog nosača i aktivne komponente

Fotokatalitička aktivnost sušenog i kalcinisanog nosača (ZnAl\_LDH i K\_ZnAl), kao i aktivne komponente (TiO<sub>2</sub> i K\_TiO<sub>2</sub>) je ispitivana u reakciji razgradnje rodamina B pri UV zračenju. Efikasnost razgradnje je praćena spektrofotometrijski praćenjem intenziteta karakterističnog apsorpcionog maksimuma na talasnoj dužini od 554 nm. Slika 119 prikazuje apsorpcione spektre rodamina B u intervalu talasnih dužina od 480 – 600 nm, koji su snimani u definisanim vremenskim periodima UV zračenja za sušen i kalcinisan nosač. Pad apsorpcionog intenziteta maksimuma je mnogo veći kod kalcinisanog nego kod sušenog uzorka, što ukazuje na bolje fotokatalitičke performanse kalcinisanog uzorka. Kod ZnAl\_LDH uzorka pad intenziteta apsorpcionog maksimuma sa vremenom UV zračenja je veoma blag, gotovo neprimetan. Veliki pad koncentracije rodamina B kod primene kalcinisanog uzorka se objašnjava prisustvom fotokatalitički aktivnih ZnO i ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza, detektovanih kod ovog uzorka XRD analizom, kao i pogodnim teksturalnim karakteristikama [140].

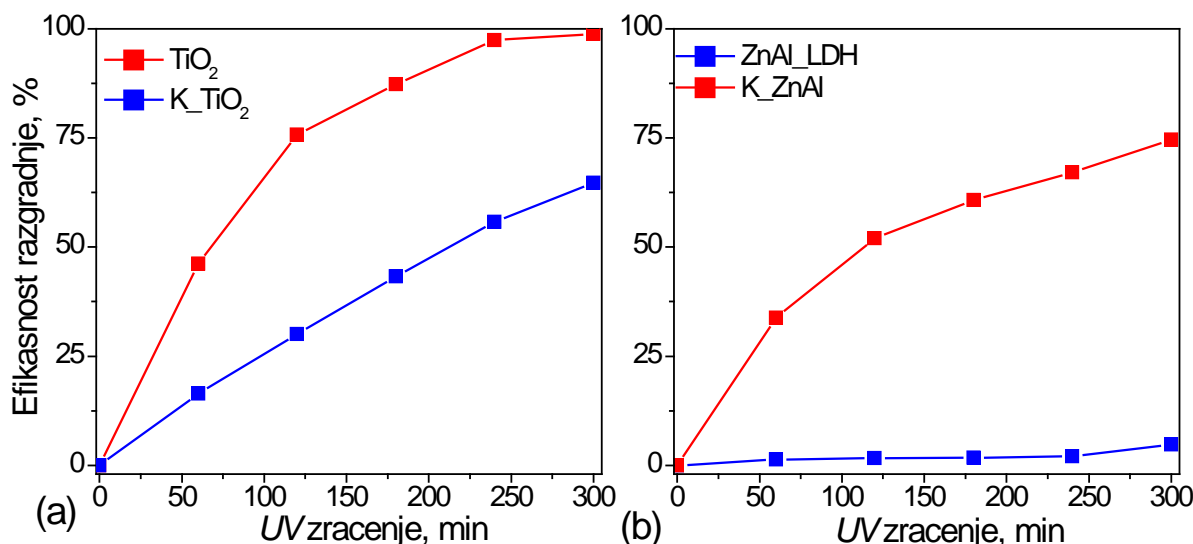


**Slika 119** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) ZnAl\_LDH i (b) K\_ZnAl pri UV zračenju

Kod aktivne komponente TiO<sub>2</sub> i K\_TiO<sub>2</sub> zapaža se sličan trend opadanja intenziteta karakterističnog maksimuma, kao i kod kalcinisanog nosača K\_ZnAl. Uočen je veći pad intenziteta apsorpcionog maksimuma sa vremenom UV zračenja kod sušenog TiO<sub>2</sub> uzorka nego kod kalcinisanog, što ukazuje na veću fotokatalitičku aktivnost sušenog uzorka. Ovakvo ponašanje se objašnjava faznim sastavom uzorka određenog XRD analizom, gde je uočena čista anatas faza kod sušenog uzorka i kombinacija anatas i rutil faza kod

kalcinisanog uzorka. Prema literaturnim navodima, anatas faza je aktivnija faza u poređenju sa rutil fazom čime se i objašnjava razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti ova dva uzorka.

Kvantifikacijom prikazanih rezultata se dobijaju rezultati efikasnosti razgradnje rodamina B koji su prikazani na slici 120. Kao što se i očekivalo, efikasnosti kod sušenog  $\text{TiO}_2$  uzorka dostiže 99 %, dok kod kalcinisanog  $\text{TiO}_2$  nakon 300 min  $UV$  zračenja dostiže oko 65 %. Kalcinisan  $\text{K\_ZnAl}$  ima efikasnosti oko 74 %, dok sušen ( $\text{ZnAl\_LDH}$ ) uzorak pokazuje najmanju efikasnosti razgradnje od oko 5 % nakon 300 min  $UV$  zračenja.



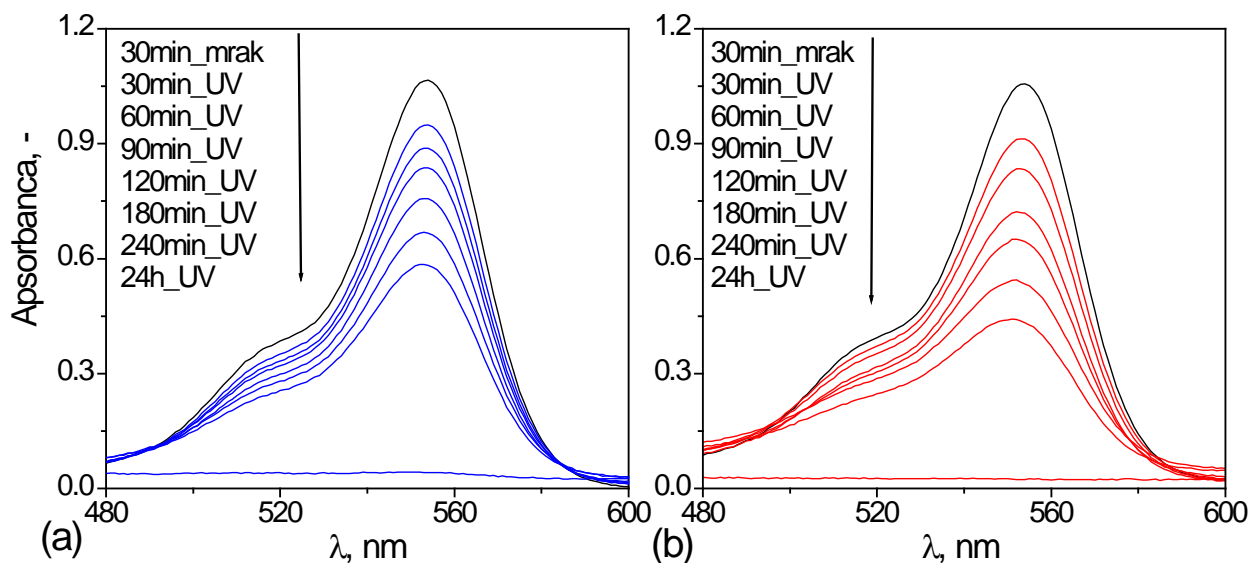
Slika 120 Efikasnosti razgradnje RB sušenog i kalcinisanog  $\text{TiO}_2$  (a) i  $\text{ZnAl}$  (b) pri  $UV$  zračenju

#### 4.11.2 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti uzorka impregniranih u baznoj sredini sa različitim $\text{TiO}_2$ udelima

Na osnovu prethodnih ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti praćenjem razgradnje metilenskog plavog pri  $UV$  zračenju, zapaženo je da su uzorci koji su dobijeni baznom impregnacijom najaktivniji. Iz pomenutih razloga, fotokatalitička aktivnost ovih uzoraka je ispitivana sa stabilnijim model polutantom (rodaminom B) pri dužem vremenskom periodu izlaganja  $UV$  zračenju.

Slika 121 prikazuje apsorpcione trake rodamina B pri različitim vremenima izlaganja  $UV$  zračenju za sušene i kalcinisane uzorke impregnirane u baznoj sredini sa 1 mas %  $\text{TiO}_2$ . Uočeno je da je u istom vremenskom periodu  $UV$  zračenja došlo do većeg pada intenziteta maksimuma kod kalcinisanog uzorka. Međutim, nakon 24 h izlaganja  $UV$  zračenja, zapažena je potpuna razgradnja rodamina B kod oba uzorka što ukazuje na izuzetnu fotokatalitičku aktivnost.

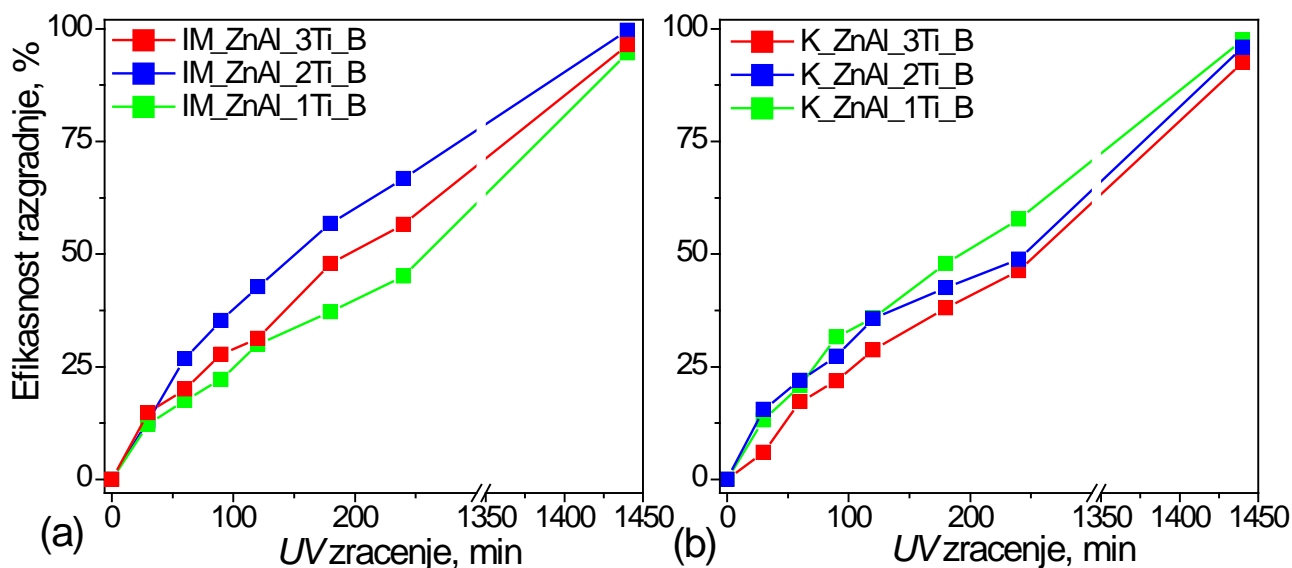




**Slika 121** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) IM\_1Ti\_ZnAl\_B i (b) K\_ZnAl\_1Ti\_B pri UV zračenju

Trend pada koncentracije, to jest intenziteta maksimuma, kod sušenih i kalciniranih uzoraka impregniranih u baznoj sredini sa 2 mas %  $\text{TiO}_2$  i 3 mas %  $\text{TiO}_2$  je isti kao i kod uzorka impregniranog sa 1 mas %  $\text{TiO}_2$ . Nakon 24 h izlaganja UV zračenju takođe dolazi do potpune razgradnje rodamina B ukazujući na veoma visoku aktivnost oba uzoraka. Iz ovih rezultata se može zaključiti da pri dužem vremenskom periodu izlaganja UV zračenju ispitivani udeo  $\text{TiO}_2$  pri impregnaciji, kao i termički tretman uzorka nema veliki uticaj na fotokatalitičku aktivnost.

Kvantifikacijom vrednosti iz apsorpcionih spektara izračunata je efikasnosti razgradnje za svaki uzorak i prikazana na slici 122 za sušen i kalcinisan uzorak. Uočava se da se efikasnosti razgradnje svih uzoraka povećava sa vremenom izlaganja UV zračenju. Ovakvi rezultati se mogu objasniti povećanim brojem fotona u reakciji sa vremenom izlaganja UV zračenju koji su neophodni za odigravanje fotokatalitičke reakcije.

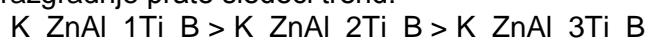


**Slika 122** Efikasnosti razgradnje RB (a) sušenih i (b) kalciniranih impregniranih uzoraka pri UV zračenju

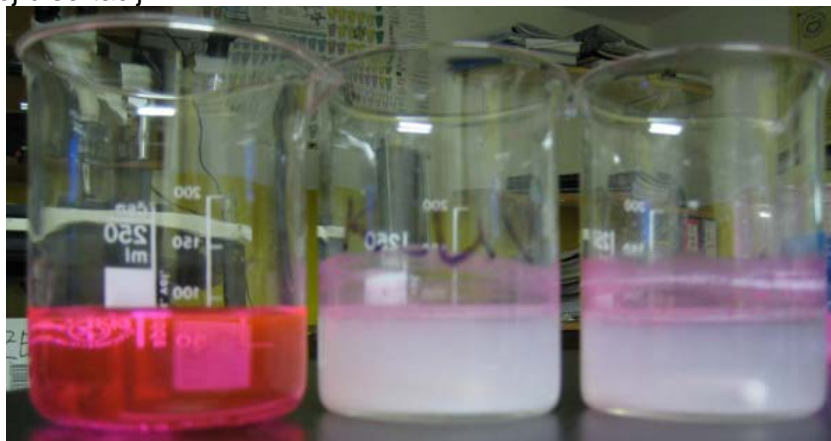
Nakon 24 h izlaganja UV zračenju zapaža se da svi uzorci, i sušeni i kalcinirani, imaju veliku efikasnosti razgradnje koja prelazi ~ 98 %. Iako se uočavaju razlike u vrednostima efikasnosti razgradnje, ove razlike su veoma male da bi se izveo zaključak o



većoj aktivnosti nekog od uzoraka. Međutim, zapaža se da kod kalciniranih uzoraka vrednosti efikasnosti razgradnje prate sledeći trend:



Ovaj trend se može objasniti teksturalnim karakteristikama, jer uzorak  $K\_ZnAl\_1Ti\_B$  ima najveću specifičnu površinu i zapreminu pora i samim tim veću dostupnost aktivnih centara za fotokatalitičku reakciju. Može se zaključiti da su uzorci impregnirani u baznoj sredini veoma aktivni, da nakon 24 h  $UV$  zračenja dolazi do potpunog RB obezbojavanja, to jest razgradnje ovog model polutanta, slika 123, stoga su ovi uzorci izabrani za dalja ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji.

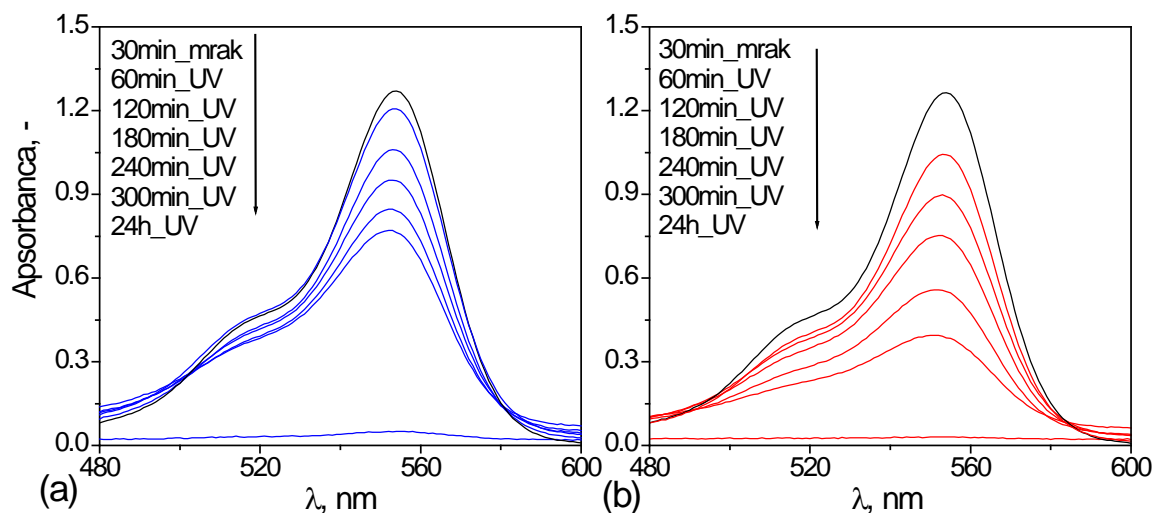


**Slika 123** Poređenje boje RB rastvora nakon 24 h izlaganja  $UV$  zračenju, čaša sa rastvorom rodamina B bez uzorka (levo), čaša sa obezbojenim rastvorom sa uzorkom  $K\_ZnAl\_3Ti\_B$  (u sredini) i čaša sa obezbojenim rastvorom sa uzorkom  $IM\_ZnAl\_3Ti\_B$  (desno)

#### 4.11.3 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti uzoraka sintetisanih različitim metodama sinteze (bazna impregnacija i koprecipitacione metode)

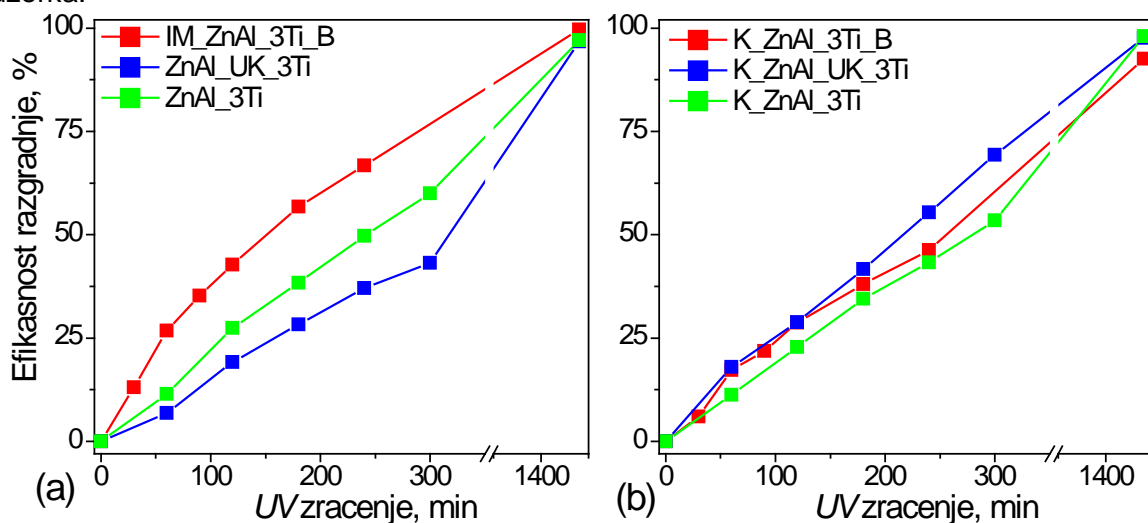
Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti u reakciji razgradnje rodamina B pri izlaganju  $UV$  zračenju, je izvedeno i na uzorcima sintetisanim različitim metodama, ali sa istim udelom  $TiO_2$ . Apsorpcioni spektri rodamina B pri različitim vremenima izlaganja  $UV$  zračenju za sušene i kalcinirane uzorke sintetisanih metodom zapreminske koprecipitacije prikazani su na slici 124.

Primećen je pad intenziteta apsorpcionog maksimuma kod oba uzorka sa povećanjem vremena izlaganja  $UV$  zračenju, ali je kod kalcinisanog uzorka ovaj pad je mnogo uočljiviji, što ukazuje da je nakon 300 min izlaganja  $UV$  zračenju kalcinisan uzorak aktivniji. Nakon 24 h izlaganja  $UV$  zračenju, oba uzorka su pokazala sposobnost potpune razgradnje rodamina B i zadovoljavajuće fotokatalitičke performanse. Fotokatalitička aktivnost sušenih i kalciniranih uzoraka sintetisanih zajedničkom koprecipitacijom je takođe ispitivana u reakciji razgradnje rodamina B pri  $UV$  zračenju. Kao i kod uzoraka sintetisanim zapreminskom koprecipitacijom, primećen je pad intenziteta apsorpcionog maksimuma kod oba uzorka sa vremenom izlaganja  $UV$  zračenju. Međutim, kod ovih uzoraka kalcinisan uzorak nije pokazao veći pad intenziteta apsorpcionog maksimuma u odnosu na njegov sušen uzorak.



**Slika 124** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) ZnAl\_UK\_3Ti i (b) K\_ZnAl\_UK\_3Ti pri UV zračenju

Kvanifikacijom ovih rezultata izračunate su vrednosti efikasnosti razgradnje koje su poređene sa rezultatima dobijenim za sušene i kalcinisanе uzorke sintetisane baznom impregnacijom, slika 125. Može se zaključiti da kod sušenih uzoraka, impregnisan uzorak IM\_ZnAl\_3Ti\_B pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost nakon 300 min UV zračenja, najverovatnije usled prisustva ZnO faze detektovane XRD analizom koja je odgovorna za aktivnost u fotokatalitičkim reakcijama. Kalcinisanі uzorci, slika 125(b), pokazuju sličnu fotokatalitičku aktivnost tokom vremena izlaganja UV zračenju. Iako se ove vrednosti razlikuju, razlike su veoma male da bi se izveo pouzdan zaključak o većoj aktivnosti nekog uzorka.



**Slika 125** Efikasnosti razgradnje RB za sušene (a) i kalcinisanе (b) uzorke pri UV zračenju dobijenih baznom impregnacijom, zajedničkom i zapreminskom koprecipitacijom

Na osnovu rezultata efikasnosti razgradnje u reakciji razgradnje rodamina B pri UV zračenju se može izvesti zaključak da uzorci sintetisani baznom impregnacijom pokazuju najbolje fotokatalitičke performanse u odnosu na uzorke dobijene drugim metodama sinteze, bez obzira na termički tretman i udeo impregnisanog TiO<sub>2</sub>. Rezultati pokazuju da efikasnosti razgradnje uzoraka impregnisanih u baznoj sredini dostiže vrednosti vrlo bliske vrednostima dobijenim za čist TiO<sub>2</sub>, iako udeo TiO<sub>2</sub> kod sintetisanih uzoraka iznosi najviše 3% TiO<sub>2</sub>. Iz ovih razloga, su uzorci sintetisani baznom impregnacijom izabrani za dalja ispitivanja efikasnosti razgradnje pri sunčevom zračenju.

## 4.12 ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PRI SUNČEVOM ZRAČENJU SA RODAMINOM B KAO MODEL POLUTANTOM

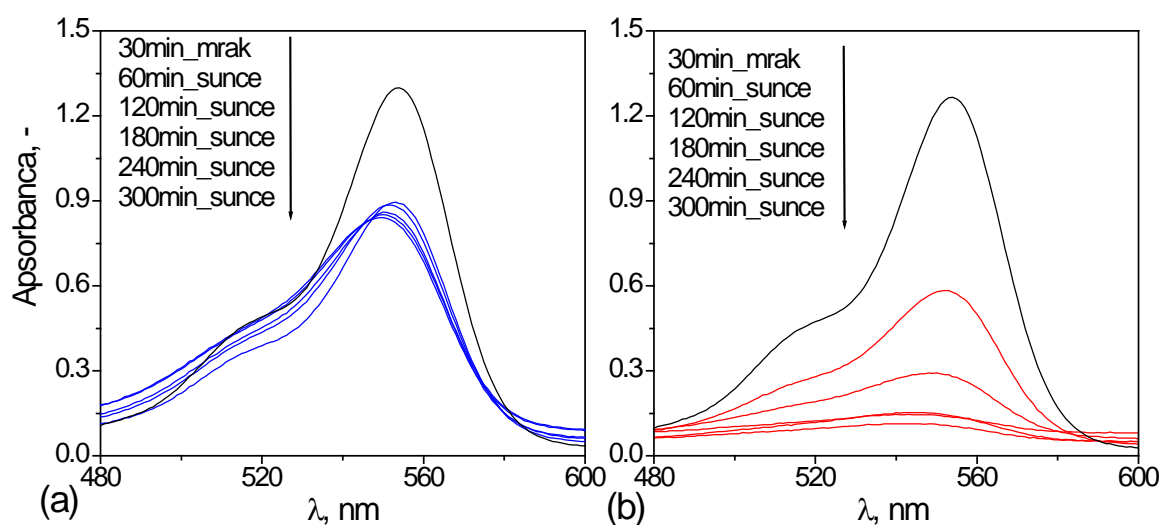
Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je dobijanje fotokatalizatora koji će biti fotokatalitički aktivni u realnim uslovima. Uzimajući u obzir da UV-A zračenje u proseku na godišnjem nivou iznosi 3 - 4 % ukupnog sunčevog zračenja, vršena je analiza fotokatalitičkih performansi najaktivnijih uzoraka u realnim sistemima pri izlaganju sunčevom zračenju. Ispitivani su sušeni i kalcinirani uzorci slojevitih hidroksida, aktivne komponente TiO<sub>2</sub>, kao i uzorci dobijeni baznom impregnacijom sa različitim udelima TiO<sub>2</sub> (1, 2 i 3 mas.%). Ispitivanja u realnim uslovima su izvođena u dva dana koja su imala približno istu srednju dnevnu temperaturu i zračenje u UV i VIS oblasti, podaci prikazani u tabeli 23.

**Tabela 23** Dnevni intenziteti UV i VIS zračenja u vremenu ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti

t (min)	12.08.2011.			15.09.2011.		
	T(°C)	UV-A (mW/cm <sup>2</sup> )	VIS (W/m <sup>2</sup> )	T(°C)	UV-A (mW/cm <sup>2</sup> )	VIS (W/m <sup>2</sup> )
0	32	2,077	80,65	27	1,634	66,24
60	32	2,802	104,65	33	2,362	87,95
120	33	3,835	117,75	37	2,657	97,25
180	36	4,336	124,85	38	2,001	78,79
240	35	3,699	119,19	34	1,031	43,91
300	35	2,182	85,58	32	0,708	33,45

### 4.12.1 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti aktivnog nosača i aktivne komponente

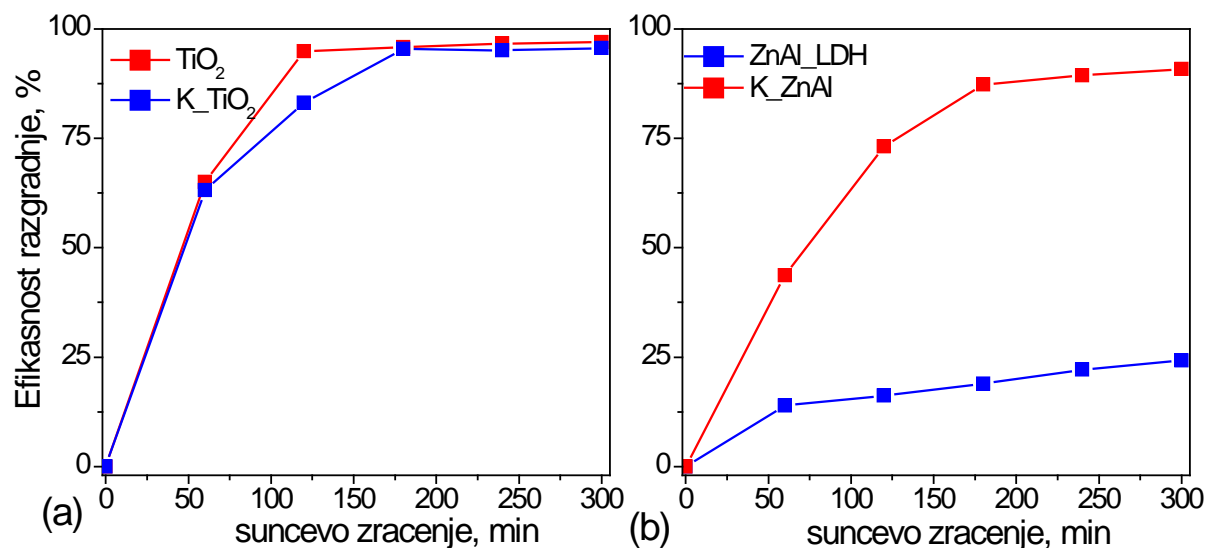
Fotokatalitička aktivnost sušenog i kalciniranog nosača (ZnAl\_LDH i K\_ZnAl), kao i aktivne komponente (TiO<sub>2</sub> i K\_TiO<sub>2</sub>) je ispitivana u reakciji razgradnje rodamina B koji je stabilan u UV i VIS oblasti. Apsorpcioni spektri rodamina B u intervalu talasnih dužina od 480 – 600 nm sa maksimumom na 554 nm snimljeni su u definisanim vremenskim periodima izlaganja reakcionog sistema sunčevom zračenju za sušen i kalcinisan uzorak nosača, slika 126.



**Slika 126** Apsorpcioni spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) ZnAl\_LDH i (b) K\_ZnAl pri sunčevom zračenju

Pad apsorpcionog intenziteta maksimuma kod oba uzorka je uočen odmah nakon 60 min sunčevog zračenja, ali kod sušenog uzorka ne dolazi pada intenziteta apsorpcionog

maksimuma sa vremenom sunčevog zračenja, za razliku od kalcinisanog uzorka kod kojeg dolazi do daljeg pada sa vremenom izlaganja sunčevom zračenju. Može se zaključiti da kalcinisan uzorak nakon 300 min izlaganja sunčevom zračenju ima povoljnije fotokatalitičke performanse, verovatno usled prisustva ZnO faze koja je aktivna pri sunčevom zračenju. Prikazani apsorpcioni spektri takođe ukazuju na razgradnju rodamina B kod sušenog i kalcinisanog  $\text{TiO}_2$  kod kojih, nakon 240 min, dolazi do potpune razgradnje rodamina B što ukazuje na izuzetnu fotokatalitičku aktivnost aktivne komponente. Kvantifikacijom ovih rezultata dobijaju se vrednosti efikasnosti razgradnje, slika 127. Sušen i kalcinisan  $\text{TiO}_2$  nakon 300 min sunčevog zračenja, imaju efikasnosti preko 99 %. Sušen ZnAl\_LDH ima veoma malu efikasnosti razgradnje (~ 24%), dok nakon kalcinacije, K\_ZnAl uzorak ima fotokatalitičku aktivnost oko 90%.

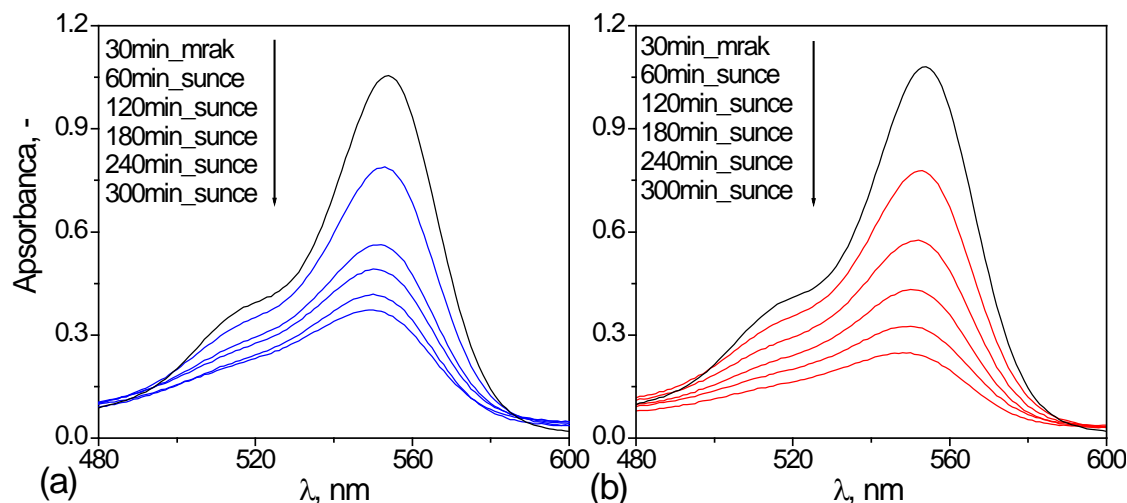


Slika 127 Efikasnosti razgradnje RB (a) sušenog i kalcinisanog  $\text{TiO}_2$ , (b) sušenog i kalcinisanog ZnAl pri sunčevom zračenju

#### 4.12.2 Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti uzorka impregniranih u baznoj sredini sa različitim $\text{TiO}_2$ udelima

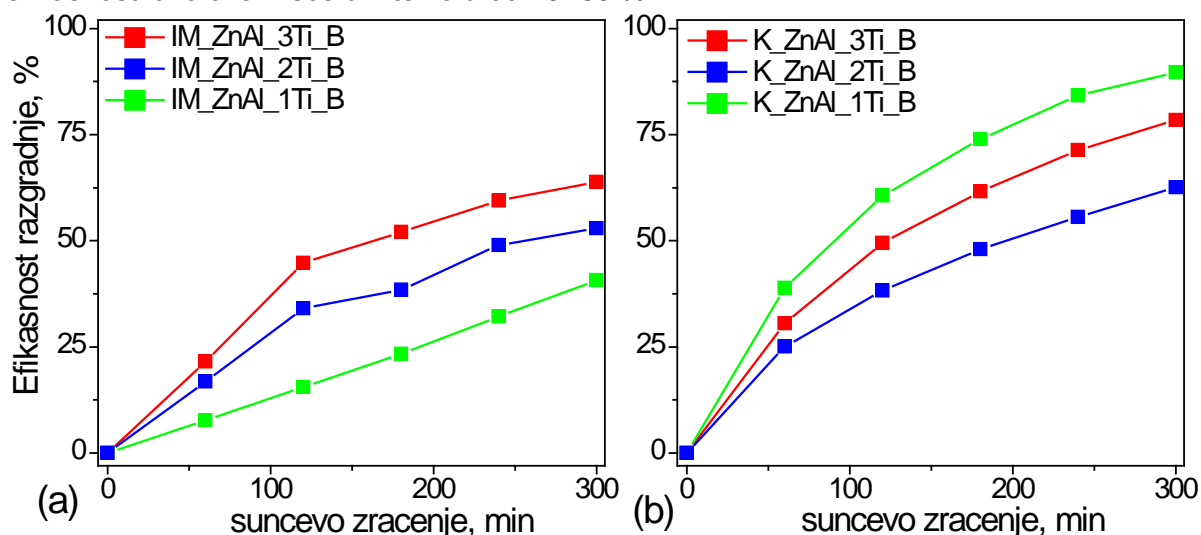
Ispitivanja u realnim uslovima su rađena i za uzorke impregnirane u baznoj sredini sa različitim  $\text{TiO}_2$  udelima, termički tretiranim na  $100^\circ\text{C}$  i  $500^\circ\text{C}$ . Kao i u prethodnim ogledima, snimljeni su apsorpcioni spektri rodamina B u intervalu talasnih dužina od 480 – 600 nm u definisanim vremenskim periodima sunčevog zračenja, a reprezentujući apsorpcioni spektri uzorka IM\_3Ti\_ZnAl\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B prikazani su na slici 128.

Kod svih uzoraka je uočen pad intenziteta apsorpcionog maksimuma sa vremenom izlaganja sunčevom zračenju. Takođe, je zapaženo da svi kalcinirani uzorci, bez obzira na udeo impregnisnog  $\text{TiO}_2$  imaju veći pad intenziteta apsorpcionog maksimuma sa vremenom izlaganja sunčevom zračenju, što ukazuje na veću fotokatalitičku aktivnost kalciniranih uzoraka u realnim uslovima ispitivanja. Ova povećana aktivnost kod svih kalciniranih uzoraka može se objasniti prisustvom ZnO i  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  faza koje su se potvrdile kao aktivni pri izlaganju sunčevom zračenju.



**Slika 128** Apsorpcijski spektri fotokatalitičke razgradnje RB za (a) IM\_ZnAl\_3Ti\_B i (b) K\_ZnAl\_3Ti\_B pri sunčevom zračenju

Vrednosti efikasnosti razgradnje su prikazane su na slici 129. Uočeno je da kod sušenih impregnisanih uzoraka, slika 129(a), postoji trend rasta fotokatalitičke aktivnosti sa vremenom izlaganja sunčevog zračenja i da se nakon 300 min sunčevog zračenja, efikasnosti uzoraka kreće u intervalu od 40 -63 %.



**Slika 129** Efikasnosti razgradnje RB (a) sušenih i (b) kalciniranih impregnisanih uzoraka pri sunčevom zračenju

Nakon kalcinacije efikasnosti kod svih uzoraka se povećava i dostiže u zavisnosti od uzoraka 65 -90 % nakon 300 min izlaganju sunčevog zračenju. Iako se zapaža da je ova aktivnost relativno manja u odnosu na nosač i aktivnu komponentu, treba naglasiti da se primjećuje da ni jedan od ovih uzoraka nije dostigao plato fotokatalitičke aktivnosti i da svi imaju trend rasta. Može se zaključiti da su sa povećanjem vremena izlaganja sunčevog zračenja, ovi uzorci, i sušeni i kalcinirani, pokazali još veću efikasnost razgradnje.

Kao što je napomenuto, termičkom razgradnjom LDH dolazi do formiranja mešovitiha oksida, međutim reverzibilnom reakcijom u prisustvu vode i anjona dolazi do rekonstrukcije slojevite strukture efekta pamćenja. Kao što su pokazali rezultati XRD analize, mali udeo impregnisanog  $\text{TiO}_2$  ne može kompletno da suzbije ovu reverzibilnu reakciju, dok veći udeli inhibiraju ovu reakciju što doprinosi stabilnosti fotokatalizatora. Međutim stabilnost mešovitiha oksida nije jedini faktor koji utiče na fotokatalitičku aktivnost, ali je svakako dobar indikator koji ukazuje kako interakcija između  $\text{TiO}_2$  i ZnAl\_LDH utiče na stabilnost Ti-Zn-Al sistema i na taj način omogućava upotrebu ovakvih fotokatalizatora u dužem vremenskom periodu.

## 4.13 ISPITIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA PRI UV ZRAČENJU

Polazeći od činjenice da se čvrst katalizator (fotokatalizator) ne menja tokom odvijanja fotokatalitičke reakcije, da se kod heterogenih fotokatalitičkih sistema reakcija odvija na površini fotokatalizatora, a da adsorpcija predstavlja prvi korak pri odvijanju ove reakcije, eksperimentalno istraživanje kinetike uključuje određivanje reakcionog područja, brzine reakcije na površini fotokatalizatora i konstante brzine fotokatalitičke reakcije.

### 4.13.1 Kinetika fotokatalitičke reakcije razgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju

Prema mnogim autorima i literaturi kinetika fotorazgradnje metilenskog plavog pri UV zračenju se opisuje kao reakcija pseudo-prvog reda na bazi *Langmuir-Hinshelwood*-ovog modela [14, 198]:

$$r = -\frac{d[MB]}{dt} = \frac{kK[MB]}{1+K[MB]} \quad (43)$$

gde je  $r$  brzina razgradnje metilenskog plavog,  $[MB]$  je koncentracija metilenskog plavog,  $k$  je konstanta brzine reakcije ( $\text{min}^{-1}$ ), a  $K$  je konstanta ravnoteže. Jednačina po *Langmuir-Hinshelwood* modelu se može pojednostaviti i predstaviti kao reakcija pseudo-prvog reda:

$$r = -\frac{d[MB]}{dt} = k_p[MB] \quad (44)$$

gde je  $k_p$  konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda. Integraljenjem izraza se dobija:

$$\ln \frac{[MB]_0}{[MB]} = k_p t \quad (45)$$

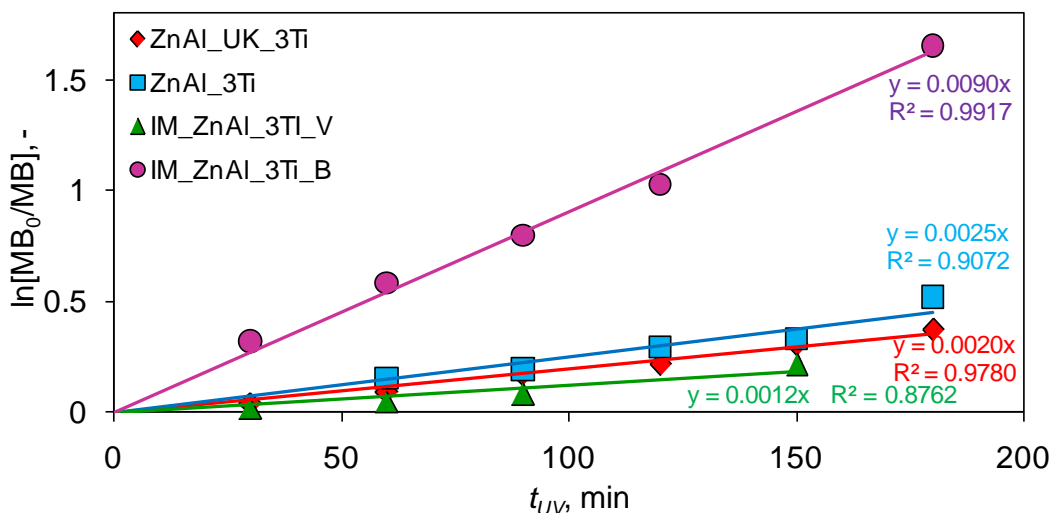
Zavisnost  $\ln([MB]_0/[MB])$  od vremena toka reakcije pod dejstvom UV zračenja,  $t$  (min), pri fotokatalitičkoj reakciji jednačina (43) predstavlja pravolinijsku zavisnost pomoću koje se može odrediti konstanta brzine reakcije  $k_p$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Pošto je osnovna pretpostavka *Langmuir-Hinshelwood*-ovog modela da se reakcija odigrava u kinetičkom režimu, konstanta brzine reakcije je izabrana kao glavni kinetički parametar za upoređivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih fotokatalizatora. Pored toga, pomoću konstante  $k_p$ , mogu se porediti fotokatalitičke efikasnosti različitih katalizatora nezavisno od uticaja adsorpcije koja se odvija u mraku.

Slike 130 i 131 prikazuju kinetički model reakcije pseudo-prvog reda fotorazgradnje metilenskog plavog za sušene sintetisane uzorke i prekursor ZnAl-LDH. Visoke vrednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ) su potvrda da se fotokatalitičke reakcije kod svih uzoraka, bez obzira na različite metode sinteze, odvijaju prema predloženom kinetičkom modelu reakcije pseudo-prvog reda, slika 130. Izračunate vrednosti koeficijenta korelacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije za sve uzorke su prikazane u tabeli 24.

**Tabela 24** Izračunate vrednosti koeficijenta korelacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije MB razgradnje pri UV zračenju za sušene uzorke

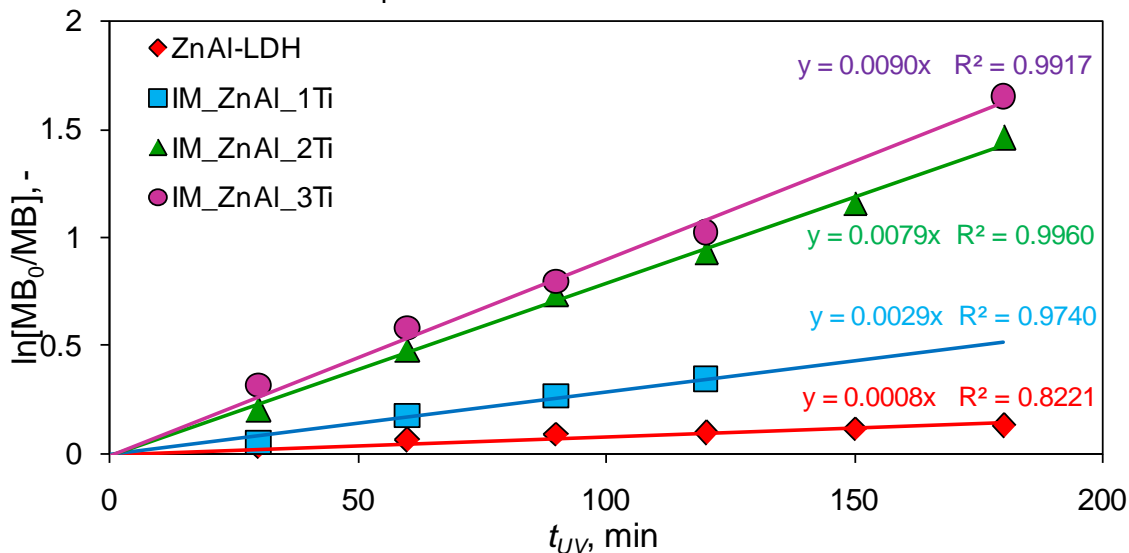
Ime uzorka	$R^2$	$k_p(\text{min}^{-1})$
ZnAl-LDH	0,8221	0,0008
ZnAl_3Ti	0,9072	0,0020
ZnAl_UK_3Ti	0,9780	0,0020
IM_ZnAl_3Ti_V	0,8762	0,0010
IM_ZnAl_1Ti_B	0,9740	0,0029
IM_ZnAl_2Ti_B	0,9960	0,0079
IM_ZnAl_3Ti_B	0,9917	0,0090





**Slika 130** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za sušene uzorke sintetisanih različitim metodama

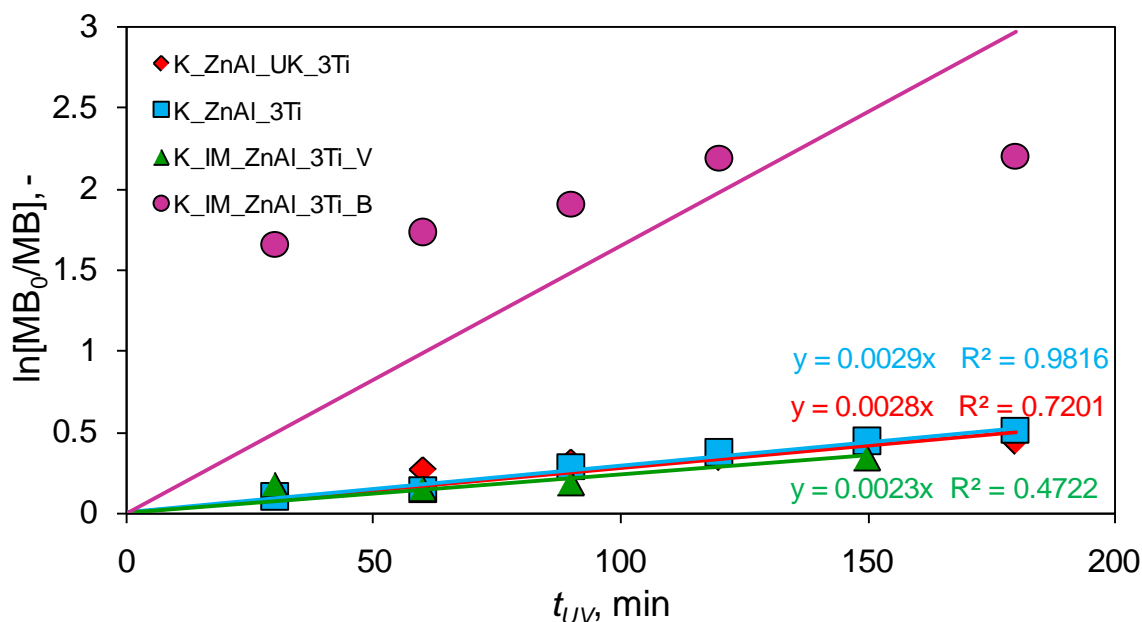
Najmanja vrednost konstante brzine fotokatalitičke reakcije uzorka ZnAl\_LDH ukazuje na njegovu najmanju fotokatalitičku efikasnost. Kada se uporede konstante brzine fotokatalizatora sintetisanih različitim metodama sinteze, zapaža se da je najefikasniji fotokatalizator impregnisan u baznoj sredini, dok fotokatalizator impregnisan u vodenoj sredini pokazuje najmanju efikasnost. Određivanje kinetičkih parametara za uzorke sintetisane impregnacijom različitog udela TiO<sub>2</sub> u baznoj sredini je prikazano na slici 131. Kinetika svih pomenutih uzoraka se odvija po zakonitostima reakcije pseudo-prvog reda. Dobijene vrednosti konstante brzine pokazuju da povećanje udela impregnisanog TiO<sub>2</sub> pozitivno utiče na fotokatalitičke performanse.



**Slika 131** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB primenom kinetičkom modela pseudo-prvog reda za sušene impregnisane uzorke i prekursor ZnAl\_LDH

Određivanje konstante brzine reakcije prema pomenutom kinetičkom modelu za kalcinirane uzorke prikazano je na slikama 132 i 133. Zapaža se da se reakcija kod svih kalciniranih uzoraka, sem fotokatalizatora sintetisanog impregnacijom u baznoj sredini (K\_ZnAl\_3Ti\_B), odvijaju po zakonitostima reakcije pseudo-prvog reda. Veoma slične vrednosti konstante brzine reakcije kod uzoraka K\_ZnAl i K\_IM\_ZnAl\_3Ti\_V ( $k_p \sim 0,002$ ), kao i kod K\_ZnAl\_3Ti i K\_ZnAl\_UK\_3Ti ( $k_p \sim 0,003$ ) tabela 25, ukazuju da ovi uzorci imaju relativno istu fotokatalitičku efikasnost pri zadatim uslovima.





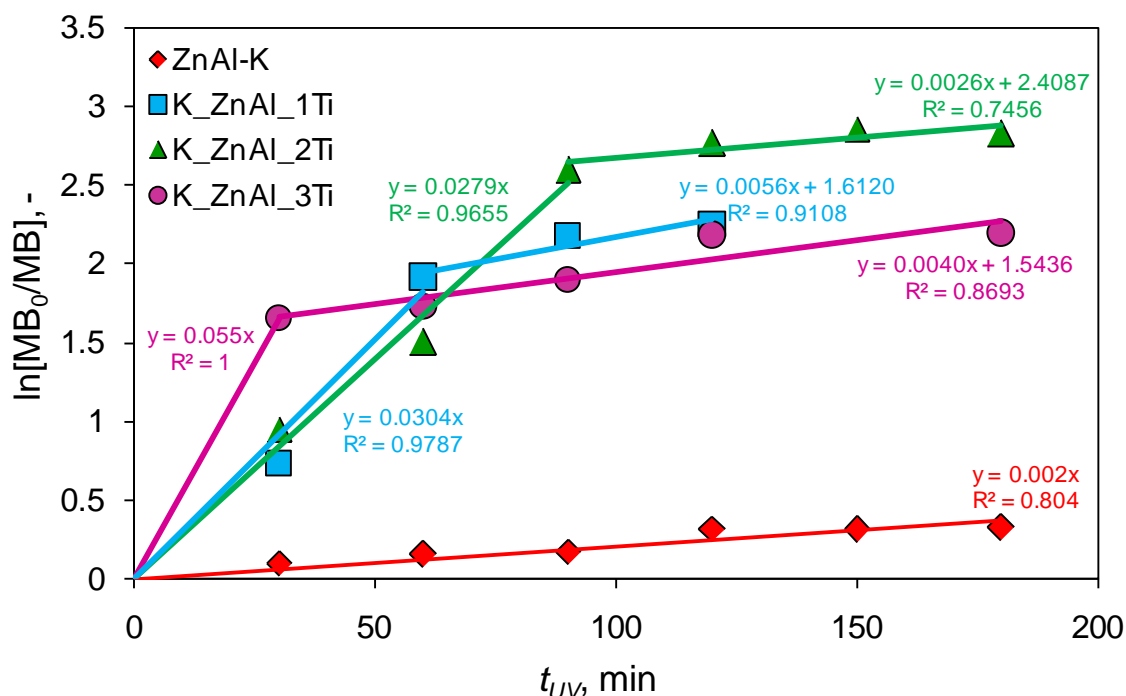
**Slika 132** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za kalcinisanе uzorke sintetisanih različitim metodama

Eksperimentalni podaci kalcinisanih fotokatalizatora sintetisanih impregnacijom različitog udela  $\text{TiO}_2$  u baznoj sredini (slika 133) odstupaju od pretpostavljenog kinetičkog modela za reakciju pseudo-prvog reda u merenom opsegu izlaganja UV zračenju, i samo na početku izlaganja reakcionog sistema UV zračenju prate predloženi kinetički model, tabela 25.

**Tabela 25** Izračunate vrednosti koeficijenta korelacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije MB razgradnje pri UV zračenju za kalcinisanе uzorke

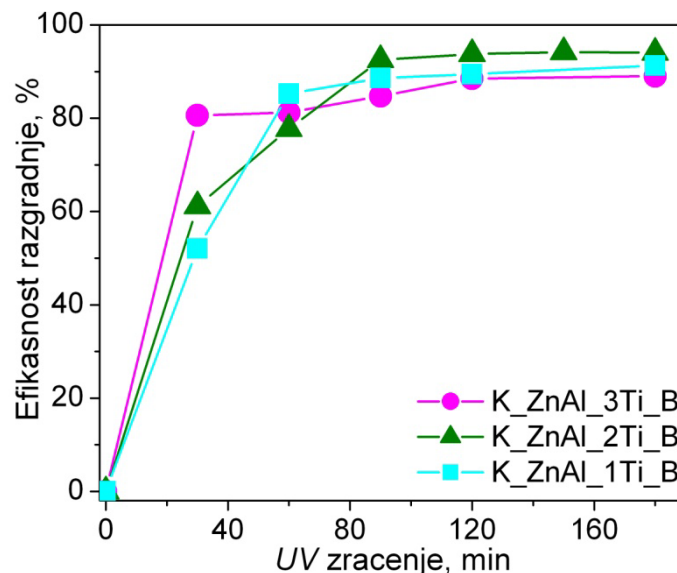
Ime uzorka	$R^2$	$k_p(\text{min}^{-1})$	$R^2_1$	$k_{p,1}(\text{min}^{-1})$	Odsečak
K_ZnAl	0,804	0,0021	-	-	-
K_ZnAl_3Ti	0,981	0,0029	-	-	-
K_ZnAl_UK_3Ti	0,720	0,0028	-	-	-
K_ZnAl_3Ti_V	0,472	0,0023	-	-	-
K_ZnAl_1Ti_B	0,9787	0,0304	0,9108	0,0056	1,612
K_ZnAl_2Ti_B	0,9655	0,0279	0,7456	0,0026	2,4087
K_ZnAl_3Ti_B	1	0,055	0,8693	0,0040	1,5436

Pri dužim vremenima izlaganja UV zračenju dolazi do promene u mehanizmu odvijanja reakcije, što se ogleda u pojavi „kolena“ na dijagramima zavisnosti  $\ln[\text{MB}_0/\text{MB}]$  od  $t_{UV}$ , kod pomenutih uzoraka, tabela 25.



**Slika 133** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje MB za kalcinirane impregnisane uzorke i kalcinirani K\_ZnAl

Ova neslaganja su u korelaciji sa rezultatima fotokatalitičke efikasnosti razgradnje metilenskog plavog ovih uzoraka prikazanih na slici 134. Primećuje se da pri pomenutim kraćim vremenima izlaganja UV zračenju, efikasnost razgradnje dostiže skoro maksimum, nakon čega dolazi do postizanja stacionarnog režima odigravanja reakcije i pojave platoa kod svih kalciniranih impregnisanih uzoraka.



**Slika 134** Efikasnost razgradnje metilenskog plavog pri izlaganju UV zračenja kod kalciniranih uzoraka sintetsanih impregnacijom u baznoj sredini

Rezultati ukazuju da kalcinirani uzorci prate *Langmuir-Hinshelwood* kinetički model i da je razgradnja metilenskog plavog reakcija pseudo-prvog reda, koja se, međutim, najverovatnije završava pri kraćim vremenima izlaganja UV zračenju. Prema teoriji o procesu fotokatalitičke reakcije, nakon reakcije inicirane fotonima, dolazi do desorpcije finalnog proizvoda sa površine fotokatalizatora i njegovog prenosa s površine u masu fluida međufaznom difuzijom, što se i može pretpostaviti da se odvija i u ovom slučajevima.

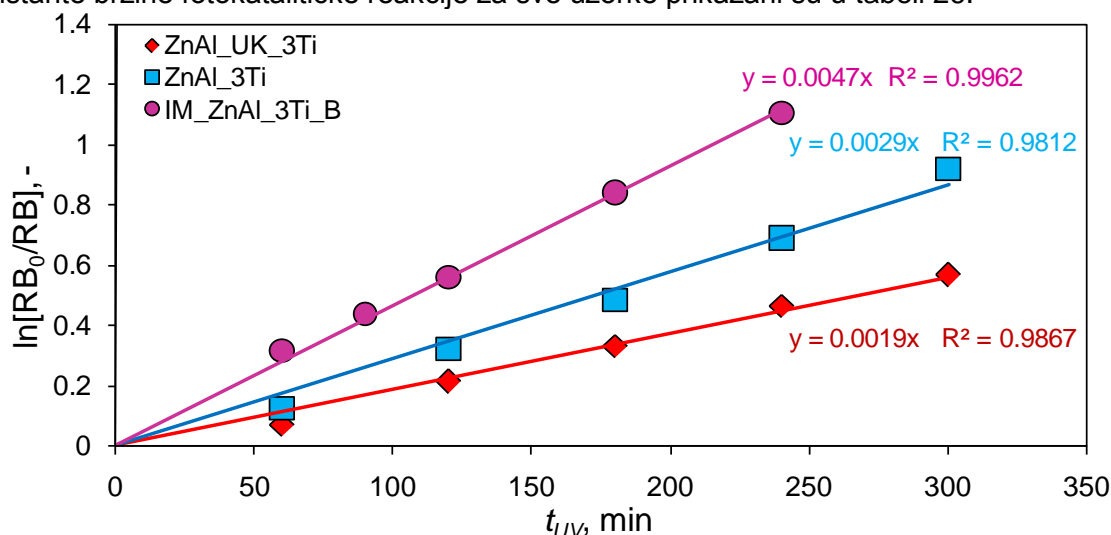
### 4.13.2 Kinetika fotokatalitičke reakcije razgradnje rodamina B pri UV zračenju

Kinetika fotorazgradnje rodamina B ispitivana je korišćenjem *Langmuir-Hinshelwood* ovog modela za reakciju pseudo-prvog reda [114, 115] opisanih sledećom jednačinom:

$$\ln\left(\frac{[RB]_t}{[RB]_0}\right) = k_p t \quad (46)$$

gde je  $[RB]$  koncentracija rodamina B u trenutku vremena  $t(\text{min})$  zračenja,  $[RB]_0$  koncentracija rodamina B u mraku,  $k_p$  ( $\text{s}^{-1}$ ), posmatrana konstanta brzine fotorazgradnje.

Ispitivanje kinetike za reakciju fotorazgradnju rodamina B pri UV zračenju je takođe izvođeno za sušene i kalcinisanе fotokatalizatore, kao i za prekursor ZnAl\_LDH i kalcinisan K\_ZnAl uzorak. I u ovom slučaju primenjen je isti kinetički model za reakciju pseudo-prvog reda. Slike 135 i 136 prikazuju rezultate primene ovog modela za sušene uzorke i prekursora ZnAl\_LDH. Uočeno je da dolazi do dobrog poklapanja eksperimentalnih ispitivanja sa teorijskim postavkama i da se sve reakcije odvijaju po *Langmuir-Hinshelwood* ovom modelu kao reakcija pseudo-prvog reda. Izračunati podaci koeficijenta korelacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije za sve uzorke prikazani su u tabeli 26.



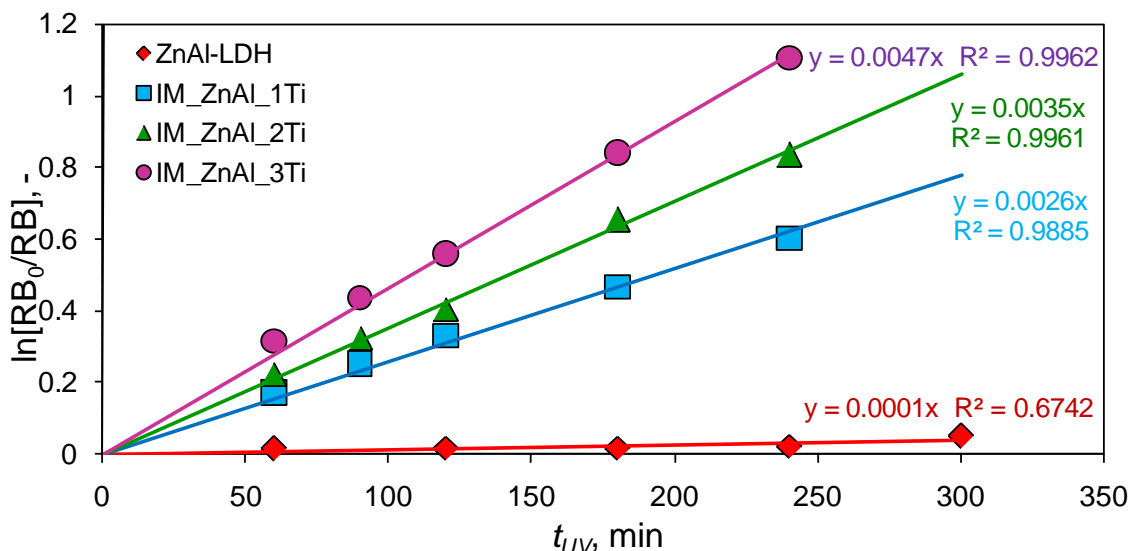
**Slika 135** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za uzorke sintetisanih različitim metodama

Fotokatalizatori sintetisani impregnacijom  $\text{TiO}_2$  u baznoj sredini pokazuju najbolje fotokatalitičke performanse u odnosu na fotokatalizatore sintetisanim drugim metodama, što se ogleda i u najvećoj vrednosti izračunate konstante brzine hemijske reakcije ( $k_p \sim 0,0047$ ).

**Tabela 26** Izračunate vrednosti koeficijenta korelacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije RB razgradnje pri UV zračenju

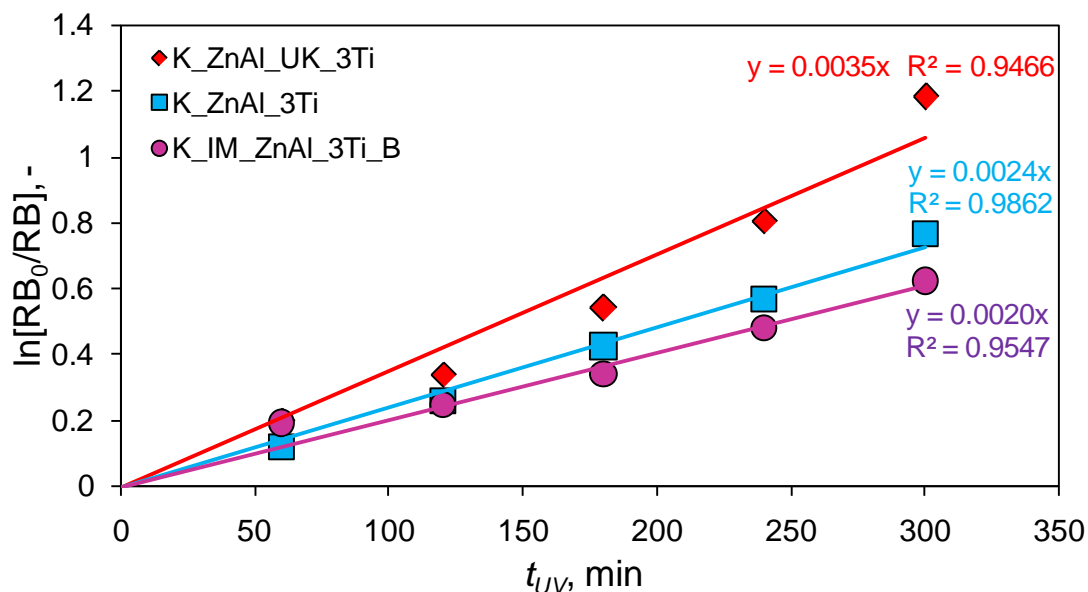
Ime uzorka	$R^2$	$k_p(\text{min}^{-1})$	Ime uzorka	$R^2$	$k_p(\text{min}^{-1})$
ZnAl-LDH	0,674	0,0001	ZnAl-K	0,9014	0,0048
ZnAl_3Ti	0,981	0,0029	K_ZnAl_3Ti	0,9862	0,0024
ZnAl_UK_3Ti	0,986	0,0019	K_ZnAl_UK_3Ti	0,9466	0,0035
IM_ZnAl_1Ti	0,988	0,0026	K_ZnAl_1Ti	0,9906	0,0028
IM_ZnAl_2Ti	0,996	0,0035	K_ZnAl_2Ti	0,9629	0,0023
IM_ZnAl_3Ti	0,996	0,0047	K_ZnAl_3Ti	0,9547	0,0020

Uticaj udela  $\text{TiO}_2$  korišćenog pri impregnaciji na fotokatalitičke performanse zapaža se i iz analize rezultata određivanja kinetičkim parametara. Uočeno je da sa povećanjem udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$  dolazi do povećanja vrednosti konstante brzine hemijske reakcije, što ukazuje na poboljšane fotokatalitičke performanse i bolju fotokatalitičku efikasnost razgradnje rodamina B, tabela 26.



**Slika 136** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za sušene impregnisane uzorke i ZnAl-LDH

Na slici 137 prikazano je određivanje kinetičkih parametara u zavisnosti od metode sinteze kod kalciniranih uzoraka. Dobijene vrednosti konstante brzine reakcije kalciniranih uzoraka sintetisanih različitim metodama ukazuju na razlike u fotokatalitičkim performansama u zavisnosti od metode sinteze. Zapaža se da uzorak K\_ZnAl\_UK\_3Ti ima najveću vrednosti konstante brzine reakcije, dok uzorci K\_ZnAl\_3Ti i K\_ZnAl\_3Ti\_B imaju približne iste vrednosti, tabela 26, što je u skladu sa rezultatima ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti.



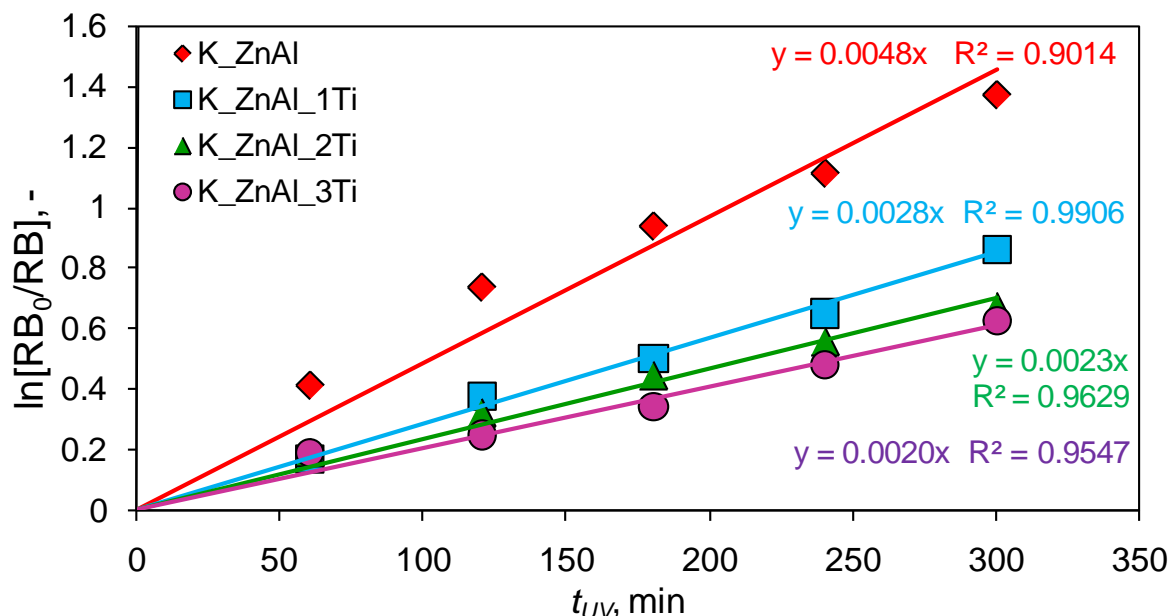
**Slika 137** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za kalcinirane uzorke

Na slici 138 prikazano je određivanje kinetičkih parametara u zavisnosti od udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$  kod kalciniranih uzoraka. Vrednosti konstante brzine reakcije kalciniranih uzoraka opadaju sa porastom udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$ , što je u skladu sa rezultatima ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti. Ovakvo ponašanje se može korelisati sa teksturalnim karakteristikama kalciniranih uzoraka. Polazeći od činjenice da povećan udeo većih mezopora (veća specifična površina), dovodi do povećane dostupnosti aktivnih centara, aktivnost kalciniranih uzoraka se može objasniti preko njihove poroznosti. Specifične površine svih kalciniranih uzoraka prate sledeći redosled:

$\text{K\_ZnAl} > \text{K\_ZnAl\_UK\_3Ti} > \text{K\_ZnAl\_3Ti} > \text{K\_ZnAl\_1Ti\_B} > \text{K\_ZnAl\_2Ti\_B} > \text{K\_ZnAl\_3Ti\_B}$

Pošto sa povećanjem specifične površine dolazi do povećanja aktivne površine, fotokatalitička aktivnost pomenutih uzoraka prati trend porasta specifične površine.

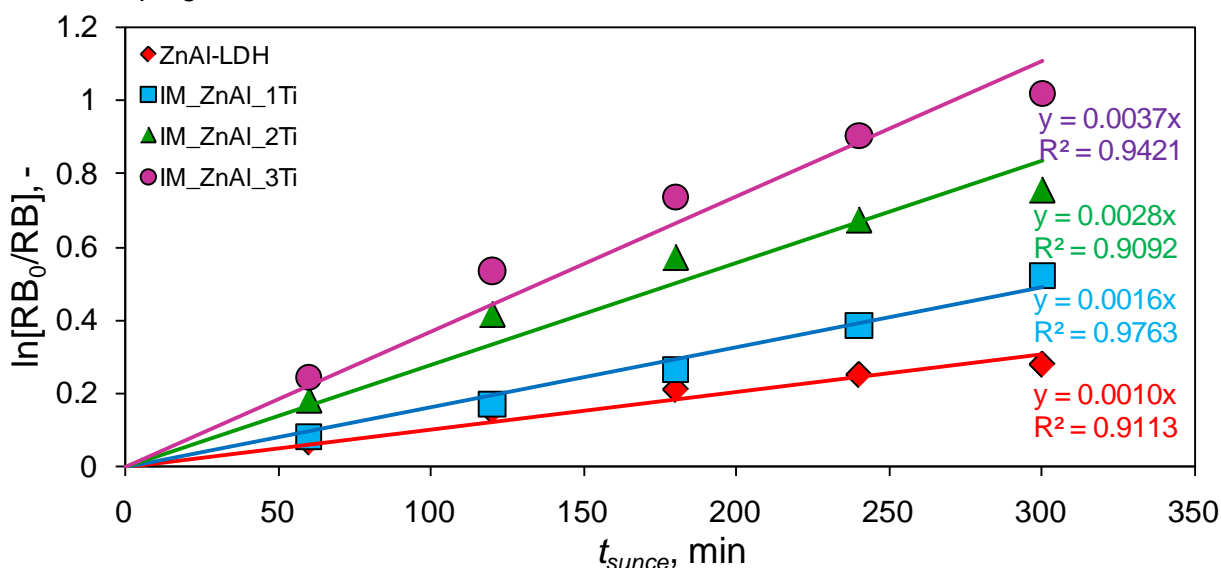
Nakon kalcinacije uočeno je da se aktivnost K\_ZnAl uzorka drastično povećava najverovatnije usled formiranja Zn(Al)O mešoviti oksida detektovanih XRD analizom i porasta specifične površine i poroznosti.



**Slika 138** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za kalcinisanе impregnisane uzorke

#### 4.14 ISPITIVANJE KINETIKE FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA PRI SUNČEVOM ZRAČENJU

Ispitivan je uticaj udela impregnisanog TiO<sub>2</sub> na brzinu fotorazgradnje rodamina B pri sunčevom zračenju. Uočeno je da su svi ispitivani fotokatalizatori, uključujući i ZnAl\_LDH i K\_ZnAl, fotokatalitički aktivni u reakciji fotorazgradnje rodamina B. Reakcija razgradnje kod sušenih i kalciniranih impregnisanih uzoraka prate reakciju pseudo-prvog reda *Langmuir-Hinshelwood*-ovog modela. Slika 139 prikazuje određivanje kinetičkih parametara za sušene impregnisane uzorke i za ZnAl\_LDH.

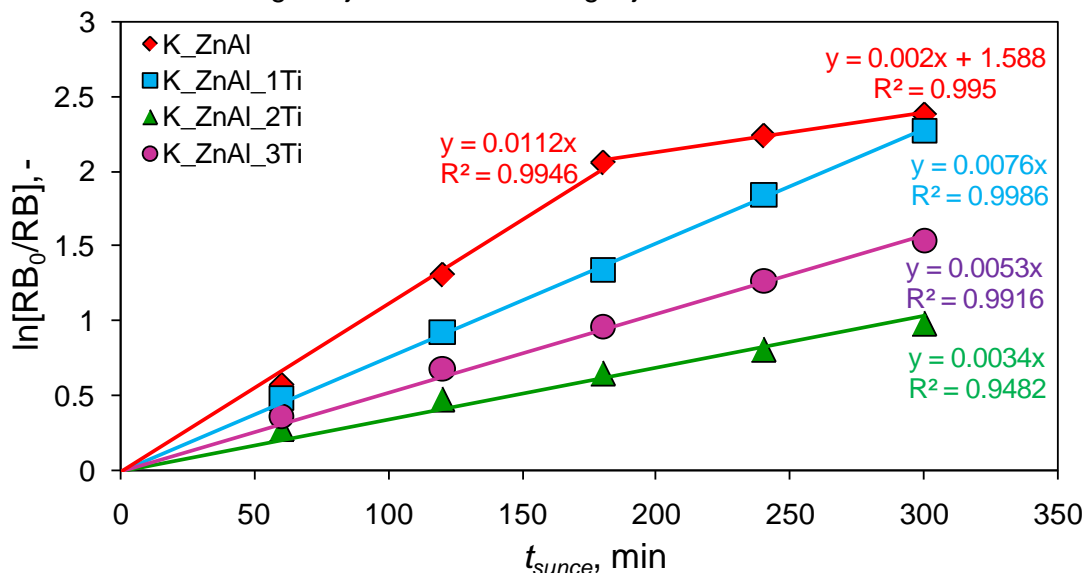


**Slika 139** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB pri sunčevom zračenju primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za impregnisane uzorke

U tabeli 27 su prikazane izračunate vrednosti konstante brzine fotokatalitičke reakcije,  $k_p$ , i koeficijenta korelacije,  $R^2$ . Zapaženo je da sa povećanjem udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$  dolazi do povećanja konstante brzine fotokatalitičke reakcije, što je u skladu sa rezultatima određivanja fotokatalitičke efikasnosti ovih uzoraka.

Slika 140 prikazuje određivanje kinetičkih parametara za kalcinisanu impregnisanu uzorke i za K\_ZnAl, tabela 27. Eksperimentalni podaci kalcinisanog nosača K\_ZnAl ukazuju na odstupanje od pretpostavljenog kinetičkog modela za reakciju pseudo-prvog reda u merenom opsegu izlaganja sunčevog zračenja. Uočava se pojava „kolena“ nakon 180 min izlaganja sunčevom zračenju na dijagramima zavisnosti  $\ln[\text{RB}_0/\text{RB}]$  od  $t_{\text{sunce}}$ . Pretpostavlja se da nakon pomenutog vremena dolazi do promene u mehanizmu odvijanja reakcije, koje je u korelaciji sa rezultatima fotokatalitičke efikasnosti ovog uzorka gde je uočen maksimum razgradnje na 180 min izlaganja sunčevom izlaganju. Objašnjenje za drastično povećanje aktivnosti K\_ZnAl nakon kalcinacije najverovatnije jeste formiranje Zn(Al)O faze mešovutih oksida i povećanje specifične površine koje omogućava veću dostupnost aktivnih centara.

Uticao udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$  na fotokatalitičke performanse se menja nakon kalcinacije impregnisanih uzoraka, pri čemu je vrednost konstante brzine hemijske reakcije za uzorak sa 3 %  $\text{TiO}_2$  veći nego kod uzorka sa 2 %  $\text{TiO}_2$ . Rezultati ispitivanja efikasnosti razgradnje rodamina B ovih uzoraka pokazuju da u ispitivanom vremenu izlaganja sunčevom zračenju, nije postignut stacionarni režim, to jest nema pojave platoa na krivama zavisnosti efikasnosti razgradnje od vremena izlaganja.



**Slika 140** Određivanje konstante brzine reakcije fotorazgradnje RB pri sunčevom zračenju primenom kinetičkog modela pseudo-prvog reda za impregnisane uzorke

Iz vrednosti koeficijenta korelacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije (tabela 27) svi kalcinisanu impregnisani uzorci prate L-H kinetički model, ali se pretpostavlja da reakcija nije završena nakon 300 minuta izlaganja sunčevog zračenja i da bi se prolongiranjem vremena izlaganja fotokatalitičke performanse ovih uzoraka izjednačile.

**Tabela 27** Izračunate vrednosti koeficijenta linearizacije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije RB razgradnje pri sunčevom zračenju

Ime uzorka	$R^2$	$k_p(\text{min}^{-1})$	Ime uzorka	$R^2_1$	$k_{p1}(\text{min}^{-1})$	$R^2_2$	$k_{p2}$	Odsečak
ZnAl-LDH	0,9113	0,0010	ZnAl-K	0,9946	0,0112	0,995	0,002	1,588
IM_ZnAl_1Ti	0,9763	0,0016	K_ZnAl_1Ti	0,9986	0,0076			
IM_ZnAl_2Ti	0,9092	0,0028	K_ZnAl_2Ti	0,9482	0,0034			
IM_ZnAl_3Ti	0,9421	0,0037	K_ZnAl_3Ti	0,9916	0,0053			

Posmatrajući molekule katjonskih boja korišćenih u ispitivanju kinetike, zapaženo je da je molekul metilenskog plavog znatno manji od molekula rodamina B, što može da bude od značaja kada je fotokatalitička efikasnost razgradnje u pitanju. Uzimajući u obzir da su kalcinisanu uzorci impregnisani različitim  $\text{TiO}_2$  udelima imali veću fotokatalitičku efikasnost

razgradnje MB, nego u slučaju razgradnje RB, može se zaključiti da kod razgradnje MB dominantan uticaj ima fazni sastav katalizatora, dok kod RB, zbog veličine molekula, pored faznog sastava, na fotokatalitičku efikasnost bitno utiču i teksturalne karakteristike katalizatora.

Istraživanja kinetike su u velikoj meri potvrdila da se mehanizam fotokatalitičke reakcije može tumačiti primenom pretpostavki *Langmuir-Hinshelwood*-ovog kinetičkog modela za sve sintetisane uzorke katalitičkog materijala, uz razlike koje su posledica strukture aktivne faze katalizatora u zavisnosti od prirode sistema i postupka sinteze.

Polazeći upravo od pretpostavki primenjenog modela, može se konstatovati da priroda aktivnog centra jeste ključni faktor koji utiče na brzinu fotokatalitičke reakcije za sintetisane uzorke na bazi  $\text{TiO}_2$  kao aktivne faze i LDH kao aktivnog nosača. Fotokatalitičke reakcije u datim eksperimentalnim uslovima teku u kinetičkom režimu za sve ispitane uzorke katalizatora, pri čemu je reakcija koja teče na aktivnom centru katalizatora ta koja određuje ukupnu brzinu procesa. Takođe, pretpostavka o energetskoj homogenosti površine drugi je značajan zaključak kinetičkih ispitivanja, koji potvrđuje da je primenjena metodologija sinteze rezultovala homogenom raspodelom aktivne komponente na površini katalizatora, uz dostupnost aktivnih centara dejstvu zračenja kao preduslov fotokatalitičkog dejstva.

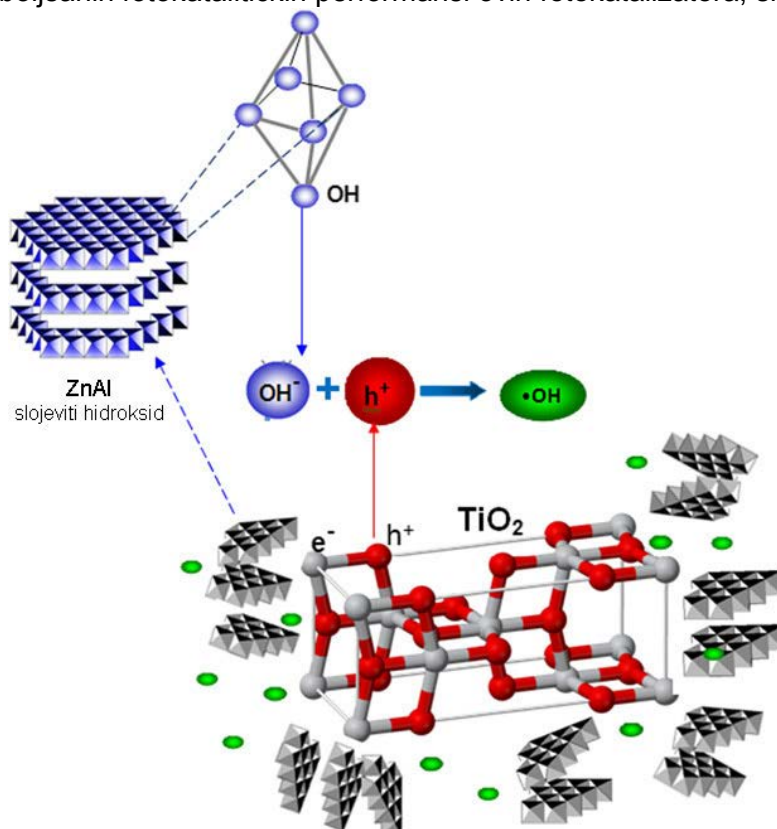
Razlike koje su zapažene u vrednosti konstanti brzine su prvenstveno posledica različite prirode aktivnih centara u uzorcima različitog sastava i različite strukturne geneze tokom procesa sinteze i termičkog tretmana. Priroda aktivnog centra zavisi od interakcija u sistemu, koje posebno u uslovima simultanog odigravanja transformacija u domenu slojevite strukture LDH nosača (efekat pamćenja) i ugradnja aktivne faze  $\text{TiO}_2$  uslovljavaju formiranje centara visoke aktivnosti u razgradnji različitih tipova organskih supstrata kao model-polutanata. Sinergijski efekat u domenu interakcija na nanonivou posredno je potvrđen značajno višom aktivnošću ovih sistema, koji su pripremljeni u baznoj sredini, uz iniciranje efekta pamćenja tokom simultanog vezivanja oksida titana za aktivan nosač. Razvijenost površine nije manje značajan faktor za ukupan fotokatalitički efekat fotokatalitičke razgradnje, iako optimalna porozna struktura treba da bude definisana u smislu dostupnosti aktivnih centara zračenju ključnom za iniciranje fotokatalitičkog akta. Razlike u vrednostima konstante brzine reakcije posledica su dominantno različite strukture aktivnog centra, kako je kinetičkim modelom i pretpostavljeno. Međutim, u detaljnom tumačenju kinetike celokupnog procesa u katalitičkom sistemu u širem smislu moraju se uzeti u obzir i brojni drugi faktori kao što su veličina čestica katalizatora, dostupnost aktivnih centara zračenju u reakcionoj suspenziji (mogućnost efekata zasenčenja prisustvom suspenzije katalizatora), mogućnost jačeg vezivanja produkata reakcije sa povratnim inhibitornim uticajem, promene u strukturi površine u realnom reakcionom medijumu i drugi efekti koji su povezani sa specifičnim energetskim promenama u strukturi poluprovodnika pod dejstvom inicijalnog zračenja, ključni za mehanizam poluprovodničke katalize [199].



## 4.15 ZAVRŠNA RAZMATRANJA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI SINTETISANIH UZORAKA

Prikazani rezultati pokazuju da se fotokatalitička efikasnost razlikuje u zavisnosti od metode sinteze i termičkog tretmana uzoraka. Međutim svaki uzorak je, bez obzira na termičku obradu i metodu sinteze, pokazao izvesni stepen fotokatalitičke aktivnosti.

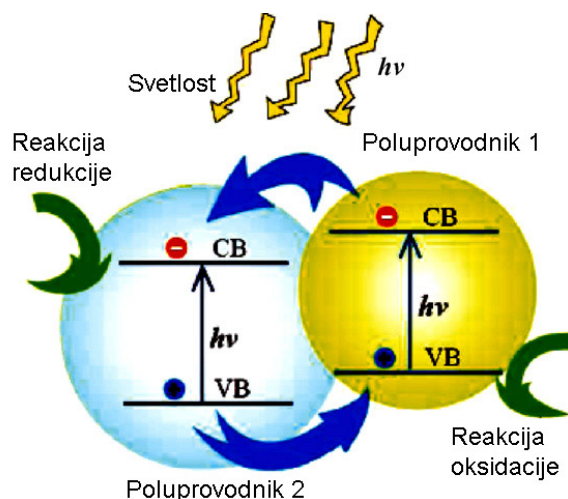
Fotokatalitička aktivnost uzoraka koji imaju dominantnu LDH fazu se prema najnovijim istraživanjima dovode u vezu sa dostupnošću  $\text{OH}^-$  grupa koje su ključne za odvijanje fotokatalitičke reakcije [200]. Slojeviti hidroksidi imaju veliku količinu dostupnih  $\text{OH}^-$  grupa i interakcijom sa  $\text{TiO}_2$ , nakon aktivacije, dolazi do povećanog formiranja  $\text{OH}^\cdot$  radikala i samim tim dolazi do poboljšanih fotokatalitičkih performansi ovih fotokatalizatora, slika 141.



**Slika 141** Predložena shema interakcije LDH i  $\text{TiO}_2$  i formiranje  $\text{OH}^\cdot$  radikala [200]

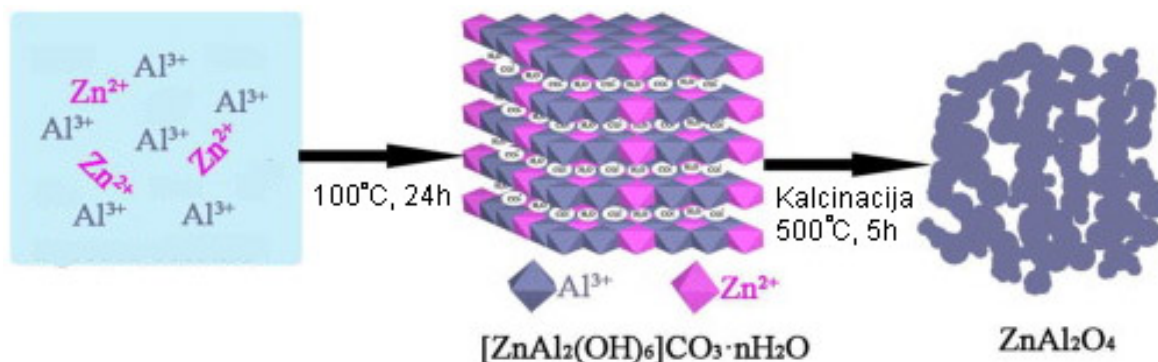
Interakcijom LDH sa  $\text{TiO}_2$  dolazi do imobilizacije  $\text{TiO}_2$  nanočestica sprečavajući njihovu aglomeraciju i obezbeđujući veću površinu sa aktivnim centrima za iniciranje fotokatalitičke reakcije [37]. Prema literaturnim navodima i prikazanim rezultatima, upotrebom slojevitih hidroksida za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  se dobija zadovoljavajuća fotokatalitička aktivnost novonastalih materijala sa vrlo malim udelom  $\text{TiO}_2$  čestica, usled dostupnosti veće aktivne površine i usled limitiranja aglomeracije  $\text{TiO}_2$ .

Poboljšane fotokatalitičke performanse pri  $UV$  i sunčevom zračenju kalciniranih katalizatora mogu se objasniti kuplovanjem različitih poluprovodnika prisutnih u fotokatalizatoru. Nakon kalcinacije detektovani su poluprovodnički oksidi kod svih uzoraka. Prema literaturnim navodima, kuplovanje različitih poluprovodničkih sistema omogućuje razdvajanje naelektrisanja [95]. Slika 142 opisuje proces prenosa naelektrisanja kod kuplovanih poluprovodničkih sistema, gde ekscitovani elektroni iz provodne zone poluprovodnika, koja je na višem nivou, prelazi u provodnu zonu drugog poluprovodnika koja je nižem nivou. Ovako kuplovani poluprovodnici predstavljaju pogodne fotokatalizatore u fotokatalitičkim reakcijama pri dejstvu sunčevog zračenja i omogućavaju produžen fotokatalitički proces usled usporavanja procesa rekombinacije.



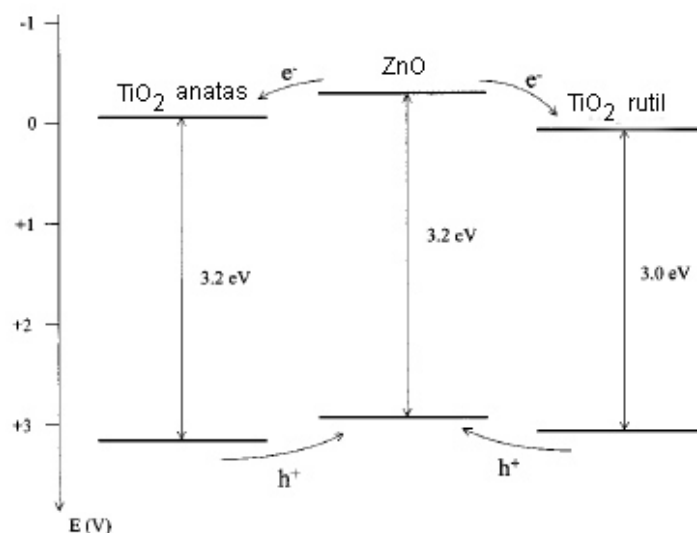
**Slika 142** Shematski prikaz prenosa naelektrisanja kod kuplovanih poluprovodničkih sistema [95]

Detektovane  $\text{Zn}_2\text{AlO}_4$  ( $E_g = 3,8 \text{ eV}$ ) i  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ( $E_g = 3,05\text{-}3,8 \text{ eV}$ ) faze kod pojedinih fotokatalizatora predstavljaju faze koje se aktiviraju pri sunčevom zračenju i takođe pospešuju fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora [201, 202]. Faza  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  koja se pojavljuje nakon kalcinacije kod K\_ZnAl pospešuje fotokatalitičku aktivnost pri sunčevom dejstvu najverovatnije usled povećane poroznosti i specifične površine ovog uzorka, slika 143. Povećanje udela mezopora većih prečnika dovodi do bolje adsorpcije boja na površini i do uspešnijeg odvijanja fotokatalitičke reakcije pri sunčevom zračenju.



**Slika 143** Kalcinacija ZnAl\_LDH i formiranje  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [203]

Usled pojave  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  faze nakon kalcinacije dolazi do boljeg razdvajanja naelektrisanja i samim tim do usporavanja brzine rekombinacije elektron-pozitivna šupljina što pospešuje fotokatalitičku efikasnost ovih uzoraka.



**Slika 144** Prikaz procesa prelaza naelektrisanja kod ZnO/TiO<sub>2</sub> sistema [204]

ZnO faza detektovana kod svih uzoraka nakon kalcinacije prema mnogim autorima pokazuje veliku prednost u odnosu na druge poluprovodnike, jer bolje apsorpuje sunčeve zrake, pri čemu doprinosi boljoj fotokatalitičkoj aktivnosti fotokatalizatora u pomenutim uslovima [83]. Prema literaturnim navodima smatra se da usled promene elektronskih osobina pri ZnO/TiO<sub>2</sub> kuplovanju dolazi do povećane fotokatalitičke aktivnosti u poređenju sa pojedinačnim poluprovodnicima [204]. Prelaz elektrona iz provodne zone ZnO u provodnu zonu TiO<sub>2</sub> usled izlaganja sunčevom zračenju, kao i pozitivnih šupljina iz valentne zone TiO<sub>2</sub> u valentnu zonu ZnO, prouzrokuje smanjenje rekombinacije produžujući efikasnost fotokatalitičke reakcije, slika 144.

## 4.16 ISPITIVANJE ANTIMIKROBNOG DEJSTVA

Antimikrobno dejstvo ispitivano je na rast gram-negativne bakterije *Escherichia coli* i gram-pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus*. Rezultati ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti su pokazali da uzorci sintetisani impregnacijom u baznoj sredini imaju najbolje fotokatalitičke performanse, te su stoga, mikrobiološka ispitivanja rađena na ovim uzorcima. Pored toga ispitan je i uticaj pH sredine tokom impregnacije na antimikrobno dejstvo sintetisanih fotokatalizatora. Uoči svakog ispitivanja, konstantovano je da su kontrolne analize držane u mraku i pod UV zračenjem iste (zasejana kultura *E. coli* i *S. aureus* bez katalizatora), što znači da su zadržani pretpostavljeni uslovi eksperimenta, tako da se na osnovu tri ponavljanja mogu izvući zaključci sa zadovoljavajućim nivoom pouzdanosti.

### 4.16.1 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti fotokataličkog materijala na rast *Escherichia coli*

Antimikrobno dejstvo fotokatalitičkog materijala je prvo ispitivano na rasta gram-negativne bakterije *Escherichia coli*. Kako bi se utvrdila uloga aktivnog nosača i aktivne komponente na antimikrobnu aktivnost, najpre su ispitivani, kao i u prethodnim analizama, sintetisan i kalcinisan nosač (ZnAl\_LDH i K\_ZnAl), kao i sušena i kalcinirana aktivna komponenta (TiO<sub>2</sub> i K\_TiO<sub>2</sub>), pa potom uzorci impregnirani u različitim sredinama (različite pH vrednosti).

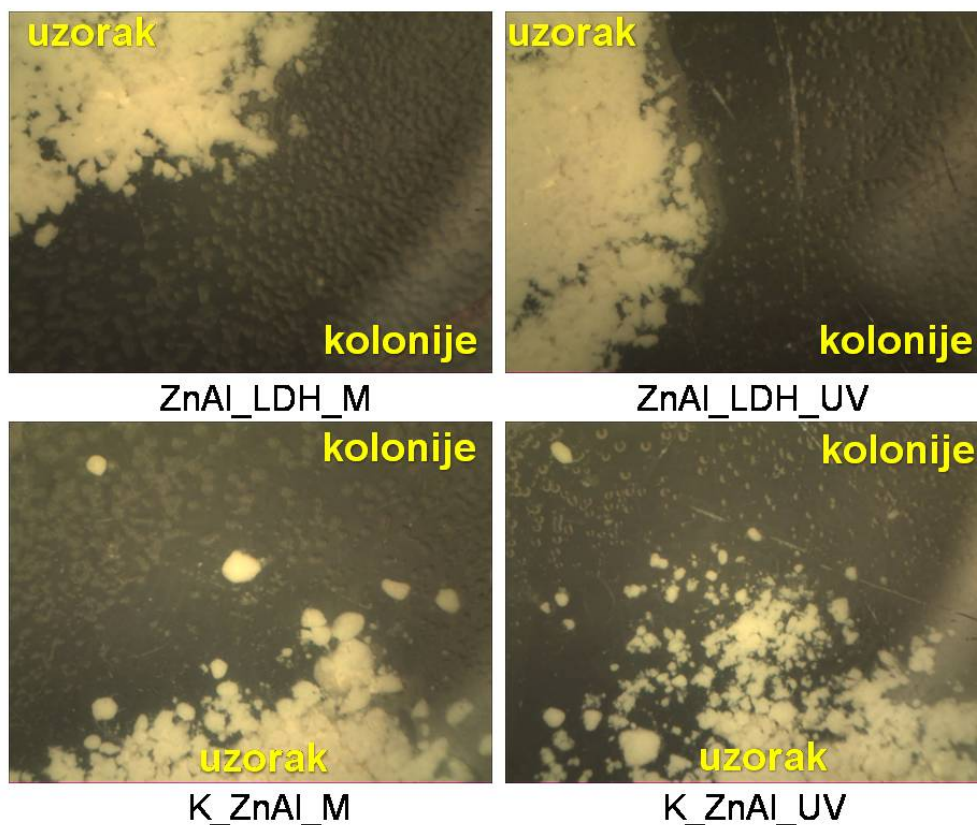
#### 4.16.1.1 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti nosača i aktivne komponente na rast *Escherichia coli* – kvalitativna metoda

Za kvalitativnu procenu i ispitivanje antimikrobne aktivnosti uzoraka na rast *E. coli* su svi uzorci snimani stereomikroskopom nakon 48 h inkubacije pri različitim uvećanjima, pa su potom merene zone inhibicije u odnosu na dimenzije uzoraka u petri kutijama.

Sušeni slojeviti hidroksidi ZnAl\_LDH nisu pokazali inhibitorni efekat ni u mraku ni pri UV zračenju, slika 145. Kolonije gram-negativne bakterije su uočene neposredno na granicama samog uzorka što ukazuje da sintetisan ZnAl\_LDH nema inhibitorni efekat na rast *E. coli* bez obzira na uslove izlaganja (mrak / UV zračenje). Kod kalcinisanog uzorka K\_ZnAl se primećuje zona inhibicije rasta *E. coli*, što je prikazano na stereomikroskopskim snimcima (slika 145), a veličina zone inhibicije date su u tabeli 28. Inhibitorni efekat nakon kalcinacije najverovatnije inicira prisustvo povećanog udela ZnO faze kod ovog uzorka koja, prema literaturnim navodima, ima antimikrobno dejstvo [190, 205]. Pojava zona inhibicije kod kalciniranih K\_ZnAl uzoraka u mraku je uočljiva, ali malih dimenzija, gde se primećuje manji broj pojedinačnih kolonija od oko 10 po mm<sup>2</sup>. Kod kalcinisanog uzorka nosača izloženog UV zračenju ove dimenzije su veće i broj kolonija unutar zona je ≤ 1 po mm<sup>2</sup>, slika 145.

**Tabela 28** Veličina zone inhibicije rasta *E. coli* nakon 48 h kod sušenih i kalciniranih TiO<sub>2</sub> i ZnAl uzoraka izloženih UV zračenju i čuvanih u mraku

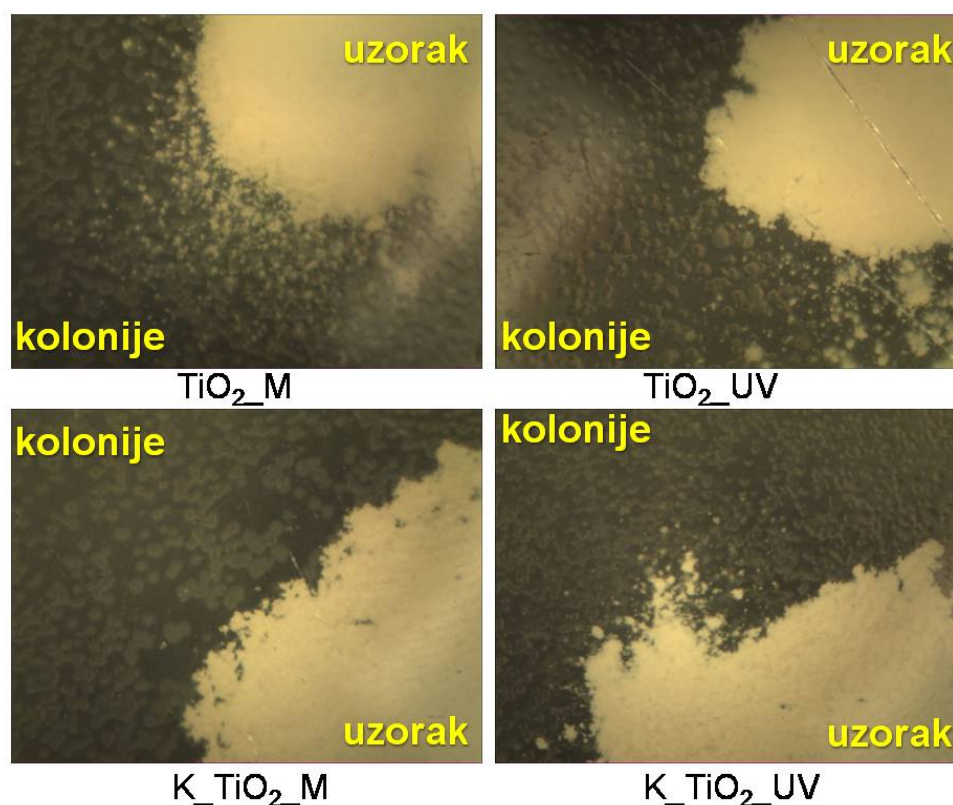
Uzorci pod UV lampa	Zona Inhibicije (mm)	Uzorci u mrak	Zona Inhibicije (mm)
ZnAl_LDH	Nema ZI	ZnAl_LDH	Nema ZI
K_ZnAl	7	K_ZnAl	5
	8		4
	6		5
TiO <sub>2</sub>	Nema ZI	TiO <sub>2</sub>	Nema ZI
K_TiO <sub>2</sub>	Nema ZI	K_TiO <sub>2</sub>	Nema ZI



**Slika 145** Stereomikroskopski snimci (uvećanje 6,5x) zone inhibicija sušenog (ZnAl\_LDH) i kalcinisanog (K\_ZnAl) nosača u mraku (ZnAl\_LDH\_M, K\_ZnAl\_M) i pri UV zračenju (ZnAl\_LDH\_UV, K\_ZnAl\_UV)

Isti eksperiment je primenjen za ispitivanje antimikrobnog dejstva sušene i kalcinisane aktivne komponente,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{K}_2\text{TiO}_7$ . Zapaženo je da  $\text{TiO}_2$ , bez obzira na način pripreme (sušeni i kalcinisani uzorci), ne pokazuje nikakav inhibitorski efekat prema rastu test bakterije *E. coli* izlaganjem i UV zračenju i mraku (slika 146, tabela 28). Rezultati ovog istraživanja ukazuje da pod ovakvim uslovima ogleda nije izražen efekat samih nanočestica na bakterijske ćelije. Analiza rezultata pokazuje da je antimikrobna aktivnost kod kalcinisanih uzoraka mešovitih oksida  $\text{K}_2\text{ZnAl}_2\text{O}_7$  uočljiva, ali mala.





**Slika 146** Stereomikroskopski snimci (6,5x uvećanje) zone inhibicija sušene ( $\text{TiO}_2$ ) i kalcinirane ( $\text{K-TiO}_2$ ) aktivne komponente u mraku ( $\text{TiO}_2\text{-M}$ ,  $\text{K-TiO}_2\text{-M}$ ) i pri UV zračenju ( $\text{TiO}_2\text{-UV}$ ,  $\text{K-TiO}_2\text{-UV}$ )

#### 4.16.1.2 Ispitivanje uticaja pH sredine impregnacije na antimikrobnu aktivnost fotokatalizatora na rast *Escherichia coli* – kvalitativna metoda

U kontrolnim petrijevka odnosno u svim petrijevka bez materijala (uzoraka) se javlja rast u vidu pojedinačnih kolonija ili slivene površine rasta. Jedina razlika među njima primetna golim okom je što su kolonije formirane u mraku većeg promera i ispupčenije, tj. imaju veću biomasu. Ova neznatna razlika ne mora biti posledica efekta zračenja, već može poticati od razlika u temperaturi gajenja (za nekoliko  $^{\circ}\text{C}$  je viša temperatura u sredini sa UV-zračenjem). Može se zaključiti da pod datim uslovima, zračenje ne inhibira rast test bakterije. U svim petrijevka sa ispitivanim fotokatalitički aktivnim materijalima, bez obzira da li su držane u mraku ili izložene UV zračenju javljaju se zone inhibicije, odnosno odsutan je rast u vidu kolonija u okolini nanetog materijala, tabela 29.

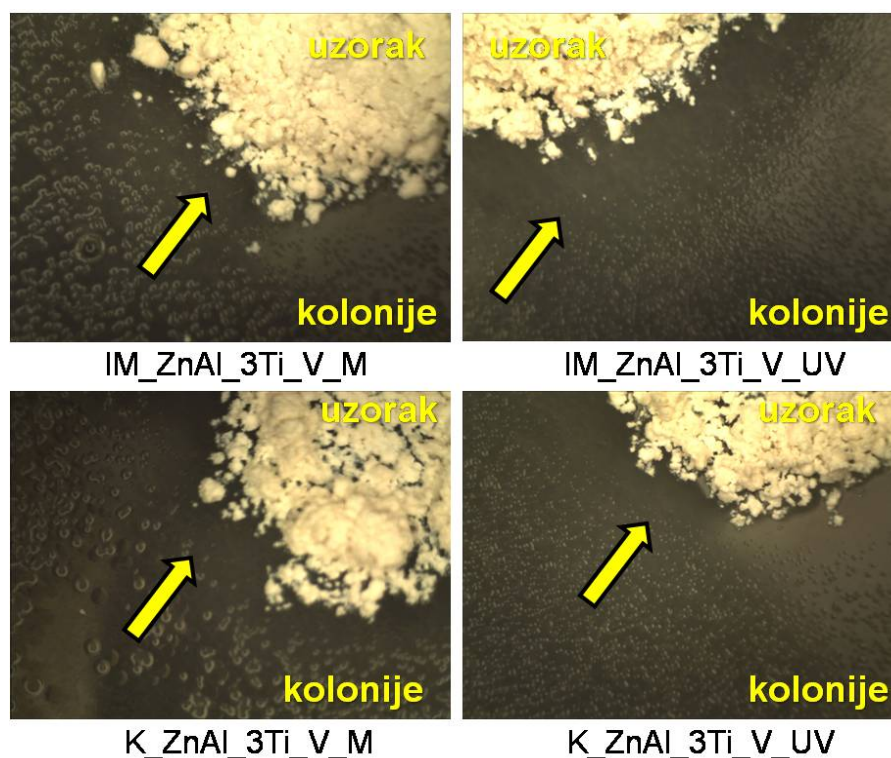
Analiza rezultata prikazanih u tabeli 29 pokazuje da su zone inhibicije prisutne kod svih uzoraka bez obzira na različite uslove rasta kolonija (mrak ili UV zračenje), na različit pH tokom impregnacije i različit termički tretman sintetsanih uzoraka. Uočeno je da su kod svih uzoraka zone inhibicije manjih dimenzija u mraku, nego kada su uzorci izloženi UV-zračenju. Kada se uporede zone inhibicije sušenih i kalciniranih uzoraka impregnisanih u neutralnoj sredini izloženih mraku, slika 147 i tabela 29, primećuje se da ne postoji razlika u njihovim dimenzijama. Može se zaključiti da termički tretman uzoraka ne utiče na antimikrobnu aktivnost uzoraka impregnisanih u neutralnoj sredini kada su izloženi mraku. Kada se uporede zone inhibicije sušenih i kalciniranih uzoraka impregnisanih u neutralnoj sredini izloženih UV zračenju, primećuje se da razlika u dimenzijama postoji, međutim, veoma je mala da bi mogao da se izvede zaključak o uticaju termičkog tretmana na efikasnost antimikrobne aktivnosti.

**Tabela 29** Zone inhibicije rasta *E. coli* nakon 48 h pod *UV* lampama i u mraku

Sušeni uzorci <i>UV</i> zračenje	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)	Sušeni uzorci <i>mrak</i>	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)
IM_ZnAl_3Ti_V	18x27	38	IM_ZnAl_3Ti_V	15x22	27
	17x25	32		15x24	27
	16x24	34		18x25	29
IM_ZnAl_3Ti_B	15x14	44	IM_ZnAl_3Ti_B	20x12	33
	12x18	43		18x15	37
	16x13	44		14x19	36
Kalcinirani uzorci <i>UV</i> zračenje	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)	Kalcinirani uzorci <i>mrak</i>	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)
K_ZnAl_3Ti_V	17x21	31	K_ZnAl_3Ti_V	17x21	27
	16x24	34		18x27	28
	17x23	33		15x27	28
K_ZnAl_3Ti_B	20x15	51	K_ZnAl_3Ti_B	14x17	47
	20x15	57		15x20	48
	14x19	56		15x20	43

Zone inhibicije rasta *E. coli* uzoraka impregniranih u neutralnoj sredini su snimljene stereomikroskopom pri različitim uvećanjima kako bi se uočile razlike u dimenzijama zona rasta kolonija i dimenzijama kolonija. Slika 147 prikazuje zone inhibicije na rast *E. coli* za sušene i kalcinirane uzorke (IM\_ZnAl\_3Ti\_V i K\_ZnAl\_3Ti\_V) koji su 48 h bili izloženi *UV* zračenju i mraku. Stereomikroskopski snimci sušenih i kalciniranih uzoraka izloženih mraku potvrđuju zaključke donešene na osnovu izmerenih veličina zona inhibicija prikazanih u tabeli, da ne postoji primetna razlika u dimenzijama zona inhibicije kod uzoraka sa različitim termičkim tretmanom. Kod svih uzoraka se primećuje da su na granicama zona inhibicija kolonije *E. coli* manje, to jest degenerisane u rastu, u odnosu na kolonije prisutne izvan te granice, slika 147. Ova ispitivanja su pokazala da impregnirani uzorci u neutralnoj sredini inhibiraju rast *E. coli* bakterija, međutim, inhibicija nije u velikoj meri izražena, uzimajući u obzir da je sam nosač (K\_ZnAl) impregniranih uzoraka takođe pokazao efekat inhibicije. Antimikrobna aktivnost ovako impregniranih uzoraka je izraženija kod uzoraka koji su izlagani *UV* zračenju potvrđujući da se efekat inhibicije pojačava pod dejstvom *UV* zračenja.

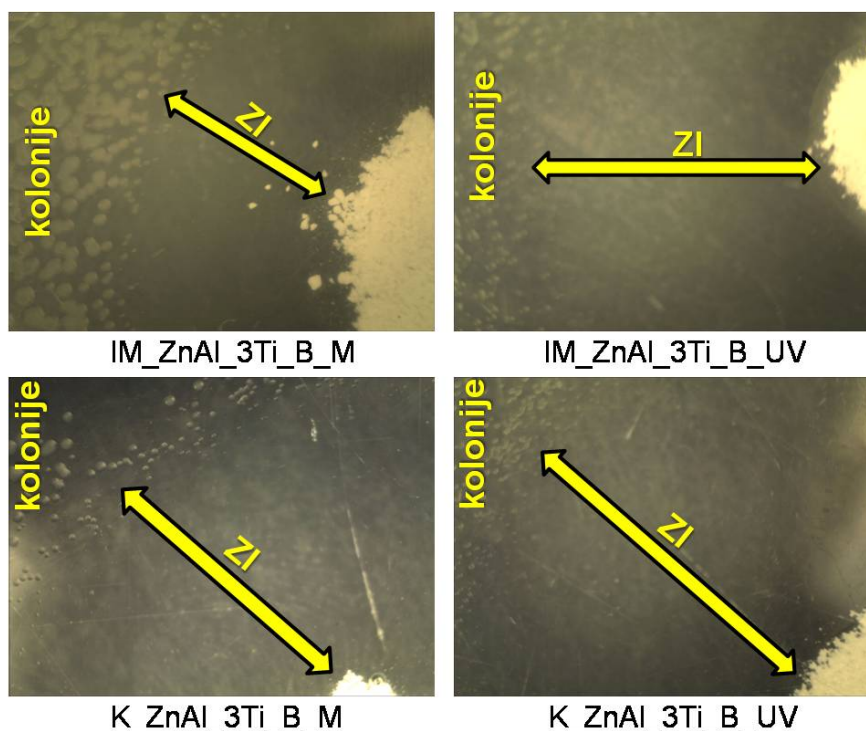




**Slika 147** Stereomikroskopski snimci (uvećanje 6,5x) zone inhibicija sušenog i kalcinisanog IM\_ZnAl\_3Ti\_V u mraku i pri UV zračenju

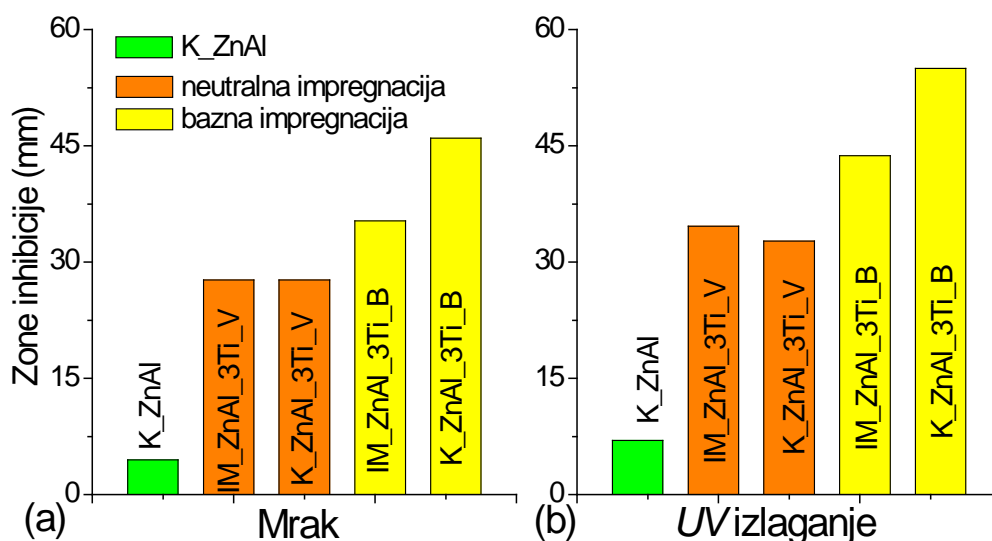
Kada su u pitanju uzorci impregnirani u baznoj sredini, zapažaju se razlike između termičkog tretmana materijala (sušeni i kalcinirani), kao i između zračenih/nezračenih uzoraka se zapažaju vizuelno. Uzorci impregnirani u baznoj sredini i sušeni i kalcinirani (IM\_ZnAl\_3Ti\_B i K\_ZnAl\_3Ti\_B) su pokazali veće zone inhibicije nakon UV zračenja u poređenju sa istim uzorcima u mraku (tabela 29). Zona inhibicije za uzorke držane u mraku (IM\_ZnAl\_3Ti\_B\_M i K\_ZnAl\_3Ti\_B\_M) može da potiče od sledećih interakcija: materijal-podloga i materijal-podloga-bakterija. U prvoj grupi interakcija bi pre svega vredelo istaći moguće reagovanje sa podlogom u smislu menjanja pH vrednosti (za hranljivi agar je  $7,2 \pm 0,2$ ) do te mere da se suzbija bakterijski rast (u konkretnom slučaju bi to bila pH vrednost niža od 5 ili viša od 8). Sledeća mogućnost je da naneti materijal apsorbuje vodu snižavajući aktivitet vode ( $a_w$  vrednost) u zoni oko nanosa. Ova tvrdnja se ne može isključiti, mada je manje verovatna jer je podloga sa više od 97% vode. U grupi interakcija materijal-podloga-bakterija najverovatnija je pojava da nanos materijala otpušta izvesnu količinu atoma / molekula koji se difuzno šire, pa su u zoni inhibicije sa dovoljnom koncentracijom da u njoj reaguju sa raspodeljenim ćelijama inhibirajući njihov rast.

Analizom vrednosti zona inhibicije prikazanih u tabeli može se zapaziti da su zone inhibicije kod svih uzoraka impregniranih u baznoj sredini manjih dimenzija u mraku, nego kada su uzorci uzloženi UV zračenju. Takođe se primećuje da se u zavisnosti od dimenzija uzoraka, zona inhibicije povećava ili smanjuje, što je i očekivano. Razlika između dimenzija zona inhibicije kod sušenih i kalciniranih uzoraka je primetna, kao i kada se porede dimenzije zone inhibicije u mraku i pri izlaganju UV zračenju. Kalcinirani uzorci stvaraju zone inhibicije većih dimenzija u poređenju sa dimenzijama kod sušenih uzoraka, što je u saglasnosti sa rezultatima fotokatalitičkih ispitivanja razgradnje model polutanata (MB i RB). Slika 148 prikazuje zone inhibicije na rast *E. coli* za sušene i kalcinirane uzroke impregnirane u baznoj sredini koji su 48 h bili izloženi UV zračenju i mraku. Zapaža se da je zona inhibicije veća kada je uzorak izložen UV zračenju. Takođe se može uočiti da su kolonije na samoj granici zona kod svih uzoraka manjih dimenzija, dok udaljavanjem od granice dolazi do pojave većih, tipičnijih kolonija *E. coli*.



**Slika 148** Stereomikroskopski snimci (6,5x uvećanje) zone inhibicija sušenog i kalcinisanog IM\_ZnAl\_3Ti\_B u mraku i pri UV zračenju

Zapaža se da su zone inhibicije kod kalcinisanih uzoraka impregniranih u baznoj sredini izražajnije, tj. većih dimenzija. Takođe je prisutna i pojava manjih „degenerisanih“ kolonija *E. coli* (mikrokolonija) na granici zona kod oba uzorka, ali su kod kalcinisanih impregniranih uzoraka ove kolonije još manjih dimenzija, slika 148. Može se zaključiti da termički tretman uzoraka impregniranih u baznoj sredini na višoj temperaturi ima veći inhibitoran efekat na rast ćelija *E.coli*. Poređenjem uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini uočavaju se značajne razlike u njihovom inhibitornom efektu na rast *E. coli*, slika 149.



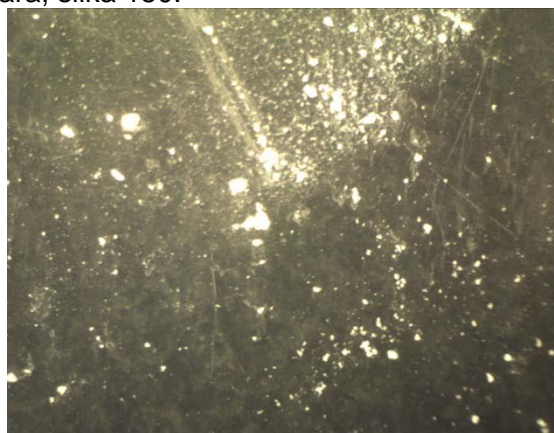
**Slika 149** Prikaz srednjih vrednosti dimenzija zona inhibicije rasta *E. coli* kod nosača (K\_ZnAl) i uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini pri (a) izlaganju mraku i (b) UV zračenju

Iz histogramskih prikaza se uočava da bez obzira na uslove izlaganja mraku ili UV zračenju, u odnosu na nosač (K\_ZnAl), koji je pokazao veoma mali inhibitorni efekat, i TiO<sub>2</sub> komponentu, koja nije pokazala inhibitorni efekat, svi impregnirani uzorci imaju veći

inhibitorni efekat. Ova pojava ukazuje na sinergetsku interakciju aktivne komponente i nosača i pojavu inhibitornog efekta takođe potvrđenu i ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti prilikom razgradnje model polutanta (MB, RB). Zapaža se da je pri baznoj impregnaciji inhibitorni efekat veći u odnosu na uzorke impregnisane u neutralnoj sredini, bez obzira na termički tretman i uslove rasta bakterije. Iz rezultata dobijenih ovim ogledima, dolazi se do zaključka da uzorci impregnisani u baznoj sredini imaju veći inhibitorni efekat na rast *E. coli*.

#### 4.16.1.3 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti impregnisanih u baznoj sredini na rast *E. coli* uzoraka – semikvantitativna metoda

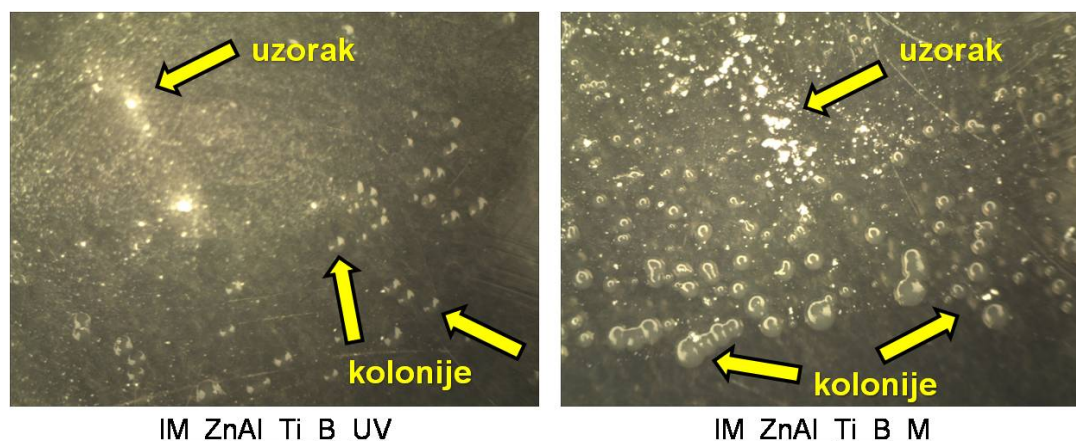
Semikvantitativna metoda u ispitivanju antimikrobne aktivnosti je rađena na uzorcima impregnisanim u baznoj sredini jer su ovi uzorci su pokazali najbolje rezultate u prethodnim istraživanjima. Treba napomenuti da je nedostatak prilikom izvođenja ovih ogleda bila granulacija fotokatalitičkog materijala koja nije omogućavala ravnomerno uzimanje alikvota suspenzije, čime je uslovljavana varijabilnost i onemogućena ravnomerna raspodela uzorka po površini hranljivog agara, slika 150.



**Slika 150** Stereomikroskopski snimak uzorka K\_ZnAl\_3Ti\_B (uvećanje 6.5x) sa *E. coli* neravnomernog raspoređivanja materijala po površini petrijevke

Zbog neravnomerne raspodele dobijeni rezultati nisu u potpunosti precizni i zahtevaju dodatna detaljnija ispitivanja. Međutim, zapaža se jasna razlika između petri ploča sa suspenzijama od 100 mg uzoraka koje su držane u mraku i pri UV zračenju, slika 151. U svim petrijevkama držanim u mraku došlo je do bakterijskog rasta bez obzira na prisustvo čestica uzoraka (sušeni ili kalcinirani uzorci). Čak se na pojedinim mestima, opet bez obzira na tip uzoraka, zapaža rast preko same čestice uzoraka. U petrijevkama izlaganim UV zračenju nisu pronađene formirane kolonije i/ili zone slivenog rasta u delovima površine gde se nalazi vidljiva količina uzoraka. Može se pretpostaviti da kalcinirani impregnisani uzorci imaju jači inhibitorni efekat zato što u petrijevkama sa kalciniranim impregnisanim uzorcima nisu nađene kolonije u zonama raspodeljenog materijala. Za tačnije kvantitativno određivanje antibakterijskog dejstva potrebno je izvršiti dodatna ispitivanja sa pažljivije pripremljenim uzorcima adekvatne granulacije ili primenom nekog drugog ogleda.





**Slika 151** Stereomikroskopski snimci uzorka impregnisanog u baznoj sredini IM\_ZnAl\_3Ti\_B sa *E. coli* izloženog UV zračenju (levo) i u mraku (desno)

#### 4.16.2 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti fotokataličkog materijala na rast *Staphylococcus aureus*

##### 4.16.2.1 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti nosača i aktivne komponente na rast *Staphylococcus aureus* – kvalitativna metoda

U tabeli 30 prikazane su zone inhibicije rasta *S. aureus* za sušene (ZnAl\_LDH) i kalcinirane (K\_ZnAl) uzorke aktivnog nosača i aktivne komponente TiO<sub>2</sub>. Uočava se da 100 mg TiO<sub>2</sub>, bez obzira na način pripreme (sušeni i kalcinirani uzorci), ne pokazuje nikakav inhibitorni efekat na rast *S. aureus* izlaganjem mraku. Nakon izlaganja UV zračenju ovi uzorci, iako nemaju zone inhibicije, pokazuju smanjen rast kolonija oko uzorka, što ukazuje na sposobnost blage redukcije rasta kolonija pri UV zračenju.

**Tabela 30** Zone inhibicije rasta *S. aureus* nakon 48 h izlaganja UV zračenju i mraku uzoraka TiO<sub>2</sub> i ZnAl (sušeni i kalcinirani)

Uzorc UV zračenje	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)	Uzorc mrak	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)
TiO <sub>2</sub>	-	nema ZI, primećen smanjen rast kolonija oko uzorka	TiO <sub>2</sub>	-	nema ZI
K_TiO <sub>2</sub>	-	nema ZI, primećen smanjen rast kolonija oko uzorka	K_TiO <sub>2</sub>	-	nema ZI
ZnAl_LDH	24x16	28	ZnAl_LDH		nema ZI
	22x16	30			
	27x18	31			
K_ZnAl	25x18	33	K_ZnAl	21x25	27
	30x19	36		23x13	26
	35x15	44x30		30x17	32x22

Analiza rezultata prikazanih u tabeli 30 pokazuje da sušeni uzorci nosača ZnAl\_LDH u mraku nemaju zonu inhibicije, dok kalcinisan uzorak nosača (K\_ZnAl) ima zonu inhibicije rasta uz pojavu tzv. **duple zone inhibicije**. Dupla zona inhibicije se odlikuje zonom inhibicije

i zonom smanjenog rasta kolonija test bakterije. Rezultati pokazuju da je antimikrobna aktivnost kod kalciniranih uzoraka nosača K\_ZnAl uočljiva i da se povećava pri UV zračenju.

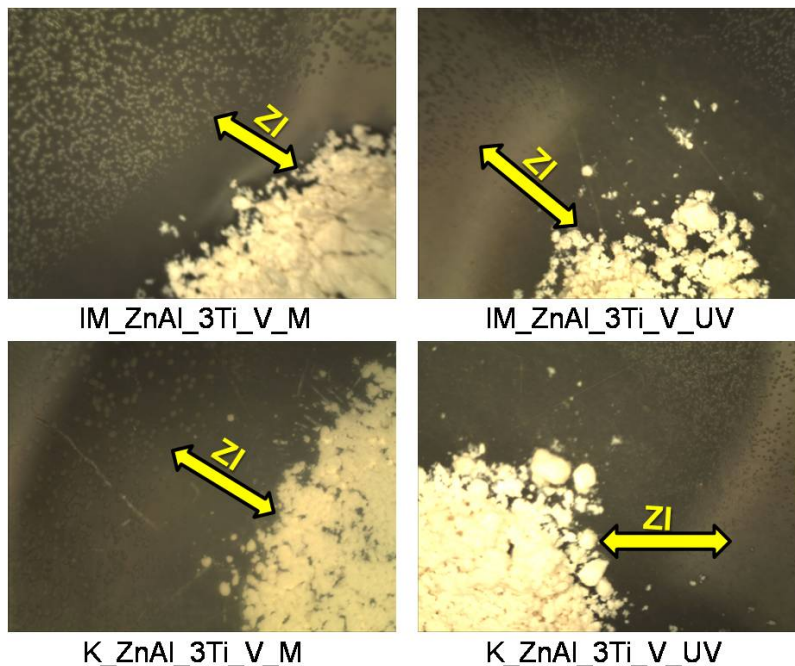
#### 4.16.2.2 Ispitivanje uticaja pH sredine impregnacije na antimikrobne aktivnosti na inhibiciju rast *Staphylococcus aureus* – kvalitativna metoda

Veličina zona inhibicije na rast *S. aureus* sušenih i kalciniranih uzoraka impregniranih u neutralnoj sredini sa 3%mas. TiO<sub>2</sub> izloženih mraku i UV zračenju su prikazane u tabeli 31. Primećuje se da i sušen i kalcinirani uzorak pokazuju zone inhibicije u mraku, pri čemu kalcinirani uzorci imaju veće dimenzije zona inhibicije. Ukoliko se uporede dimenzije zona inhibicije u mraku i pri UV zračenju, uočava se da su zone inhibicije kod oba uzoraka veće pri izlaganju UV zračenju.

**Tabela 31** Zone inhibicije rasta *S. aureus* nakon 48 h izlaganja UV zračenju i mraku uzoraka sintetisanih impregnacijom u neutralnoj sredini (sušeni i kalcinirani)

Uzorci UVlampa	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)	Uzorci mrak	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)
IM_ZnAl_3Ti_V	16x22	34	IM_ZnAl_3Ti_V	23x15	27
	12x26	35		21x15	26
	14x24	33		27x14	31
K_ZnAl_3Ti_V	17x24	34	K_ZnAl_3Ti_V	14x28	30
	15x25	37		39x16	45x25
	30x14	36		26x16	27x37

Kod svih uzoraka zona inhibicije je praćena mlečnom promenom, to jest pojavljaju se tzv. mlečni krugovi na granicama zone inhibicije, slike 152.

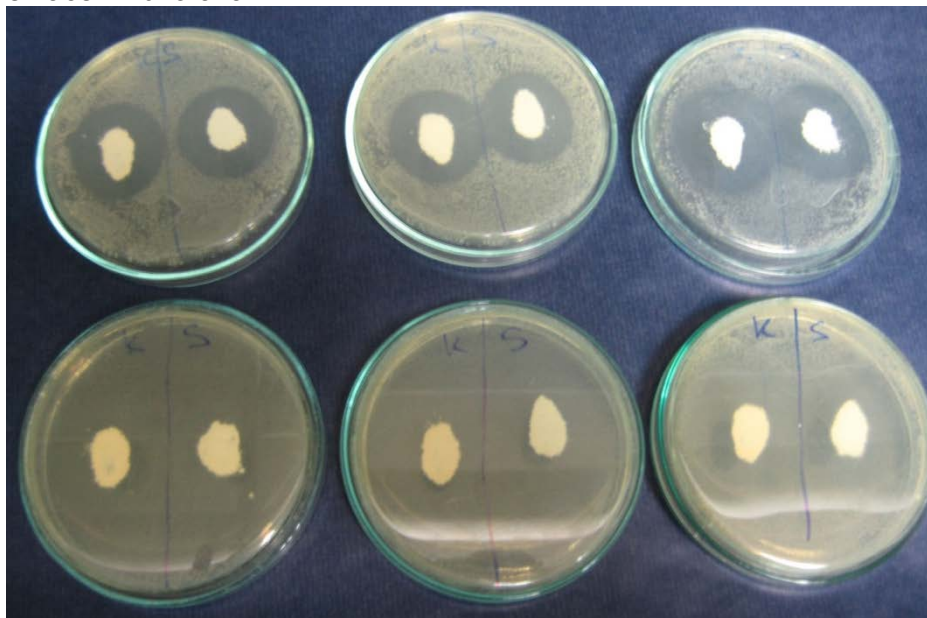


**Slika 152** Stereomikroskopski snimci (6,5x uvećanje) zone inhibicija rasta *S. aureus* sušenog i kalciniranog IM\_ZnAl\_3Ti\_V u mraku i pri UV zračenju

Stereomikroskopski snimci sušenih i kalciniranih uzoraka impregniranih u neutralnoj sredini u mraku prikazuju zonu inhibicije rasta test bakterije, gde se uočava da se kod kalciniranih uzoraka pojavljuje već pomenuta dupla zona koja nije uočljiva kod sušenih uzoraka izloženih u mraku, slika 152. Isti uzorci izloženi UV zračenju su pokazali zone inhibicija većih dimenzija u odnosu na dimenzije zone inhibicije nastalih u mraku.

Specifičnost pomenutih zona inhibicije (pojava mlečnih krugova) je uočljiva na stereomikroskopskim snimcima prikazanim na slici 152 gde se zapažaju mlečni krugovi. Ova pojava zahteva dalja i opsežnija ispitivanja kako bi se došlo do validnog zaključka.

Kod uzoraka impregniranih u baznoj sredini zapaženo je da se u svim petrijevka sa ispitivanim fotokatalitički aktivnim uzorcima, bez obzira da li su držani u mraku ili izlagani UV zračenju javljaju zone inhibicije, odnosno odsutan je rast *Staphylococcus aureus* u vidu kolonija u okolini nanetog materijala, slika 153. Vizuelno se zapažaju jasne razlike između sušenih impregniranih uzoraka i kalciniranih impregniranih uzoraka, kao i između zračenih/nezračenih uzoraka.



**Slika 153** Zone inhibicije rasta *Staphylococcus aureus* oko fotokatalitičkog materijala impregniranih u baznoj sredini nakon 48 h u mraku (gornji red) i pri UV izlaganju (donji red)

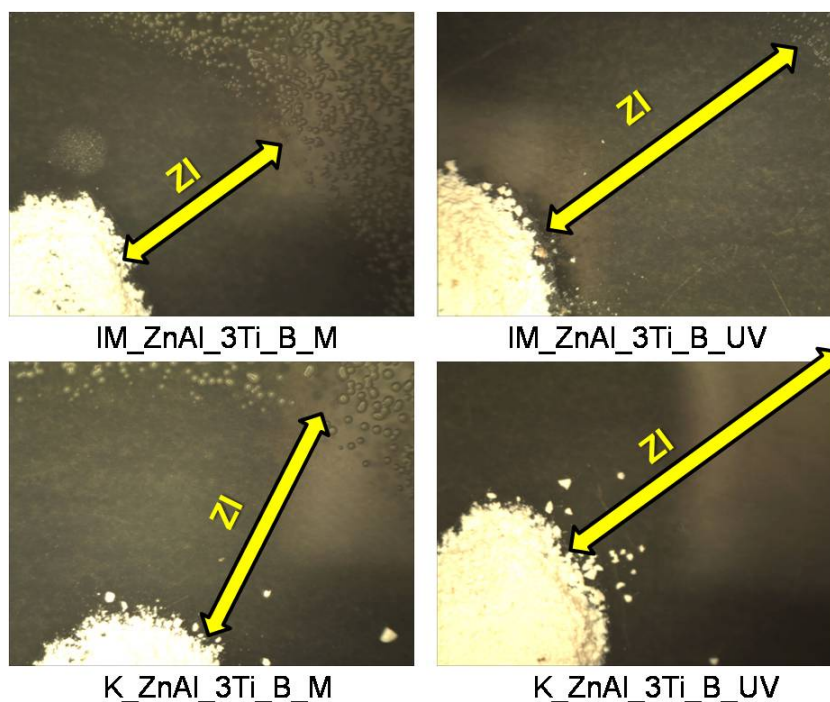
Rezultati merenja zona inhibicije uzoraka impregniranih u baznoj sredini prikazani su u tabeli 32. Zone inhibicije su kod svih impregniranih uzoraka manjih dimenzija u mraku, nego kada su uzorci uzloženi UV zračenju. Takođe se primećuje da se u zavisnosti od dimenzija uzoraka zona inhibicije povećava ili smanjuje, što je i očekivano. Razlika između dimenzija zona inhibicije kod sušenih i kalciniranih impregniranih uzoraka postoji, ali nije značajna što ukazuje da ovi uzorci imaju zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost na rast *S. aureus* bez obzira na termički tretman.

**Tabela 32** Zone inhibicije nakon 48 h pod UV lampama i u mraku za uzorke sintetisanih impregnacijom u baznoj sredini (sušeni i kalcinirani)

Uzorci UV-lampa	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)	Uzorci mrak	Dimenzije uzorka (mm)	Zona Inhibicije (mm)
IM_ZnAl_3Ti_B	18x11	40	IM_ZnAl_3Ti_B	12x16	39
	19x11	49		10x18	35
	12x16	48		11x17	36
K_ZnAl_3Ti_B	11x18	40	K_ZnAl_3Ti_B	11x19	40
	11x19	50		12x19	36
	11x18	50		10x19	34

Na slici 154 su prikazane zone inhibicije na rast *S. aureus* za sušene i kalcinirane uzorke impregnirane u baznoj sredini koji su 48 h bili izloženi UV zračenju i mraku. Uočene su zone inhibicije većih dimenzije za uzorke izložene UV zračenju. Takođe se primećuje da su kolonije na samoj granici zona kod svih uzoraka manjih dimenzija, dok udaljavanjem od granice dolazi do pojave većih, tipičnijih kolonija *S. aureus* što ukazuje na pojavu mikrokolonija to jest „degenerisanih“ kolonija.

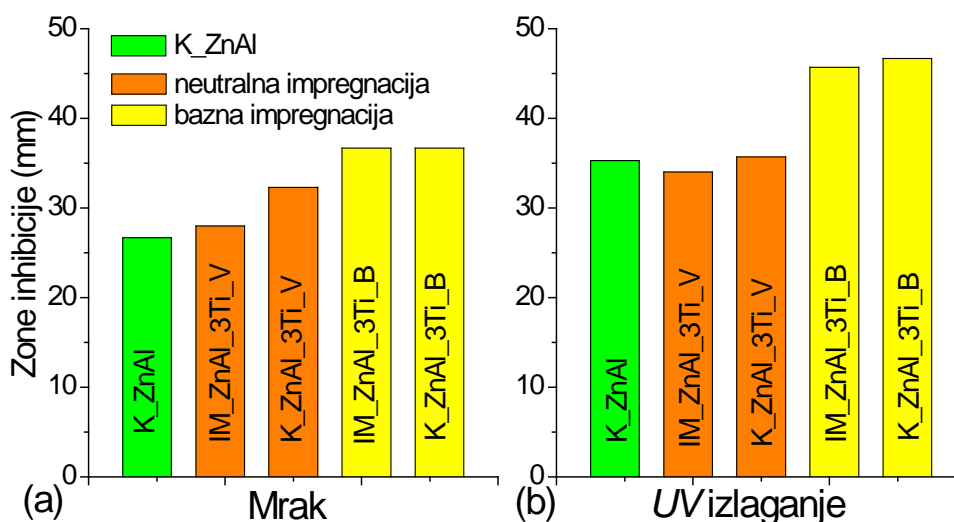




**Slika 154** Stereomikroskopski snimci zone inhibicije rasta *Staphylococcus aureus* sušenih i kalciniranih uzoraka impregniranih u baznoj sredini u mraku i pri UV zračenju

Ukoliko se porede snimci sušenih i kalciniranih uzoraka pri istom uvećanju, slika 154, uočava se veća zona inhibicije kod kalciniranog uzoraka što ukazuje na efikasniju inhibiciju pod dejstvom UV zračenja. I kod kalciniranih uzoraka se takođe zapaža pojava mikrokolonija „degenerisanih“ kolonija *S. aureus* na granici zona. Poređenje dimenzija zona inhibicija na rast *S. aureus* kod uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini, ukazuje na postojanje značajnih razlika u inhibitornom efektu, pri čemu uzorci impregnirani u baznoj sredini imaju veću antimikrobnu aktivnost.

Bez obzira na uslove izlaganja mraku ili UV zračenju, slika 155, svi impregnirani uzorci imaju inhibitorni efekat na rast test bakterije. Takođe, kalcinisan nosač ima inhibitorni efekat na rast ove test bakterije što nije bio slučaj prilikom ispitivanja rasta *E coli*.



**Slika 155** Prikazi srednjih vrednosti dimenzija zona inhibicije rasta *S. aureus* kod kalciniranog nosača (K\_ZnAl) i uzoraka impregniranih u neutralnoj i baznoj sredini pri (a) izlaganju mraku i (b) UV zračenju

Ovakvo ponašanje se može objasniti prisustvom ZnO faze (detektovane XRD analizom) u nosaču koja deluje baktericidno na gram-pozitivne bakterije [190; 205]. Može se zaključiti da

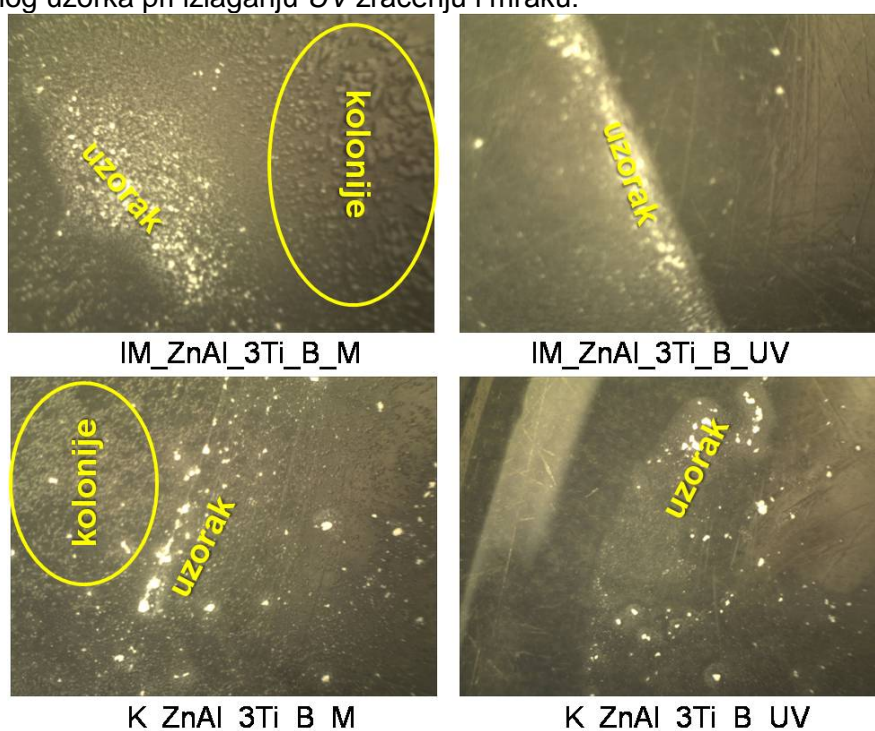


je pri baznoj impregnaciji inhibitorni efekat veći u odnosu na uzorke impregnisane u neutralnoj sredini, bez obzira na termički tretman i uslove rasta bakterije.

#### 4.16.2.3. Antimikrobna aktivnost impregnisanih uzoraka na rast *S. aureus*– semikvantitativna metoda

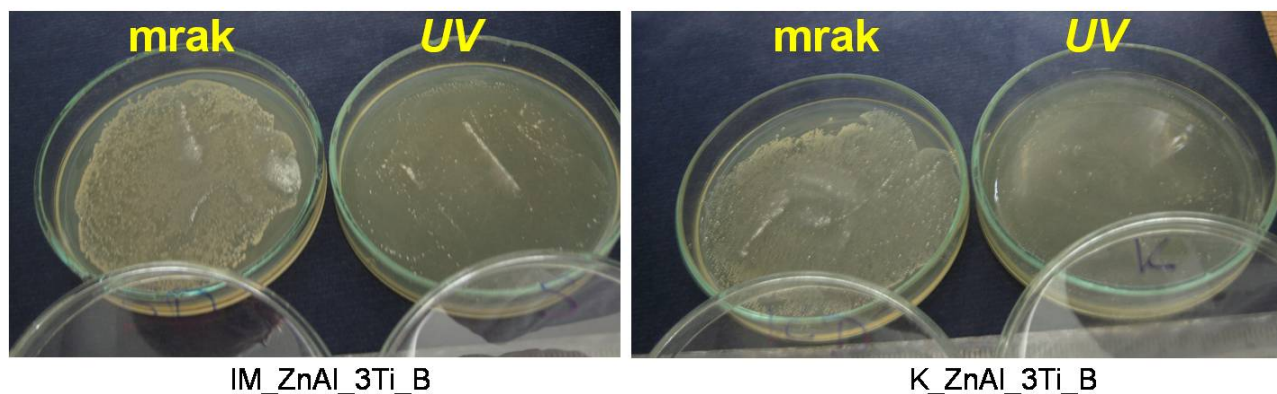
Kao i u prethodnom ogledu za *E. coli*, ispitivanje inhibitornog efekta na rast *S. aureus* semikvatitativnom metodom je analizirano na sušenim i kalcinisanim uzorcima impregnisanim u baznoj sredini jer su ovi uzorci pokazali najbolje rezultate u prethodnim istraživanjima.

Stereomikroskopski snimci sušenih i kalcinisanih impregnisanih uzoraka su prikazani na slici 156. Iako stereomikroskopski snimci kvalitativne metode nisu pokazali velike razlike u dimenzijama zona inhibicije između sušenih i kalcinisanih, uzoraka kod semikvantitativne metode je razlika u inhibitornom efektu sušenih i kalcinisanih impregnisanih uzoraka očiglednija. Slika 156 (gornji red) prikazuje snimke bakterijskog rasta u prisustvu sušenog impregnisanog uzorka pri izlaganju UV zračenju i mraku.



**Slika 156** Stereomikroskopski snimci kolonija *S. aureus* kod sušenih impregnisanih uzoraka u mraku (gornji red) i izloženih UV zračenju (donji red) pri različitim uvećanjima

Primećuje se veći to jest gušći rast kolonija *S. aureus* nakon 48 h izlaganjem mraku u poređenju sa relativno inhibiranim rastom ovih kolonija nakon izlaganja UV zračenju, te se može zaključiti da je inhibitorni efekat sušenih impregnisanih uzoraka izraženiji pri UV zračenju nego u mraku. Bakterijski rast *S. aureus* u prisustvu kalcinisanih impregnisanih uzoraka je prikazan na slici 156 (donji red). Uočava se značajan inhibitorni efekat nakon izlaganja UV zračenju. Poređenjem sušenih i kalcinisanih impregnisanih uzoraka kako u mraku tako i pri UV zračenju, primećuje se veći inhibitorni efekat rasta kod kalcinisanih uzoraka. Može se zaključiti da termički tretman impregnisanih uzoraka na višoj temperaturi rezultuje većim inhibitornim dejstvom na rast bakterije *S. aureus* pri UV zračenju, ali i u mraku.



**Slike 157** Slike inhibitornog efekta sušenog impregnisanog uzorka (levo) i kalcinisanog impregnisanog uzorka (desno) u mraku i pri *UV* zračenju na rast *S. aureus*

Na slici 157 prikazan je sadržaj petri kutije uzoraka izloženih mraku i *UV* zračenju. Primećuje se znatan rast kolonija *S. aureus* kada su sušen i kalcinisan impregnisan uzorak u mraku, dok je rast znatno redukovan pri izlaganju *UV* zračenju.

Antimikrobna aktivnost na rast *E. coli* i *S. aureus* je najbolja kod uzoraka sintetisanih pri baznoj impregnaciji najverovatnije zbog povećanog prisustva ZnO faze (detektovane XRD analizom) koja deluje baktericidno na pomenute bakterije. Bez obzira na termički tretman i uslove rasta bakterije, pri baznoj impregnaciji inhibitorni efekat veći u odnosu na uzorke impregnisane u neutralnoj sredini.

## 5 ZAKLJUČAK

Rezultati istraživanja strukturnih, teksturalnih i površinskih karakteristika, kao i fotokatalitičke aktivnosti nanokompozitnih materijala tipa  $\text{TiO}_2/\text{ZnAl}$  slojeviti hidroksidi, potvrdili su polaznu hipotezu ove doktorske disertacije o mogućnosti poboljšanja fotokatalitičkih svojstava i mikrobicidnog/mikrobiostatskog delovanja interakcijom matrice slojevitih oksida i aktivne faze oksida na nano nivou.

Komparativna istraživanja uzoraka pripremljenih primenom četiri metode sinteze pokazala su da se izborom metodologije sinteze i prirode interakcije između aktivne faze  $\text{TiO}_2$  i aktivnog nosača na bazi  $\text{ZnAl-LDH}$  mogu poboljšati fotokatalitičke performanse kompozitnih materijala u odnosu na referentne vrednosti dobijene za  $\text{ZnAl}$  slojevite hidrokside. Prema prikazanim rezultatima, upotrebom slojevitih hidroksida za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  se dobija zadovoljavajuća fotokatalitička aktivnost novonastalih materijala sa vrlo malim udelom  $\text{TiO}_2$  čestica, usled dostupnosti veće aktivne površine i usled limitiranja aglomeracije  $\text{TiO}_2$ . Metoda i uslovi sinteze bitno utiču na strukturu, teksturu i površinske karakteristike formiranih kompozita, uz rezultujuće značajne razlike i u fotokatalitičkim svojstvima sintetisanih materijala.

Komparativna ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti, uz primenu odabranih test reakcija pokazala su da uzorci sintetisani metodom impregnacije u baznoj sredini pokazuju najbolje fotokatalitičke performanse u širem spektru zračenja, što je pripisano formiranju faza  $\text{ZnO}$  i  $\text{ZnTiO}_4$  u ovim uslovima, detektovanih XRD, FTIR i XPS analizama. Fotokatalitička aktivnost uzoraka koji imaju dominantnu LDH fazu se prema najnovijim istraživanjima dovode u vezu sa dostupnošću  $\text{OH}^-$  grupa koje su ključne za odvijanje fotokatalitičke reakcije. Prisustvo ovih faza doprinosi razdvajanju naboja smanjući rekombinacije elektron-pozitivna šupljina i doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti poluprovodnika, što je posebno izraženo kod kalciniranih uzoraka pripremljenih ovom metodom. Mikrobiološke analize su pokazale da uzorci sintetisani i impregnisani u baznoj sredini imaju i najizraženiji inhibicioni efekat na rast gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. Prah  $\text{TiO}_2$  ne pokazuje inhibitoran efekat na rast gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija, što dodatno ukazuje na doprinos sinergetskog efekta slojevitih oksida i aktivne faze mešovitih oksida u formiranju aktivnih centara visoke fotokatalitičke aktivnosti. Uzorci dobijeni primenom metoda koprecipitacije pokazuju nižu, ali zadovoljavajuću fotokatalitičku aktivnost pri *UV* zračenju, dok uzorci sintetisani metodom impregnacije u neutralnoj sredini pokazuju najnižu fotokatalitičku aktivnost i mali inhibicioni efekat na rast gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija.

Visoka fotokatalitička aktivnost pod *UV* i sunčevim zračenjem, kao i antimikrobna aktivnost impregnisanih uzoraka potvrđuje pretpostavku da iniciranje efekta pamćenja (vraćanje slojevite strukture nakon termičkog razlaganja do mešovitih oksida) mešanjem praha kalcinisanog LDH sa baznim rastvorom, ima pozitivan uticaj na vezivanje i raspoređivanje aktivne komponente u matrici slojevitih hidroksida. U tim uslovima dolazi do specifičnih interakcija na nanonivou, uz formiranje novih aktivnih centara pogodnih za iniciranje fotokatalitičke reakcije i u širem opsegu energija, koji uključuje i deo vidljivog spektra. Sinteza i impregnacija u neutralnoj sredini ne izaziva pomenutu interakciju, već tokom impregnacije inicira efekat pamćenja bez vezivanja aktivne komponente, što je potvrdila XRD analiza detektujući dominantnu LDH fazu i male količine prisutnog  $\text{TiO}_2$ .

Poboljšane fotokatalitičke performanse pri *UV* i sunčevom zračenju kalciniranih katalizatora mogu se objasniti kuplovanjem različitih poluprovodnika prisutnih u fotokatalizatoru. Ovako kuplovani poluprovodnici predstavljaju pogodne fotokatalizatore u fotokatalitičkim reakcijama pri dejstvu sunčevog zračenja i omogućavaju produžen fotokatalitički proces usled usporavanja procesa rekombinacije. Detektovane  $\text{Zn}_2\text{AlO}_4$  ( $E_g = 3,8$  eV) i  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ( $E_g = 3,05-3,8$  eV) faze kod pojedinih fotokatalizatora predstavljaju faze koje se aktiviraju pri sunčevom zračenju, i takođe pospešuju fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora. Usled pojave  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  faze nakon kalcinacije dolazi do boljeg razdvajanja neelektrisanja i samim tim do usporavanja brzine rekombinacije, što pospešuje fotokatalitičku efikasnost ovih uzoraka.  $\text{ZnO}$  faza detektovana kod svih uzoraka nakon kalcinacije prema mnogim autorima, pokazuje veliku prednost u odnosu na druge

poluprovodnike, jer bolje apsorbira sunčeve zrake, pri čemu doprinosi boljoj fotokatalitičkoj aktivnosti fotokatalizatora u pomenutim uslovima.

Teksturalne i morfološke osobine, iako različite za uzorke pripremljene različitim metodama, ne utiču bitno na fotokatalitičku aktivnost, što potvrđuje da broj i dostupnost aktivnih centara nisu ograničavajući faktor i da su reakcije ispitivane u kinetičkom režimu. Polazeći od činjenice da se katalizator praktično ne menja tokom odvijanja fotokatalitičke reakcije, eksperimentalno istraživanje kinetike uključuje određivanje brzine fotokatalitičke reakcije i konstante brzine fotokatalitičke reakcije. Na osnovu dobijenih kinetičkih podataka, mehanizam odvijanja fotokatalitičke reakcije razgradnje ispitivanih organskih boja se može predstaviti preko Langmuir-Hinshelwood-ovog kinetičkog modela. Sve reakcije razgradnje metilenskog plavog i rodamina B su pseudo-prvog reda, a sa povećanjem udela impregnisanog  $\text{TiO}_2$  se povećava konstanta brzine fotokatalitičke reakcije. Izuzetak su kalcinirani uzorci impregnirani u baznoj sredini koji u reakciji fotorazgradnje metilenskog plavog pri *UV* zračenju, prate mehanizam Langmuir-Hinshelwood-ovog kinetičkog modela, ali ubrzo, nakon početka reakcije, postižu ravnotežan režim i dolazi do praktično potpune razgradnje metilenskog plavog. Ovo ponašanje je prisutno kod svih kalciniranih uzoraka dobijenih impregnacijom u baznoj sredini, što ukazuje da pri relativno malim udelima  $\text{TiO}_2$  u ovakvim sistemima pokazuju veoma visoku fotokatalitičku aktivnost.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji dala su doprinos novim saznanjima o karakteristikama kompozitnih materijala tipa  $\text{TiO}_2$  /ZnAl slojeviti hidroksidi bitnim za obezbeđenje fotokatalitičke aktivnosti materijala ovog tipa u širem spektru zračenja (UV/VIS), kao i ukupnih performansi koje omogućuju njihovu primenu u različitim ekološkim procesima (prečišćavanje vode i vazduha od organskih, neorganskih i bioloških polutanata). Potvrđena je polazna hipoteza o prednostima slojevitih hidroksida kao prekursora katalizatora na bazi poluprovodnika kao aktivne komponente, sa poboljšanim fotokatalitičkim i mikrobicidnim/mikrobiostatskim karakteristikama.

## 6 PRILOG

U prilogu su prikazani rezultati ispitivanja uzoraka NiAl slojevitih hidroksida sintetisanih metodom koprecipitacije i Ti-Ni-Al uzoraka dobijenih impregnacijom u baznoj sredini. Na osnovu rezultata se uočava da ovi sistemi imaju veoma malu fotokatalitičku aktivnost i, iz tog razloga, u ranom stadijumu istraživanja su se ovi sistemi odbacili kao pogodni fotokatalizatori.

Metoda sinteze	T(°C)	Naziv uzorka	Karakterizacija	Aktivnost
				Fotokatalitička aktivnost MB*
Koprecipitacija NiAl_LDH	100°C	NiAl_LDH	SEM; EDS, TG-DTA, Tekstura	NA*
	500°C	K_NiAl	SEM; EDS, Tekstura	NA
Koprecipitacija NiAl i impregnacija 3%TiO <sub>2</sub> u baznoj sredini	100°C	IM_NiAl_3Ti_B	SEM; EDS, TG-DTA, Tekstura	NA
	500°C	K_NiAl_3Ti_B	SEM; EDS, Tekstura	NA

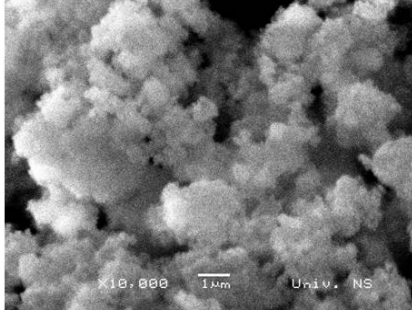
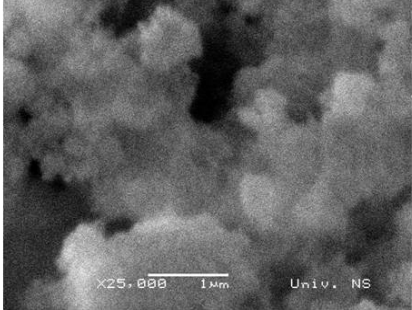
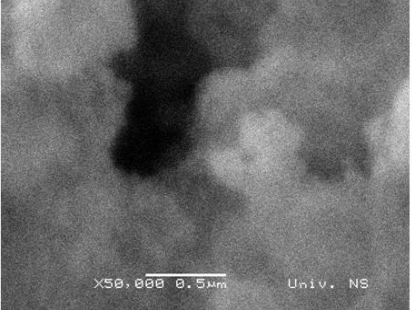
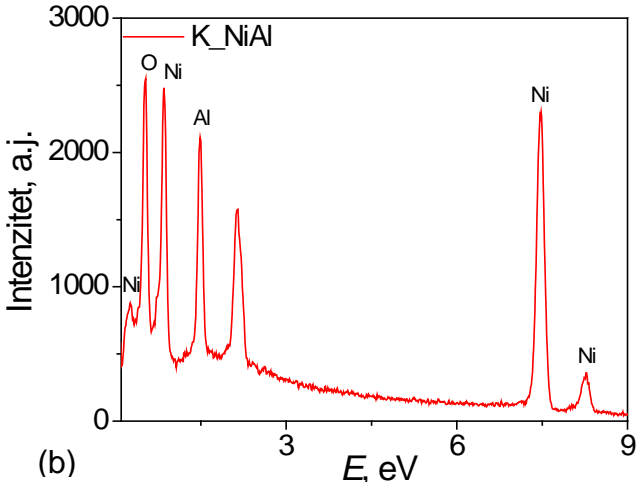
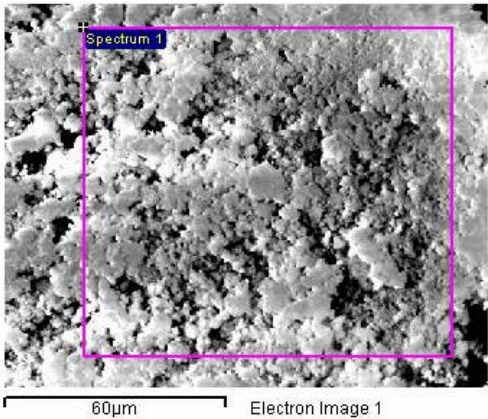
\*NA-neaktivno, \*MB – metilensko plavo

### Teksturalna analiza

Uzorak	Specifična površina (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH kumulativna zapremina (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Dijagrami – adsorpciona-desorpciona izoterme (a) i raspodela pora po prečnicima (b)
NiAl_LDH	65,7	0,14	<p>(a) <math>V_{ads}, \text{cm}^3\text{g}^{-1}, \text{STP}</math> vs <math>p/p_0, -</math></p> <p>(b) <math>dV/d\log dp, \text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{nm}^{-1}</math> vs <math>d_p, \text{nm}</math></p>
K_NiAl	192,5	0,34	
K_NiAl_3Ti_B	7,1	0,04	

**Zapažanja:** IUPAC klasifikacije oblik izoterme kod NiAl\_LDH i K\_NiAl uzoraka odgovara najviše tipu IV koji je karakterističan za mezoporozne materijale, izoterme oba uzoraka imaju histerезisne petlje koje odgovaraju tipu H3, tipične za mikro- i mezoporozne materijale sa pločastim agregatima i neuniformnim porama tipa proreza. Specifična površina i kod sušenog i kod kalcinisanog uzorka je velika, a trostruko se povećava nakon kalcinacije, usled formiranja mešovutih oksida. Nakon impregnacije i kalcinacije (K\_NiAl\_3Ti\_B) dolazi do drastičnog pada specifične površine, kao i zapremine pora, koja ukazuje na sinterovanje ovog uzorka.



<b>SEM i EDS</b>	
<b>Naziv uzorka</b>	<b>SEM snimci uzorka K_NiAl na različitim uvećanjima (a) i EDS uzorka K_NiAl (b)</b>
<b>K_NiAl</b>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;">    </div> <p style="text-align: center;">(a) <b>K_NiAl</b></p> <p><b>Zapažanja:</b> Kod uzorka K_NiAl detektovane su male sferične čestice, nije detektovano prisustvo aglomerata pločastih čestica u formaciji pustinjske ruže koje je karakteristično za dvostruke slojevite hidrokside.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p style="text-align: center;">(b)</p> <p><b>Zapažanja:</b> Za kvalitativnu analizu kalcinisanog slojevitog hidroksida (K_NiAl) odabran je reprezentativni EDS spektar. Detektovano je prisustvo kiseonika, nikla i aluminijuma na površini što potvrđuje uspešnu sintezu kao i prisutnost elementarnih komponenti na površini nakon kalcinacije.</p>

Termijska analiza		
Uzorak	Zapažanja	TG-DTA krive za uzorke NiAl_LDH i IM_NiAl_3Ti_B
NiAl_LDH	DTA/TG: <b>I pik</b> T = 210°C – gubitak mase (~8%) usled otpuštanja ads. H <sub>2</sub> O <b>II pik</b> – gubitak mase t=334°C-(~27%) usled izdvaja OH i CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
IM_NiAl_3Ti_B	DTA/TG: <b>Pik</b> T = 210°C – mali gubitak mase (~2,5%) usled otpuštanja adsorbovane H <sub>2</sub> O	
Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti – razgradnja metilenskog plavog – UV komora		
Naziv uzorka	Zapažanja	Dijagram zavisnosti efikasnost razgradnje od vremena UV zračenja
IM_NiAl_3Ti	Dijagram predstavlja efikasnost razgradnje MB u zavisnosti od vremena UV izlaganja uzorka (IM_NiAl_3Ti, K_NiAl_3Ti). Uočava se da oba uzorka bez obzira na termički tretman (100°C, 500°C) imaju veoma niski stepen efikasnosti razgradnje. Efikasnost razgradnje IM_NiAl_3Ti dostiže 9,8 % nakon 210 min UV zračenja, dok kalcinisan K_NiAl_3Ti dostiže 11 % aktivnost nakon 210 min UV zračenja. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da uzorci impregnirani na nosač K_NiAl nisu pokazali zadovoljavajuće rezultate. Usled veoma male specifične površine nosača nakon kalcinacije dolazi do nemogućnosti raspoređivanja aktivne komponente po površini, drastično smanjujući udeo aktivne površine neophodne za odvijanje fotokatalitičke reakcije.	
K_NiAl_3Ti		



## 7 LITERATURA

- [1] A. Fujishima, T. N. Rao, D. Tryk, *J Photochem Photobiol C* 1 (2000) 1-21
- [2] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* 351 (1999) 260-263
- [3] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *Surf Sci Rep* 63 (2008) 515-582
- [4] K. Nakata, A. Fujishima, *J Photochem Photobiol C* 13 (2012) 169-189
- [5] C. G. Joseph, Y. L. S. Liew, D. Krishnaiah, A. Bono, *J Appl Sci* 12, 18 (2012) 1966-1971
- [6] T. Ochiai, A. Fujishima, *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 13, 4, (2012) 247–262
- [7] B. Sanchez, M. Sanchez-Munzos, M. Munzos-Vicente, G. Cobas, R. Portela, S. Suarez, A. E. Gonzalez, N. Rodriguez, R. Amilis, *Chemosphere* 87 (2012) 625-630
- [8] P. Dunlop, L. Oliver, T. Byrne, E. McAdams, *Personalised Health Management Systems* (2005) 213-217
- [9] J. M. C. Robertson, P. K. J. Robertson, L. A. Lawton, *J Photochem Photobiol A* 175 (2005) 51-56
- [10] G. K. Prasad, G. S. Agarwal, B. Singh, G. P. Rai, R. Vijayaraghavan, *J Hazard Mater* 165 (2009) 506-510
- [11] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, D. Atlan, J. C. Lazzaroni, C. Gulliard, *Water Res* 46 (2012) 320-3218
- [12] J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen, *J Sol-Gel Sci Techn* 17, (2000) 163-171
- [13] R. Subasri, T. Shinohara, *Electrochem Commun* 5 (2003) 897-902
- [14] C. Gomes da Silva, J. L. Faria, *J Photochem Photobiol A* 155 (2003) 133-143
- [15] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, *J Mater Chem* 15 (2005) 1689-1695
- [16] B. Krishnakumar, M. Swaminathan, *Spectrochim acta Part A* 81 (2011) 739-744
- [17] J-M. Herrmann, *Environ Sci Pollut Res* 19 (2012) 3655-3665
- [18] R. Ullah, J. Dutta, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 194-200
- [19] R. Saravanan, H. Shankar, T. Prakash, V. Narayanan, A. Stephen, *Mater Chem Phys* 125 (2011) 277-280
- [20] M. Qamar, M. Munner, *Desalination* 249 (2009) 535-540
- [21] A. Mills, M. McGrady, *J Photochem Photobiol A* 193 (2008) 228-236
- [22] S. S. Srinivasan, J. Wade, E. K. Stefanakos, *J Nanomater*(2006) 1-4
- [23] C. H. Chiou, C. Y. Wu, R. S. Juang, *Chem Eng J* (2008) 322-329
- [24] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrman, *App Catal B, Environ* 39 (2002) 75-90
- [25] G. Sivalingam, K. Nagaveni, M. Hegde, G. Madras, *Appl Catal B: Environ* 45 (2003) 23-38
- [26] J. Tscirch, R. Dillert, D. Bahnemann, B. Proft, A. Biedermann, B. Goer, *Re. Chem. Intermed.* 34, 4 (2008) 381-392
- [27] X. Shu, J. He, D. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res* 47 (2008) 4750-4753
- [28] W. Xu, D. Raftery, J. Francisco, *J Phys Chem B* 107 (2003) 4537-4544
- [29] J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen, A. Mills, M. McGrady, *J Photochem Photobiol A* 193 (2008) 228-236
- [30] S. A. Naman, Z.A.-A. Khammas, F. M. Hussein, *J Photochem Photobiol A:* 153 (2002) 229-236
- [31] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari; *Catal Today*, 11 (1991) 173–301
- [32] S. Miyata, *Clays Clay Miner*, 23 (1975) 369-375
- [33] A. Vaccari, *Catal Today*, 41 (1998) 53 – 71
- [34] E. M. Serwicka, K. Bahranowski; *Catal Today*, 90 (2004) 85-92
- [35] S. Miyata, T. Kumura, M. Shimada, *German Patent* 2,061,114 (1970) to Kyowa Chem. Ind. Co
- [36] F. J. Bröcker, W. Dethlefsen, K. Kaempfer, L. Marosi, M. Schwarzmann, B. Triebkorn, G. Zirker, *German Patent* 2,255,909 (1972) to BASF AG

- [37] Š. Paušova, J. Krysa, J. Jirkovsky, G. Mailhot, V. Prevot, *Environ Sci Pollut Res* 19 (2012) 3709-3718
- [38] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik, *J Colloid Interface Sci* 366 (2012) 28-36
- [39] R. Kun, M. Balasz, I. Dekany, *Colloid Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* (2005) 155-162
- [40] K. M. Parida, N. Baliarsingh, B. Patra, J. Das, *J Mol Catal A: Chem* 261 (2007) 202-208
- [41] E. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Micropor Mesopor Mater* 113 (2008) 296-304
- [42] F. Zhang, X. Xiang, F. Li, *Cat. Surv. Asia* 12 (2008) 253-265
- [43] A. P. R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, *Colloid Surf A* 265 (2005) 64-72
- [44] T. Vulić, *Gline kao katalizatori*, monografija, Zadužbina Andrejević, Beograd, 2008
- [45] Crepaldi, Valim, *Quimica Nova*, 21 (3) (1998) 300-311
- [46] D. Evans, R. C. T. Slade, *Struct Bond* 119 (2006) 1-87
- [47] A. Vaccari; *Catal Today* 77 (2003) 299 – 314
- [48] W.Reichle, S. Kang, D. Everhardt, *J Catal* 101 (1986) 352-359
- [49] T. Vulic, *Strukturna i katalitička svojstva sintetičkih, termičkih aktiviranih Mg-Al-Fe anjonskih glina*, doktorska dizertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2006
- [50] J. J. Bravo-Suarez, E. A. Paez-Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova.* 27, 4 (2004) 601 - 604
- [51] <http://www.jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/> (decembar 2012)
- [52] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari; *Catal Today* 77 (2003) 299 – 314
- [53] D. Tichit, M. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *J Catal* 151 (1995) 50-59
- [54] S. Miyata, *Clays Clay Mineral.* 31, 4 (1983) 305-311
- [55] M. Tsuji, G. Mao, T. Yoshima, Y. Tamaura, *J Mater Res* 8, 5 (1993) 1137-1142,
- [56] M. Shao, J. Han, M. Wei, D. Evans, X. Duan, *Chem Eng J* 168, 2 (2011) 519-524
- [57] M. Intissar, S. Holler, F. Malherbe, J. Besse, F. Leroux, *J Phys Chem Solids* 65 (2004) 453-457
- [58] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. Evans, X. Duan, *Struct Bond* 119 (2006) 89-119
- [59] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Vol. 1, Poglavlje 13.1, *Layered Double Hydroxides*, Ed. F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, 2006
- [60] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 708-715
- [61] M. Hadnadjev, *Istraživanje procesa aktivacije Mg-Fe slojevitih hidroksida kao prekursora katalizatora*, magistarska teza, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2009.
- [62] S. Miyata, *Clays Clay Mineral.* 28, 1 (1980) 50-56
- [63] U. Constantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, Vivani, *Eur J Inorg Chem* (1998) 1439-1446
- [64] C. Gomes Silva, Y. Bouzi, V. Fornes, H. Garcia, *J Am Chem Soc* 131 (2009) 13833-13839
- [65] H. He, H. Kang, S. Ma, Y. Bai, X. Yang, *J Colloid and Interface Sci* 343 (2010) 225-231
- [66] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, *J Phys Chem* 100 (1996) 8527-8534
- [67] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, *J Phys Chem* 100 (1996) 8535-8542
- [68] J. Perez-Ramirez, S. Abello, N. van der Pers, *Chem Eur J* 13 (2007) 870-878
- [69] X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, *Chem Mater* 22 (2010) 3933-3942
- [70] T. Vulić, M. Hadnadjev, R. Marinković-Nedućin, *J Microscopy* 232 (2008) 634-638
- [71] Stanimirova, Vergilov, Kirov; *J Mater Sci* 34 (1999) 4153 - 4161
- [72] F. Prinetto, G. Ghioti, R. Durand, D. Tichit, *J Phys Chem* 104 (2000) 11117-11126
- [73] M. Hadnadjev, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, Y. Suchorski, H. Weiss, *Appl Surf Sci* 254, 14 (2008) 4297-4302
- [74] R. Bastiani, I. V. Zonno, I. A. V. Santos, *Brazilian J Chem Eng*, 2 (2004) 193-202
- [75] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguia, *J Catal* 178 (1998) 499-510
- [76] G. Centi, S. Perathoner; *Microp Mesop Mater* 107 (2008) 3-15
- [77] W.Reichle, *Solid States Ionic*, 22 (1986) 135-141

- [78] A. Patzko, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, *Colloids Surf A*: 265 (2005) 64-72
- [79] E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, G. Van Tendeloo, K. De Witte, P. Cool, E. F. Vansant, *Microp Mesop Mater* 111 (2008) 12-17
- [80] J. Valente, F. Tzompanti, J. Prince, J. G. H. Cortez, R. Gomez, *Appl Catal B*: 90 (2009) 330-338
- [81] A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Hussein, A. Zakaria, *J Alloys Compd* 539 (2012) 154-160
- [82] A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Hussein, A. Zakaria, *J Solid State Chem* 191 (2012) 271-278
- [83] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, *J Hazard Mater*, B112 (2004) 269-278
- [84] R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass; *LACER* No. 5 (2000) 157-168
- [85] S. Jung, S. Kim, N. Imaishi, Y. Cho, *Appl Catal B*: 55 (2005) 253-257
- [86] C. Min Teh, A. R. Mohamed, *J Alloys Compd* 509 (2011) 1648-1660
- [87] <http://webmineral.com/> (decembar 2012)
- [88] J. Y. Park, C. Lee, K. W. Jung, D. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* 30, 2 (2009) 42-44
- [89] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. J. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, *Appl Catal B*: 125 (2012) 331-349
- [90] D.C. Hurum, A.G. Agrios, S.E. Crist, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 150, 2-3, (2006) 155-163
- [91] Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang, *Mater Sci Eng A* 344 (2003) 209-214
- [92] M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi, M. Toyoba, *Int J Inorg Mater* 3 (2001) 809-811
- [93] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog Solid State Chem* 32 (2004) 33-177
- [94] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38
- [95] R. M. Mohamed, D. L. McKinney, W. M. Sigmund, *Mater Sci Eng R* 73 (2012) 1-13
- [96] S-C. Jung, A-J. Kim, N. Imaishi, Y-I. Cho, *Appl Catal B*: 55 (2005) 253-257
- [97] T. Watanabe, A. Nakajima, R. J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen, *J Sol-Gel Sci Techn* 17, (2000) 163-171
- [98] <http://www.nanoin.com/eng/main.asp> (decembar 2012)
- [99] H. Hirashima, H. Imai, Y. Maih; *J Non-Cryst Solids* 350 (2004) 266-270
- [100] U. Gaya, A. H. Abdullah, *J Photochem Photobiol C* 9 (2008) 1-12
- [101] L. Teruel, Y. Bouizi, P. Atienzar, V. Fornes, H. Garcia, *Energy Environ Sci* 3 (2010) 154-159
- [102] W.H. Zhang, X.D. Guo, J. He, Z.Y. Qian, *J Eur Ceram Soc* 28 (2008) 1623-1629
- [103] Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, *J Hazard Mater* 246-247 (2013) 70-78
- [104] G. Carja, A. Nakajima, S. Dranca, C. Dranca, K. Okada, *J Phys Chem C* 114 (2010) 14722-14728
- [105] J-M. Herrmann, *J Photochem Photobiol A*: 216 (2010) 85-93
- [106] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl Catal B*: 49 (2004) 1-14
- [107] Y. Wang, *Water Research* 34, 3 (2000) 990-994
- [108] M. A. Rauf, S. Salman Ashraf, *Chem Eng J* 151 (2009) 10 -18
- [109] M Saquib, M. Muneer, *Dyes Pigments* 56 (2003) 37-49
- [110] J. Grzechulska, A. W. Morawski, *Appl Catal B*: 36 (2002) 45
- [111] C. M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu, P. K. Wong, *Chemosphere* 46 (2002) 905
- [112] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ Sci Technol* 35 (1991) 1523
- [113] J. M. Hermann, *Catal Today* 53 (1999) 115
- [114] S. Kuriechen, S. Murugesan, S. P. Raju, P. Maruthamuthu, *Chem Eng J* 174 (2011) 530-538
- [115] W. Baran, E. Adamek, A. Makowski, *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 242-248
- [116] V. Auguliario, V. Loddo, M. Pagliaro, G. Palmisano, L. Palmisani, *Chapter 1*, Clean by light Irradiation, Practical Application of supported TiO<sub>2</sub>, published by Royal Society of Chemistry, RSC, 2010

- [117] M. El Haddad, R. Mamouni, N. Saffaj, S. Lazar, *Global J Human Soc Sci* 12, 10 (2012) 19-30
- [118] N. Nasuha, H.Z. Zurainan, H.I. Maarof, N.A. Zubir, N. Amri, 2011 International Conference on Environment Science and Engineering, IPCBEE vol.8 (2011), 50-54, Press, Singapore
- [119] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, *Chem Phys Lett* 429 (2006) 606 - 610
- [120] F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J Mol Catal A*: 120 (1997) 173-178
- [121] Y. Ma, J.-N. Yao, *J Photochem Photobiol A*: 116 (1998) 167-170
- [122] M. N. Rashed, A. A. El-Amin, *Int J Phys Sci* 2, 3 (2007) 073-081
- [123] A. Hosseinnia, M. Keyanpour-Rad, M. Pozouki, *World Appl Sci J* 8, 11 (2010) 1327 - 1332
- [124] S. Pigeot-Remy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J. C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Gulliard, *Appl Catal B*: 104 (2011) 390-398
- [125] C. Chung, H. Lin, H. Tsou, Z. Shi, J. He, *J Biomed Mater Res Part B*: 85B, 1, (2008) 220-224
- [126] K. Kuhn, I. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V. Benz, H. Sonntag, L. Erdinger, *Chemosphere* 53 (2003) 71-77
- [127] Chih-Yu Chen, Li-Chun Wu, Hsuan-Yu Chen, ing-Chien Chung, *Water Air Soil Pollut* (2010) 212:231-238
- [128] G. Applerot, N. Perkas, G. Amirian, O. Girshevitz, A. Gedanken, *Appl Surf Sci* 256 S (2009) S3-S8
- [129] Lj. Vrbaški, *Mikrobiologija, Prometej*, Novi Sad, 1993
- [130] <http://biology-forums.com/index.php> (novembar 2012.)
- [131] Š. Radulović, *Mikrobiologija sa epidemiologijom*, Zavod za izdavanje udžbenika, Beograd 2002.
- [132] <http://newscenter.lbl.gov/news-releases/2011/11/29/e-coli-make-three-fuels/>, E. Coli Bacteria Engineered to Eat Switchgrass and Make Transportation Fuels (decembar 2012)
- [133] <http://vaccineresistancemovement.org/?p=9431> (decembar 2012)
- [134] <http://www.interscience.fr/new/uk/news.php?activ=news> (decembar 2010.)
- [135] <http://web.med.unsw.edu.au/pathology-cds/SiteFolder/manualcontent.htm> (novembar 2012)
- [136] <http://www.scienceaid.co.uk/biology/micro/bacteria.html> (novembar 2012.)
- [137] <http://faculty.ccbcmd.edu/courses/bio141/labmanua/lab19/dblzone.html> (novembar 2012)
- [138] A. Bachinger, G. Kickelbick, *Appl Catal A: Gen* 409-410 (2011) 122-132
- [139] D. Carriazo, M. del Arco, E. Garcia-Lopez, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives *J. Mol. Catal. A-Chem.* 342-343 (2011) 83-90
- [140] M. S. Hadnađev-Kostić., T. J Vulić., D. B Zorić., R. P. Marinković-Nedučin, *CICEQ* 18 (2) (2012) 295-303
- [141] M. Hadnadjev, J. Ranogajec, S. Petrovic, S. Markov, V. Ducman, R. Marinkovic-Neducin; Design of self-cleaning TiO<sub>2</sub> coating on clay roofing tiles, *Philos. Mag.* 90, 22 (2010) 2989-3002
- [142] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, *Nat Sci* 42 (2008) 357-361
- [143] V. Samuel, P. Muthukumar, S. P. Gaikwad, S. R. Dhage, V. Ravi, *Mater Lett* 58 (2004) 2514-2516
- [144] M.R. Mohammadi and D.J. Fray, *J Eur Ceram Soc* 30 (2010) 947-961
- [145] A. Lak, A. Simchi and Z. Ali Nemati, *J Mater Sci* 23, 2 (2012) 361 - 369
- [146] T. Vulić, M. Hadnađev-Kostić, R. Marinković-Nedučin, J. Ranogajec, *Study of Novel Mesoporous Photocatalysts Based on TiO<sub>2</sub>/Zn-Al Layered Double Hydroxides*, Heron press Ltd. Eds. K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov, *Topics in Chemistry and Material Science*, 6, 2011, pp. 182-192. ISSN 1314-0795

- [147] Tobaldi, A. Tucci, A. Škapin, L. Esposito, *J Eur Ceram Soc* 30 (2010) 2481-2490
- [148] A. A. Ali Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Bin Hussein, *Appl Clay Sci* 56 (2012) 68-76
- [149] R. Saravanan, E. Thirumal, V. K. Gupta, N. Narayanan, A. Stephenm, *J Mol Liq* (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.018>
- [150] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin, A. Radosavljevic-Mihajlovic, Thermal and photocatalytic behavior of Ti/LDH nanocomposites, *J Therm Anal Calorim* (2013) 111:1155–1162
- [151] Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London; 2004. pp. 101-128
- [152] N Voyer, A Soisnard, SJ Palmer, WN Martens, RL Frost, *J Therm Anal Cal* 96 (2009) 481-485
- [153] H. He et al. *J Colloid Interf Sci* 343 (2010) 225-231
- [154] J. Liqiang, S. Xiaojun, C. Weimin, X. Zili, D. Yaoguo, F. Honggang, *J Phys Chem Solids* 64 (2003) 615-623
- [155] K. Murugan, T. N. Rao, G. V. N. Rao, A. S. Gadhi, B. S. Murty, *Mater Chem Phys* 129 (2011) 810-815
- [156] M. Shui, Y. Song, Q. Wang, Y. Ren, *Curr Appl Phys* 10 (2010) 1360-1365
- [157] K. S. W. Sing, *Pure Appl Chem* 54, 11 (1982) 2201-2218
- [158] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, New York (2006) str. 257-282
- [159] K-J. Hwang, J-Wook Lee, W-G. Shim, H-D. Jang, Se-II Lee, S-J. Yoo, *Adv Powder Technol* 2011, *article in press*
- [160] R. F Hamilton Jr, N. Wu, D. Porter, M. Buford, M. Wolfarth, A. J Holian, *Part Fibre Toxicol* 6:35 (2009) 1-11
- [161] M. Bellardita, A Di Paola, L. Palmisano, L. Parrino, G. Buscarino, R. Amadelli, *Appl Catal B: 104* (2011) 291-299
- [162] A. Mehrizad, P. Gharbani, S. Motameni Tabatabaie *J Iran Chem Res* 2 (2009) 145-149
- [163] K. Chen, Y. Chen, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 27 (2003) 111–117
- [164] F.A. He, L.-M- Zhang, *Compos Sci Technol* 67 (2007) 3226-3232
- [165] X. Cheng, X. Huang, X. Wang, D. Sun, *J Hazard Mater* 177 (2010) 516-523
- [166] O. Saber, H. Tagaya, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem* 45 (2003) 109-116
- [167] H. Chen, F. Zhang, T. Chen, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, *Chem Eng Sci* 64 (2009) 261-2622
- [168] H. He, H. Kang, S. Ma, Y. Bai, X. Yang, *J Colloid Interface Sci* 343 (2010) 225-231
- [169] Q. Tao, B. J. Reddy, H. He, Ray. Frost, P. Yang, J. Zhu, *Mater Chem Phys* 112 (2008) 869-875
- [170] R. G. Nair, S. Paul, S. K. Samdarshi, *Sol Energy Mater Sol Cells* 95 (2011) 1901-1907
- [171] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, *Appl Catal B: 57* (2004) 201-209
- [172] M. M. Mohamed, W. A. Bayoumy, M. Khairy, M. A. Mousa, *Micropor Mesopor Mater* 103 (2007) 174-183
- [173] M. M. Viana, V. F. Soares, N. D. S. Mohallem, *Ceram Int* 36 (2010) 2047-2053
- [174] A. Moses Ezhil Raj, V. Agnes, V. Bena Jothy, C. Sanjeeviraja, *Mater Sci Semicond Process* 13 (2010) 389-394
- [175] A. Jagannatha Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, J. L. Rao, C. Shivakumara, B. M. Nagabhushana, R. P. S. Chakradhar, *Spectrochimica Acta Part A* 81 (2011) 53-58
- [176] J. Singh, M. S. L. Hudson, S. K. Pandey, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava, *Int J Hydrogen Energy*, 37, 4 (2012) 3748-3754
- [177] S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano, *Micropor Mesopor Mater* 107 (2008) 190–201
- [178] L. Qiu, W. Chen, B. Qu, *Polym Degrad Stab* 87 (2005) 433 - 440
- [179] A. C. Chaves, S. J. G. Lima, R. C. M. U. Araujo, M. A. M. A. Maurera, E. Longo, P. S. Pizani, L. G. P. Simoes, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, I. M. G. dos Santos, *J Solid State Chem* 179 (2006) 985-992

- 
- [180] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, *J Non-Cryst Solids*, 357, 15, (2011) 2840-2845
- [181] J. Xie, Y. Li, W. Zhao, L. Bian, Y. Wei, *Powder Technol* 207 (2011) 140-144
- [182] J. Tian, J. Wang, J. Dai, X. Wang, Y. Yin, *Surf Coat Technol* 204 (2009) 723-730
- [183] M. V. Nikolic, N. Obradovic, K. M. Paraskevopoulos, T. T. Zorba, S. M. Savic, M. M. Ristic, *J Mater Sci* 43 (2008) 5564-5568
- [184] X. Liu, J. Yang, L. Wang, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Mater Sci Eng A*, 289 (2000) 241–245
- [185] W. O, J. C. Yu, S. Lee, *Appl Catal B*: 73 (2007)135-143
- [186] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, Z. Si, X. Tan, *Solar Energy* 82 (2008) 706-713
- [187] A. C. Heredia, M. I. Oliva, C. I. Zandalazín, U. A. Agu, G. A. Eimer, S. G. Casuscelli, E. R. Hererro, C. F. Perez, M. E. Crivello, *Ind Eng Chem Res* (2011) 6695-6703
- [188] Y. F Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, W. S. Seo, K. Koumoto, *Langmuir* 22 (2006) 3521-3527
- [189] F. Zhang, X. Xiang, F. Li, X. Duan, *Catal Surv Asia* 12 (2008) 253-265
- [190] N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan, *Sci Technol Adv Mat* 9 (2008) 1-7
- [191] C. Wang, B.Q. Xu, X. Wang, J. Zhao, *J Solid State Chem* 178 (2005)3500–3506
- [192] Mayen-Hernandez SA, Torres-Delgado G, Castanedo-Pérez R, Márquez Marín J, Gutiérrez-Villarreal M, Zelaya-Angel O, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007)145-147
- [193] T. Vulic, M. Hadnadjev-Kostic, O. Rudic, M. Radeka, R. Marinkovic-Neducin, J. Ranogajec, *Cem Concr Compos*, 36 (2013) 121–127
- [194] Y.-M. Zheng, N. Li, W.D. Zhang, *Colloid Surf A* 415 (2012) 195-201
- [195] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, *Chem Eng J* 187 (2012) 142-149
- [196] K. Lv, H. Kang, H. Zhang, S. Yuan, *Colloid Surf A* 402 (2012) 108-116
- [197] Z.-M. Ni, S.-J. Xia, L.-G. Wang, F.-F. Xing, G.-X. Pan, *J Colloid Interface Sci* 316 (2007) 284-291
- [198] J. Kananen, J. Salstela, M. Suvanto, T. T. Pakkanen, *Appl Surf Sci* 258 (2011) 1738-1743
- [199] D. Zhang, *Polish J Chem Technol* 14, 2 (2012) 42-48
- [200] S. P. Paredes, M. A. Valenzuela, G. Fetter, S. O. Flores, *J Phys Chem Solids* 72 (2011) 914–919
- [201] E. L. Foletto, S. Battiston, J. M. Simoes, M. M. Bassaco, L. S. Fagundes Pereira, E. M. De Moraes Flores, E. I. Muller, *Micropor Mesopor Mater* 163 (2012) 29-33
- [202] E. Garcia-Ramirez, M. Mondragon-Chaparro, O. Zelaya-Angel, *Appl Phys A* 108 (2012) 291-297
- [203] J. Song, M. Leng, X. Fu, J. Liu, *J Alloys Compd*, 543 (2012) 142 - 146
- [204] G. Marci, V. Augugliaro, M. Lopez-Munoz, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R. Tilley, A. M. Venezia, *J Phys Chem B* 105 (2001) 1033-1040
- [205] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, *J Nanopart Res* 9 (2007) 479-489