

УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“ ВО СКОПЈЕ

ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

ВОЈО ЈОВАНОВ

Магистер по технички науки

**СИНТЕЗА-СТРУКТУРА-СВОЈСТВА-ПРИМЕНА НА TiO_2
ПРЕВЛЕКА КАКО ФОТОКАТАЛИЗАТОР ВО ГРАДЕЖНИ
МАТЕРИЈАЛИ**

-докторска дисертација-

Скопје 2017

Ментор: **Д-р Емилија Фиданчевска**, ред. проф.
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Членови на комисија:

Д-р Јоњауа Ранобајец, ред. проф.
Технолошки факултет, Нови Сад

Билјана Ангешева, вон. проф.
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Д-р Перица Пауновиќ, ред. проф.
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Д-р Кирил Лисичков, ред. проф.
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Датум на одбрана: 28.12.2017

Наука на која што се

стекнува докторандот:

Наука за материјали

**Посветено на
мојот брат
Коце**

Благодарност:

*Се заблагодарувам на мојот ментор
Проф. Д-р Емилија Фиданчевска
за целокупната безрезервна поддршка при изработката на оваа
докторска дисертација.*

*Искрена благодарност до Проф. Д-р Јања Раногоајец за
соработката и овозможениот престој на Технолошкиот
факултет во Нови Сад.*

*Благодарност до колегите Огнен Рудиќ и Владимир Зечевиќ за
помошта во текот на експерименталната лабораториска
работа.*

*Благодарност до претседателот на комисијата Проф. Д-р
Билјана Анѓушева, како и до членовите Проф. Д-р Перица
Пауновиќ и Проф. Д-р Кирил Лисичков, за нивната помош,
разбирање и добронамерни сугестии.*

Искрена благодарност до мојата фамилија.

Abstract:

Protective self - cleaning coatings could reduce or eliminate degradation processes of building materials, especially when they are exposed on variable external conditions. The coatings enable the removal of the pollutants from the surface of materials. In this doctoral thesis the goal was to design coating with photocatalytic and self-cleaning properties which will be finally applied on mineral substrates. So, the research was focused on investigating four systems where nano (3 and 10 wt.%) TiO₂ was impregnated on different mineral carriers (synthesized ZnAl layered double hydroxide, Zn-Al LDH, and three different types of natural clay). The impregnation of nano TiO₂ on Zn-Al LDH carrier was accomplished by vacuum evaporation prior to the mechanical activation (planetary mill) and only by the mechanical activation (realized in attritor). The impregnation of nano TiO₂ on natural clays was realized only by mechanical activation, but in two different mills: planetary mill and attritor.

The obtained composite powders (ZnAl LDH-TiO₂ and clays-TiO₂) after impregnation were characterized from aspect of granulometric composition, mineralogical composition, photocatalytic activity and particle morphology. The composite powders that showed the greatest photocatalytic activity, which was in direct correlation with the way of impregnation, content of nano TiO₂, particle size distribution and their crystallinity, were further used for the coatings preparation. The prepared coatings were applied on mineral substrates (with different porosity) and then examined from the aspect of photocatalytic activity, self-cleaning and their durability. The durability of photocatalytically active coatings was tested through modified rinsing and adhesion tests.

The obtained coatings applied on different mineral substrates can be potentially used as self-cleaning and photocatalytic materials in building sector.

Keywords: nano TiO₂, layered double hydroxides-LDH, composite, mechanical activation, self-cleaning property, photocatalytic activity, durability tests

Апстракт:

Заштитните самочистечки превлеки може да ги намалат или отстранат процесите на деградација на градежни материјали, особено кога истите се изложени на променливи надворешни услови. Тие овозможуваат отстранување на полутантите од површината на материјалите. Во оваа докторска дисертација целта беше да се синтетизираат превлеки кои ќе имаат фотокаталитички и самочистечки својства и ќе се применуваат на минерални супстрати. Истражувањето беше фокусирано на 4 системи каде што нано TiO_2 (3 и 10 мас.%) беше импрегниран на различни носачи (синтетизиран слоест двоен хидроксидна база на ZnAl и три различни видови глина). Импрегнацијата на нано TiO_2 на Zn-Al LDH носачот беше реализирана со примена на вакуум испарувач, пред процесот на механичка активација (планетарна мелница), како и само со механичко активирање (атритор). Импрегнирањето на нано TiO_2 на природните глини беше реализирано само со механичко активирање користејќи два вида на мелници: планетарна мелница и атритор.

Добиените композитни правови (ZnAl LDH/TiO_2 и глина/ TiO_2) по импрегнацијата беа карактеризирани од различни аспекти: гранулометриски состав, минералоски состав, фотокаталитичка активност, морфологија на честички. Композитните правови кои покажаа најголема фотокаталитичка активност, а која беше во директна корелација со начинот на импрегнација, содржината на нано TiO_2 , дистрибуцијата на големината на честичките и нивната кристализираност, понатаму се користеа за формирање на превлеки. Превлеките беа нанесени на минерални супстрати (со различна порозност) и потоа истите беа испитувани од аспект на фотокаталитичка активност, самочистење и нивна трајност. Трајноста на фотокаталитички активните превлеки беше тестирана преку модифицирани тестови за испирање со вода и адхезија.

Добиените превлеки нанесени на различни минерални супстрати би можеле потенцијално да се користат како материјали кои поседуваат самочистечки и фотокаталитички својства во градежниот сектор.

Клучни зборови: нано TiO_2 , слоести двојни хидроксида -LDH, композитни прашоци, механичка активација, самочистечки својства, фотокаталитичка активност, трајност

Содржина:

ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ, ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД.....	1
1. ВОВЕД	2
2. ФОТОКАТАЛИЗА	3
2.1. Вовед во фотокатализата.....	3
2.2. Теоретски основи (дефиниција) на фотокатализа.....	5
2.3. Механизам на фотокаталитичко дејство	6
2.4. Фактори кои влијаат на степенот на фотокаталитичката активност	8
2.5. Фотоиндуцирана суперхидрофилност.....	12
2.6. Современи фотокаталитички материјали	15
3. TiO_2 – НАЈЧЕСТО КОРИСТЕН ФОТОКАТАЛИЗАТОР	16
3.1 Синтеза на TiO_2	20
3.2 Носачи на TiO_2 фотокатализатор.....	25
4. ГЛИНИ КАКО НОСАЧИ НА АКТИВНА ФОТОКАТАЛИТИЧКА КОМПОНЕНТА.....	27
4.1. Слоести двојни хидроксиди	28
4.2 Структура на слоестите двојни хидроксиди	29
4.3 Својства на слоестите двојни хидроксиди.....	32
4.4. Синтеза на слоести двојни хидроксиди.....	33
4.4.1 Директни методи за синтеза	34
4.4.2 Индиректни методи	39
4.5 Примена на слоестите двојни хидроксиди	42
5. ЦЕЛ НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА.....	44
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ.....	46
6.1. Синтеза на слоести двојни хидроксиди (LDH).....	47
6.2. Глини како носачи на нано TiO_2	49
6.3. Нано TiO_2 –носител на активна фотокаталитичка компонента.....	49
6.4. Импрегнација на нано TiO_2	50

6.5. Кодирање на добиените системи.....	52
6.6. Формирање на превлеки од композитни правови	53
6.7. Нанесување на превлеките на минерални субстрати	53
6.8. Користени супстрати за нанесување на добиените превлеки	53
6.9. Користени хемикалии во процесот на формирање на превлеки	54
6.10. Користени техники за карактеризација на прашкастите системи и синтетизираните превлеки	55
 РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	 63
 7. СИСТЕМ 1: КОМПОЗИТ ZnAl-LDH/TiO ₂	 64
7.1. Гранулометриски состав на систем 1 (ZnAl-LDH/TiO ₂ композитни правови)	64
7.2. Фазен состав на систем 1 (ZnAl-LDH/TiO ₂ композитни правови)	65
7.3. Морфологија на правовите од систем 1 (ZnAl-LDH/TiO ₂ композитни правови)	67
7.4. Фотокаталитичка активност на систем 1 (ZnAl-LDH/TiO ₂ композитни правови)	68
7.5. Фотокаталитичка активност на превлеките од систем 1	70
7.6. Трајност на превлеките од систем 1	71
 8. СИСТЕМ 2: КОМПОЗИТ ГЛИНА 1/TiO ₂	 73
8.1. Карактеризација на глина 1	73
8.2. Гранулометриски состав на систем 2 (глина 1/TiO ₂ композитни правови)	75
8.3. Фазен состав на систем 2 (глина 1/TiO ₂ композитни правови)	76
8.4. Фотокаталитичка активност на систем 2 (глина 1/TiO ₂ композитни правови)	77
8.5. Морфологија на правовите на систем 2 (глина 1/TiO ₂ композитни правови)	78
8.6. Фотокаталитичка активност на превлеките од систем 2	80
8.7. Трајноста на превлеките од систем 2.....	82
 9. СИСТЕМ 3: КОМПОЗИТ ГЛИНА 2/TiO ₂	 84
9.1 Карактеризација на глина 2.....	84

9.2. Фотокаталитичка активност на систем 3 (глина 2/TiO ₂ композитни правови)	85
9.3. Гранулометриски состав на систем 3 (глина 2/TiO ₂ композитни правови)	86
9.4. Фазен состав на систем 3 (глина 2/TiO ₂ композитни правови)	88
9.5. Морфологија на правовите од систем 3 (глина 2/TiO ₂ композитни правови)	89
9.6. Карактеризација на обложените минерални подлоги	93
9.6.1 Коефициент на капиларна апсорпција	93
9.6.2 Површински карактеристики на минералните супстрати	94
9.6.3. Хидрофилност на супстратите и превлеките	95
9.7. Микроструктура на превлеки од систем 3	96
9.8. Самочистечки и фотокаталитички својства на обложените минерални супстрати со превлеки од систем 3	100
9.9 Трајност на фотокаталитичките превлеки од систем 3.....	102
10. СИСТЕМ 4: КОМПОЗИТ ГЛИНА 3/TiO ₂	106
10.1. Карактеризација на глина 3	106
10.2. Фотокаталитичка активност на систем 4 (глина 3/TiO ₂ композитни правови)	108
10.3. Гранулометриски состав на систем 4 (глина 3/TiO ₂ композитни правови)	109
10.4. Фазен состав на систем 4 (глина 3/TiO ₂ композитни правови)	110
10.5. Морфорлогија на правовите од систем 4 (глина 3/TiO ₂ композитни правови)	111
10.6. Карактеризација на обложените минерални супстрати	113
10.6.1 Коефициент на капиларна апсорпција	113
10.6.2. Површински карактеристики на минералните супстрати	114
10.6.3. Хидрофилност на супстратите и превлеките	116
10.7. Микроструктура на превлеки од систем 4.....	117
10.8. Самочистечки и фотокаталитички својства на обложените минерални супстрати со превлеки од систем 4	119
10.9. Трајност на фотокаталитичките превлеки од систем 4.....	121
ЗАКЛУЧОК:	125
ЛИТЕРАТУРА:.....	129

**ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ,
ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД**

1. ВОВЕД

Брзиот развој на индустријата наложува интензивни истражувања во областа на заштита на животната средина како и дизајн на материјали кои ќе допринесат за заштита на водата и воздухот. Во спектарот материјали кои на различни начини допринесуваат за добивање на здрава животна средина, спаѓаат и материјалите кои се одликуваат со фотокаталитичка активност. Покарај нивниот значаен придонес во полето на прочистување на водата и воздухот, материјалите кои поседуваат фотокаталитичка активност успешно се користат за заштита во градежниот сектор.

Површините на градежни материјали (стакло, керамика, покривни керамиди, бетони) кои се користат во надворешни услови се изложени на различни видови на загадувања од животната средина, а кои се сè поинтензивни во последно време. Со цел да се спречи промена на структурата на материјалите, да се зголеми нивниот животен век и да се задржи долгорочен естетски изглед, се применуваат превлеки со самочистечки својства. Употребата на превлеки базирани на нано TiO_2 е широко распространета во градежниот сектор. Примената на TiO_2 , главно е резултат на високата активност на овој полупроводник во UV областа, но поради можноста за агломерација и штетноста на наночестичките како и предизвикот за проширување на спектарот на зрачење се пристапува кон иновативни пристапи за добивање на нови фотокатализатори кои ќе се карактеризираат со активност, селективност, нетоксичност, економичност и стабилност. Развојот на материјали со фотокаталитички и самочистечки особини претставува посебен предизвик. Во оваа докторска дисертација како носител на активна компонента користен е нано TiO_2 , а чија фотокаталитичка активност е потврдена во бројни научни трудови. Иновативниот пристап во оваа докторска дисертација е примената на различните носачи на база на глини (природни и синтетизирана) кои допринесуваат кон надминување на постоечките слабости на нано TiO_2 , но воедно придонесуваат кон развој на фотокаталитичката активност и самочистечките особини на крајните превлеки, а кои се нанесени на различни порозни супстрати кои наоѓаат примена како градежни материјали со различни намени.

2. ФОТОКАТАЛИЗА

2.1. Вовед во фотокатализата

Литературните податоци од областа на фотокатализа покажуваат дека за период од 2012 до 2016 год. најмалку 5000 научни труда на оваа тема се објавуваат годишно. Се очекува интересот за оваа тема сè повеќе да расте и во иднина да се објавуваат уште повеќе научни трудови, со што се потврдува важноста на фотокатализата во научно-истражувачката област [1].

Првичната примена на фотокатализата била за производство на енергија, при што главен фокус на фотокатализата бил раздвојување на водата на водород и кислород, како и конверзија на јаглеродниот диоксид во метанол или етанол. Првиот фотокаталитички процес го опишале *Fujishima* и *Honda* [2] во 1967 година од Јапонија, и се однесувал на фотокаталитичкото распаѓање на водата во присуство на електроди направени од титаниум диоксид. Водата во присуство на TiO_2 се разложува на кислород и водород под дејство на сончева светлина. Појавата која се одвива на површината на електродата изработена од титаниум диоксид е наречена фотокатализа, а ефектот е наречен *Honda-Fujishimin* ефект [3].

Истражувањата во полето на фотокатализата, (озрачување на полупроводници кои покажуваат фотокаталитичка активност) се интензивни во последните три децении. Фотокатализата е предмет на истражување во сите земји на светот. Во голем број на студии објавени од 1980 год. до денес е општо прифатено дека фотокатализата е ветувачка оксидо-редукциската технологија во однос на заштитата на животната средина. Фотогенерираните електрони (e^-) и празнини (h^+), како и реактивните кислородни радикали добиени од наелектризираните полнежи, можат ефективно да ги трансформираат (деградираат и детоксицираат) токсините во животната средина, какви што се некои метали, неоргански и органски полутанти [1].

Постојат голем број на научни трудови објавени во реномирани научни списанија за заштита на животната средина, а кои се однесуваат на примената на фотокатализата при: третман на отпадни води [4,5], дезинфекција на бактерии [6,7], деградација на антибактерии [8, 9] и елиминација на испарливи органски материи во затворени простории [10,11].

Фотокатализата како активна област на истражување за заштита на животната средина е проучувана од различни аспекти: модификација на најчесто користениот TiO_2 фотокатализатор со промена на физичко-хемиската структура на наночестичките [12], допинг со азот (N) и јаглен (C) [13], превлекување на TiO_2 врз MgAl хидроталцит, т.е. слоест двоен хидрооксид [14], допингување на TiO_2 во Ag/AgCl и превлекување на сепиолит (мека бела глина) [15], превлекување TiO_2 врз PANI (полианилин, семи-флексибилен проводен полимер) [16], и допингување на циркониум (Zr) во TiO_2 [17] за подобрување на фотокаталитичката активност на TiO_2 за разградување на разни видови на соединенија. Овие модификации на фотокатализаторите базирани на TiO_2 резултираат со проширување на апсорпцијата на фотокатализаторите во видливиот дел од спектарот на светлината. Зголемувајќи ја нивната контактна површина се постигнува подобра апсорпција на соединенија или намалување на рекомбинацијата на фотогенерираните e^- и h^+ , а со тоа се подобрува фотокаталитичката активност на модифицираниот TiO_2 .

Потешкотиите кои се јавуваат при обновувањето на фотокатализаторите со нано димензии, по нивната употреба, ја усложнува нивната примена за фотокаталитички цели. Во тој контекст Li и соработниците [18] развиле магнетен органски фотокатализатор за разградување на органски полутанти. При тоа употребениот фотокатализатор лесно може да се обнови со примена на надворешно магнетно поле. Дизајнот на фотокаталитичкиот реактор во голема мера влијае на ефикасноста на процесот, а согласно тоа Okzal и соработниците [19] работеле на паралелен површински реактор обложен со тенки филмови на фотокатализатор, кој покажал инзвонредни перформанси во деградација на антибиотици.

Со цел ефективно да се искористи видливиот дел од спектарот на сончевата светлина, други фотокатализатори во кои нема присуство на TiO_2 , каков што е на пример бизмут оксид (BiOBr) допингуван со BiVO_4 , покажуват многу добра фотокаталитичка активност во разградување на органски полутанти под дејство на видлива светлина [20]. Исто така, композитот од Bi_2O_3 допингуван со La/Ce покажува многу добра фотокаталитичка активност под дејство на видлива светлина [21]. Wen и соработниците [22] користеле CdSe нано-композит за фотокаталитичка деградација на антибиотик тетрациклин хидрохлорид, додека Chan и соработниците [23] го користеле широко распространетиот црвен

фосфор како активен фотокатализатор под влијание на видлива светлина за разградување на органски полутанти. Lian и соработниците [24] добиле значителни подобрувања во конверзијата на CO_2 во метанол и кислород (O_2) со користење на фотоелектрокаталитички системи. Thabit и соработниците [25] во својата научна работа покажуваат дека кодопингувањето со Pd-MnO_2 на TiO_2 допринесува до многу подобра деградација на органски полутанти.

Резултатите објавени во горенавердените научни трудови ја покажуваат широката можност на примената на фотокатализата во различните сфери од секојдневниот живот. Со брзиот развој во областа на фотокатализата се очекува во блиска иднина многу поефективно и поефикасно производство на енергија и фотокаталитичка деградација на полутантите загадувачи на животната средина.

2.2. Теоретски основи (дефиниција) на фотокатализа

Под поимот фотокатализа се подразбира промена на брзина на реакција или нејзино иницирање под дејство на светлина во присуство на фотокатализатор, кој апсорбирајќи светлина се активира и стапува во реакција со реактантите. При тоа треба да се напомене дека во фотокатализата светлината нема улога на катализатор и истата служи само како извор на енергија која го активира катализаторот.

Фотокатализата како истражувачка област е особено интересна во последно време, додека самиот поим *фотокатализа* е воведен во почетокот на дваесетиот век, и подоцна истиот е детално истражуван во однос на неговите механизми и примена на овој феномен во различни процеси [26]. Сите појави врзани за фотохемија и катализа, во почетокот биле од интерес за тесно специјализираните научници. *Катализа* претставува промена на брзината на хемиските реакции во присуство на катализатори, додека *фотокатализата* е процес на фотоактивација, односно процес во кој фотохемиската активација на еден хемиски вид се случува како резултат на почетната апсорпција на зрачење на некој друг хемиски вид кој е фотосензитивен.

Под *фотокализатор* се подразбира супстаца која, по апсорпција на квант светлина, во возбудена состојба учествува во хемиско претворање на реактантите, при што настануваат реакциони меѓупродукти, а самиот фотокализатор се регенерира после секој реакционен циклус. Фотокализата претставува промена во кинетиката на хемиската реакција, а која е поттикната

од делувањето на светлината при контакт со активните супстанции, така наречени фотокализатори. *Катализирана фотолиза (фотореакција)* или катализа на фотохемиската реакција означува зголемување на ефикасноста на фотохемиските реакции заради непосредна ексцитација (возбудување) на фотохемиските активни реактанти. [27]

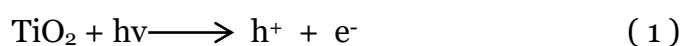
Каталитичката активност на полупроводниците може да се набљудува на локално или колективно ниво, т.е на површината или во масата на полупроводникот. На локално ниво се набљудуваат на хемиски апсорбирани честички од реактантот и неговата најблиска околина на површината од катализаторот. Колективниот пристап тргнува од општото енергетско ниво на катализаторот и се набљудува влијанието на хемиски апсорбираните честички на целиот кристал.

2.3. Механизам на фотокаталитичко дејство

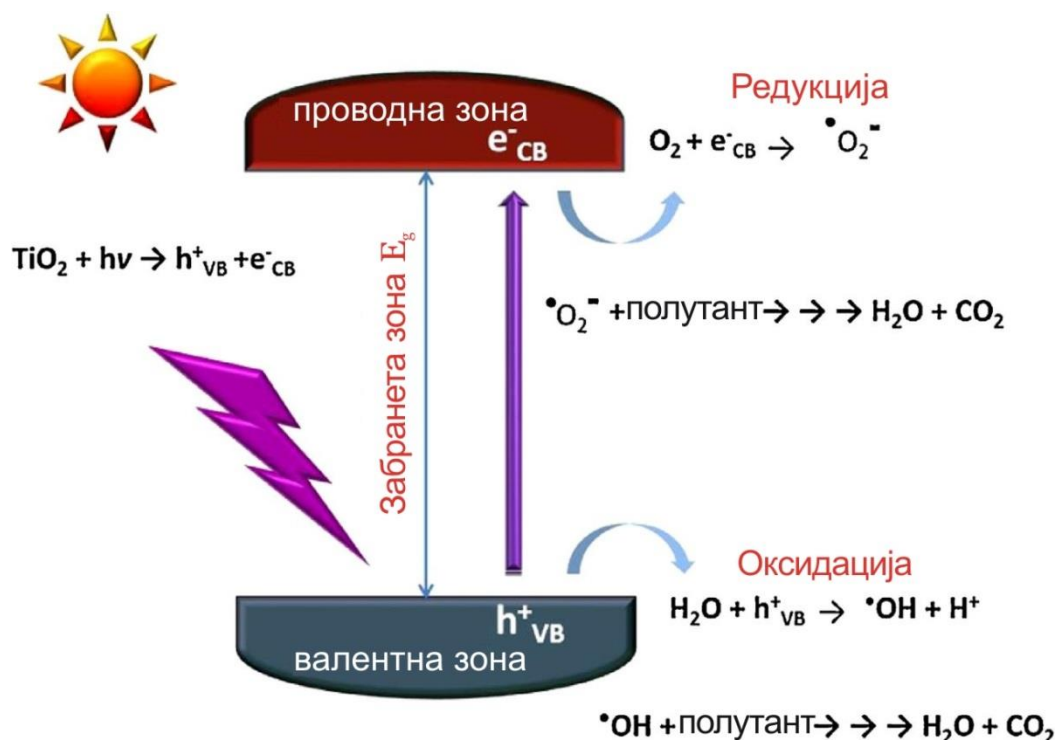
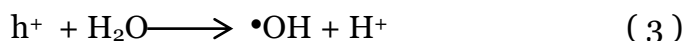
Електроните како што е познато го зафаќаат најниското енергетско ниво. За да преминат на повисоко ниво потребно е енергија во доволна количина за да биде задоволена разликата помеѓу двете енергетски нивоа. Ако електронот прима енергија преку светлосни кванти, тогаш во зависност од количината на потребната енергија ќе може да се утврди со кој дел од светлосниот спектар ќе се изведе процесот.

Реакциите на хетерогена катализа настануваат на површината на полупроводните материјали. При тоа фотокатализата е иницирана на површината на даден полупроводник (на пример полупроводник TiO_2) со негово озрачување со UV фотони светлина (од вештачки извор или од сончева светлина) [28,29]. Овие фотони предизвикуваат електроните (e^-) на површината на фотокатализаторот да се ексцитираат- возбудат во валентната зона и доколку енергијата на фотоните е поголема од забранетата зона доаѓа до премин на електрони во проводната зона, Слика 1 [26,28,30].

При преминот на електрон во проводната зона воедно доаѓа и до формирање на позитивна празнина во валентната зона, која се однесува како позитивен полнеж во хемиските интеракции и се обележува како h^+ (равенка 1, Слика 1) [31,32,33].



На овој начин во проводната и валентната зона се создаваат два, а не еден носител на полнеж. Кога ова ќе се случи доаѓа до голема проводност и тогаш материјалот станува сопствен полупроводник. При тоа, ексцитираните електрони кои преминале во проводната зона реагираат со кислородот (O_2) како резултат на што се добиваат супероксидни радикали ($\bullet O_2^-$) или хидропероксидни радикали ($\bullet HO_2$), Слика 1, равенка 2 [34,35]. Овие реактивни радикали потоа учествуваат во деградација на полутантите до вода (H_2O) и јаглероден диоксид (CO_2), Слика 1 [36,37]. Супероксидните радикали, исто така, може да учествуваат во секундарни степени на деградација [38]. Паралелно со овие реакции настанува и реакција на оксидација на водата, оваа реакција се одвива на позитивните празнини во валентната зона (h^+). Оваа реакција генерира хидроксилни радикали ($\bullet OH$) и водородни јони (H^+), Слика 1 и равенка 3 [31]. Добиените $\bullet OH$ радикали реагираат со присутните полутанти и формираат H_2O и CO_2 .



Слика 1. Механизам на фотокаталитички реакции [31].

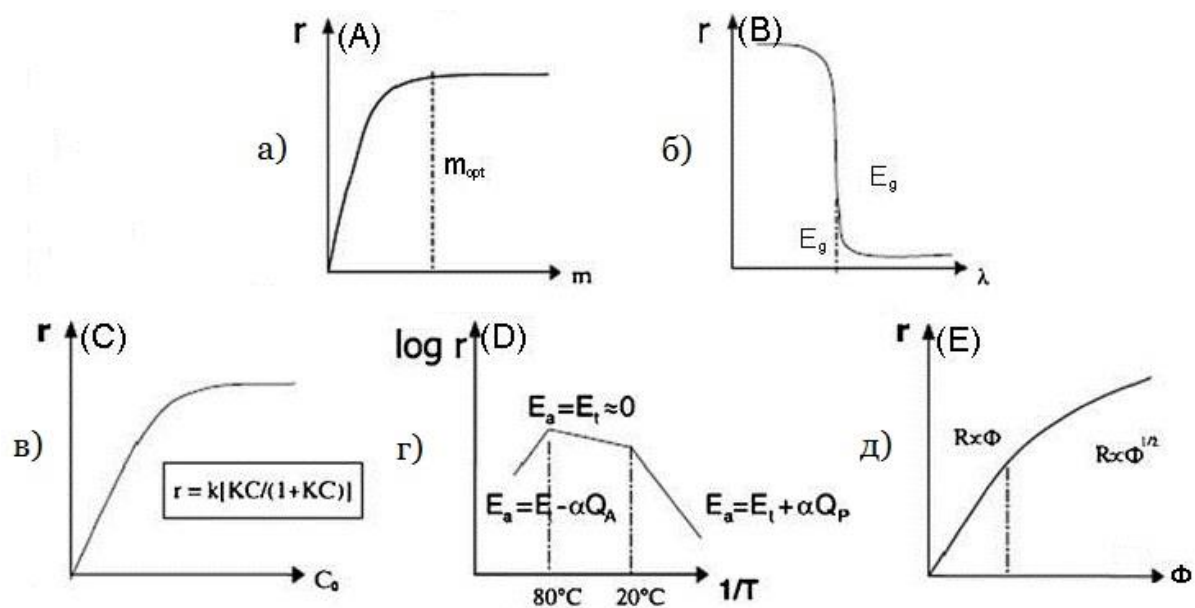
Колку енергија му треба на електронот за да ексцитира зависи од големината на енергетската зона помеѓу двете нивоа. Ако зоната е поголема тогаш и фотонот ќе треба да има поголема енергија т.е. треба да доаѓа од ултравиолетовото подрачје на спектарот во случај на титаниумов катализатор. Во последните десетина години се поголем е интересот за сензибилни фотокатализатори кои би се активирале со UV и видлива светлина [26]. Еден од начините како тоа може да се постигне е со користење на фотокатализатори кои имаат забранета зона помала од онаа на TiO_2 . При тоа вообичаено е материјалот кој има ширина на забранета зона помала од 2 eV да се именува како сопствен полупроводник [39].

Согласно тоа фотокатализаторот се опишува како можност да се апсорбират два реактанти симултано, кои би можеле да се оксидираат и редуцираат со активација на фотони доколку е задоволен условот ($h\nu \geq E_g$) т.е. енергијата на фотонот $h\nu$ на UV светлината да биде поголема од енергетската вредност меѓу валентната зона (VB) и проводната зона (CB). За да ефектот на фотокатализа биде ефикасен потребно е континуирано формирање на електрон-празнина парови на површината на даден полупроводник. Рекомбинацијата на e^- и h^+ се случува на површината на полупроводникот како што е прикажано на Слика 1.

2.4. Фактори кои влијаат на степенот на фотокаталитичката активност

Главни параметри кои влијаат на степенот на деградација на органските соединенија во фотокаталитичките реакции се: количината на катализатор, особините на супстратот, концентрацијата на кислородот, интензитетот на UV светлината, концентрацијата (или парцијалниот притисок) на полутантот, температурата, брзината на мешање (за системите цврсто-течно), pH вредноста (за системите цврсто-течно).

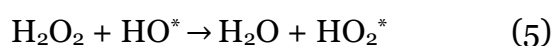
На сликата 2 претставени се основните физичко-хемиски параметри (кои се одговорни за фотокаталитичкиот процес) во функција од брзината на реакција r : (а) маса на катализаторот, (б) интензитет на UV зраците, (в) концентрација (парцијалниот притисок) на полутантот, (г) температура, (д) флуks Φ изразен во W/m^2 .



Слика 2. Зависност на параметрите а. маса на катализаторот, б. интензитет на UV зраците, в. концентрација (парцијалниот притисок) на полутантот, г. температура, д. флуks Φ на брзината на фотокаталитичката реакција (r) на површината на TiO_2 превлеките при изложување на UV зраци [31]

а. Влијание на масата на катализаторот врз фотокаталитичката активност

Ако катализаторот и полутантот се заедно во течната фаза, степенот на разградување на органските соединенија расте со порастот на количината на катализаторот, бидејќи на тој начин се зголемува површината на катализаторот која е достапна за адсорпција и деградација. Но, во колку се зголеми масата на катализаторот над оптималните вредности, доаѓа до непровидност на растворот (заради одбивање на светлоста од честичките на катализаторот) како резултат на намалената количината на светлина која може да помине низ растворот, а со тоа се намалува дејството на катализаторот. Исто така, при големи концентрации на TiO_2 , реакциите (4 и 5) допринесуваат за намалување на фотокаталитичката деградација. Формираните HO_2^- радикали се помалку реактивни од OH^- :



Во системи каде полутантот е во течна фаза оптималната количина на катализаторот треба да е во границите од 0,15 до 8 g/l за различните

фотокаталитички системи и фотореактори, а се зголемува со зголемување на интензитетот на светлината. Оптималната маса на катализатор или оптималната количина на светлина за дадени услови е многу важна за конструирање на реакторот, односно за ефикасно користење на реакционите места и катализаторот.

б. Влијание на интензитетот на UV зраците врз фотокаталитичката активност

Во литературата се познати два интензитета на зрачење на UV- зраци со кои се побудува фотокатализаторот;

1) зрачење со UV- зраци каде флуксот изнесува $\leq 25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ во лабораториски услови, а брзината на реакцијата на деградација на полутантот пропорционално се зголемува, што претставува добар режим за фотокатализа.

2) за побудување се користи флукс со посилен интензитет $\geq 25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, а брзината на фотокаталитичката реакција е претставена со следнава равенка :

$$r \approx \sqrt{\varphi} \quad (6)$$

Со зголемување на флуксот настануваат сè повеќе парови електрони/празнини, при што се врши сè поголема рекомбинација и се ослободува поголема количина енергија за деградација на полутантите. За зрачење со помал интензитет со UV светлина, како последица се јавува брза размена на паровите електрони/празнини во текот на хемиската реакција отколку при рекомбинацијата, додека кај посилен интензитет на светлина, степенот на рекомбинација е доминантен.

в. Влијание на концентрацијата на полутантот врз фотокаталитичката активност

Степенот на деградација на органските соединенија главно го прати ефектот на сатурација на катализаторот што доведува до појава, деградацијата да се намалува со зголемување на почетната концентрација на органскиот полутант. Три фактори можат да бидат одговорни за такво однесување:

- фотокаталитичките процеси се одвиваат на самата површина на катализаторот. Многу реакции ја следат Langmuir-Hinshelwood равенката (закон), а тоа значи дека при голема почетна концентрација на полутантите сите активни центри на катализаторите се зафатени. Секое следно зголемување

на концентрацијата на полутантот не допира до активните каталитички центри, затоа може да дојде до намалување на брзината на реакција.

- генерирање како и миграцијата на фотогенерираниот пар електрон/празнина се случува во степени, па на тој начин се одвива и нивната реакција со полутантите. Од таа причина, секоја фаза постанува лимитирачки степен на реакцијата. При мали концентрации, првиот степен доминира со процесот (генерирање на паровите електрон/празнина), што предизвикува брзината на деградација линеарно да расте со концентрацијата. Но, во колку концентрацијата на полутантот е голема, водечка фаза ќе биде вториот степен (миграција на паровите електрон/празнина), а степенот на деградација ќе расте полека со концентрацијат. За одреден интензитет на зрачење степенот на деградација може да се прикаже како функција на концентрацијата.

- меѓупроизводите на полутантите генерирани за време на фотокаталитичкиот процес исто така влијаат на константата на брзина на нивните матични соединенија. Големата почетна концентрација на полутантите ќе предизвика поголема концентрација на адсорбираните меѓупроизводи, кои влијаат на брзината на реакцијата.

За деградација на полутантите, со оглед дека нивната концентрацијата (Слика 2, в) е мала, следи дека брзината на реакцијата е пропорционална со концентрацијата на полутантите. Така, последната фаза од чистењето на остатокот од полутантот ќе биде се подолга. Од друга страна, за големи концентрации на полутанти, како што се дамки од масло, брзината на реакцијата е константна (реакција од нулти ред).

г. Влијание на температурата врз фотокаталитичката активност

Влијанието на температурата, T , на брзината на фотокаталитичките реакции е прикажано во Arrhenius-овиот дијаграм, Слика 2 д, и претставува линеарна трансформација на Arrhenius-овата равенка.

$$r = r_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

каде r_0 е предекспоненцијален фактор, T е апсолутна температура, R е универзална гасна константа, а E_a е активациона енергија.

На самата крива може да се забележат три линеарни дела, каде во централниот дел, на собна температура наклонот на кривата е мал, што покажува мала активациона енергија на реакцијата, ред на големина од 17-21 kJ·mol⁻¹. Овој податок покажува дека температурата има мало влијание на фотокаталитичката реакција на собна температура. Ова е потврда дека фотокаталитичките реакции се одвиваат на собна температура, што им дава можност за нивна широка примена. На ниски температури $T < 0^{\circ}\text{C}$, фотокаталитичката активност на превлеките опаѓа.

д. Влијание на брановата должина од изворот на светлина врз фотокаталитичката активност

Од односот на фотокаталитичката активност и брановата должина λ се потврдува неопходноста од користење на UV-A спектарот од видливата светлина, во колку сакаме брзо одвивање на реакцијата, (Слика 2, б).

ѓ. Влијание на притисокот од кислородот врз фотокаталитичката активност

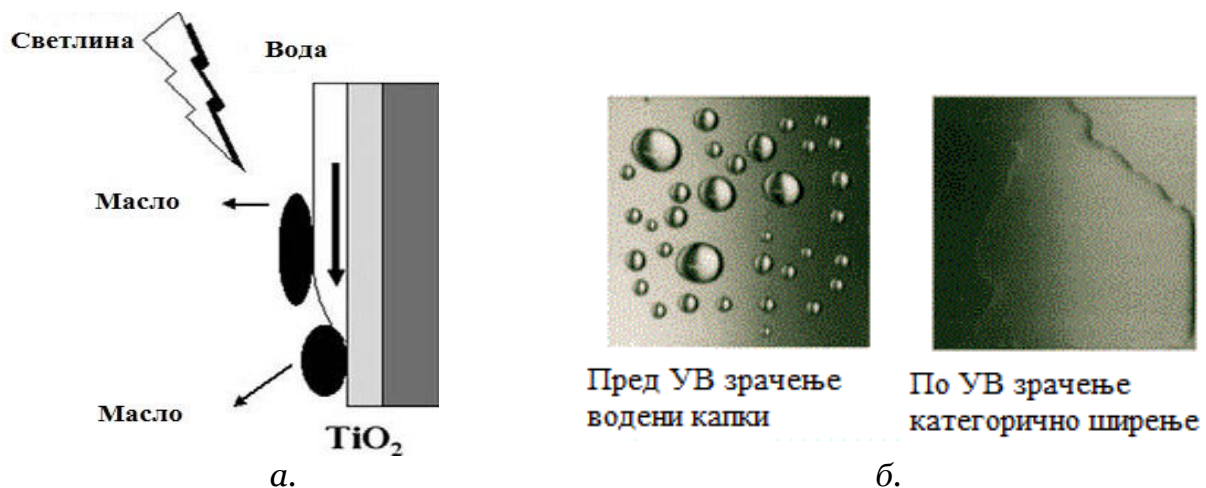
Улогата на кислородот е значајна во фотокаталитичката деградација на органските соединенија. Голема концентрација на кислород доведува до намалување на брзина на реакцијата, што се препишува на фактот дека површината на TiO₂ се заситува со OH⁻ радикали, и на тој начин се продолжува периодот на адсорпција на полутантите на активните места од катализаторот.

Влијанието на притисокот од кислородот (pO₂) во течна фаза е тешко да се следи бидејќи реакцијата е полифазна. Но, според Ненгу-евиот закон, општа е претпоставката дека адсорпција на O₂ од течна фаза на површината на TiO₂, е пропорционална на концентрација на кислородот во гасна фаза. Покрај конвенционална функција на кислородот како носител на наелектризирање, растворениот кислород може да игра главна улога во деградација на органските соединенија.

2.5. Фотоиндуцирана суперхидрофилност

Зрачењето со UV светлина на TiO₂ катализатор може да предизвика појава на ефект на суперхидрофилност на целата површина, што овозможува водата и маслото да се рашират по површината на катализаторот. Фотоиндуктивната суперхидрофилност е пратена со фотокаталитичка активност (двата феномени имаат ист принцип) и површинските полутанти ќе бидат отстранети со водата,

Слика 3. а. Кога TiO_2 апсорбира сноп од UV светлина, доаѓа до значајно намалување на контактниот агол на водените капки со површината, и после доволно долго изложување на светлина, површината е суперхидрофилна. Водата повеќе не се одбива од површината, таа веќе не е во облик на капки туку се шири по целата површина на фотокатализаторот, а контактниот агол достигнува вредност од нула степени.



Слика 3. а. Прикажување на суперхидрофилноста на TiO_2 превлеките на стакло, б. Фотоиндуктивна хидрофилна конверзија на TiO_2 [27]

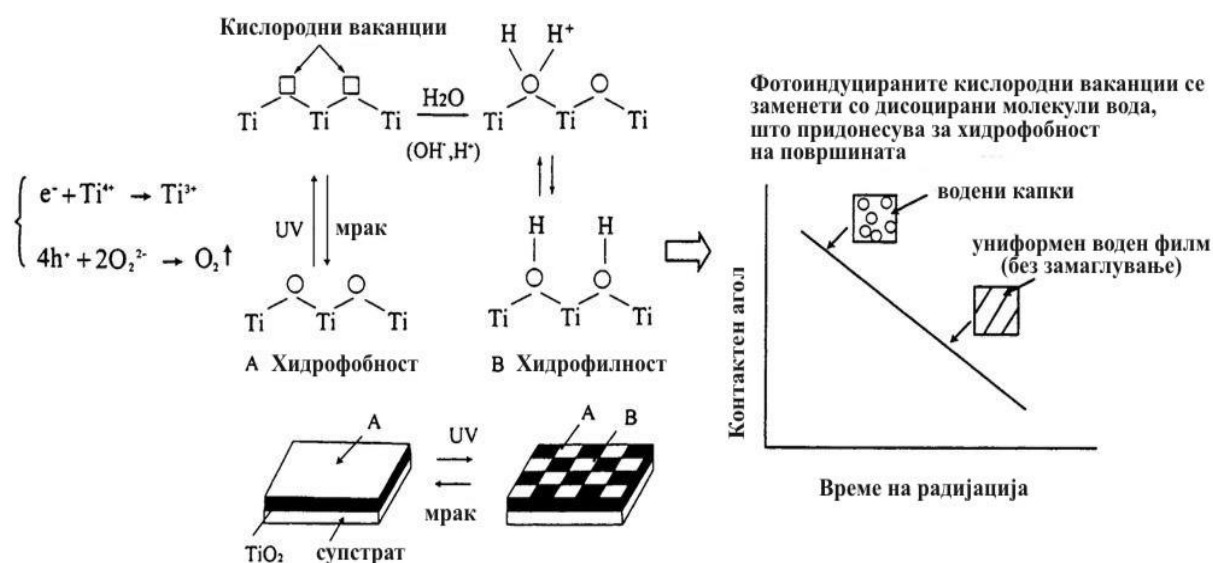
По престанок на дејството на UV светлината, на површината на катализаторот доаѓа до зголемување на контактниот агол на водените капки и површината на фотокатализаторот повторно станува хидрофобна. Својствата на суперхидрофилност се обновуваат со секое наредно изложување на фотокатализаторот на сноп UV светлина. Овој вид на фотокатализатор е единствено познат суперхидрофилен материјал кој покажува стабилни и полутрајни својства.

Со цел да се прикаже ефектот на суперхидрофилност, на Слика 3.б прикажани се резултатите од експериментот каде може да се види површината пред дејството на UV зраци (присуство на водени капки на површината) и после изложување на површината на дејство на UV зраци, каде водата завзема форма на униформиран тенок филм кој се однесува како прозирна превлека од стакло, а вредноста на контактниот агол достигнува скоро нула степени.

Фотоиндуцираната суперхидрофилност вклучува редукција на $\text{Ti}(\text{IV})$ катјоните во $\text{Ti}(\text{III})$ катјоните со помош на електрони, а истовремено доаѓа до заробување на празнините во решетката, при тоа донесувајќи кислород во

близина на површината на полупроводникот. Така заробените празнини ги ослабнуваат врските помеѓу титаниумот и кислородот кој се наоѓа во решетката, и се овозможува ослободување на атоми од кислород и на тој начин настануваат кислородните вакансии. Зголемената хемисорпција на OH^- предизвикува зголемување на Van der Waals-овите сили и водородната врска помеѓу H_2O и OH^- , со што се обезбедува лесно ширење на водата на површината на фотокаталитички активните превлеки, Слика 4. Адсорпцијата на вода не се случува униформно, туку настануваат поларни групи (растворени во вода) кои се врзуваат за неполарните (нерастворливи во вода). По должината на местата каде е врзан кислородот се јавува хидрофилноста. Редуцираните места можат да бидат оксидирани од воздухот, а слабо врзаните хидроксилни групи се десорбираат (обично во темно) од површината на фотокатализаторот при што на овој начин се враќа хидрофобноста на превлеката. Со зголемување на времето на изложување на површината со UV зраците, доаѓа до намалување на контактниот агол со водените капки (ако вредноста на контактниот аголот е еднаква на нула значи дека водата совршено ја покрива површината). Степенот на хидрофилност се зголемува со повторување на бројот на циклуси на зрачење на примерокот со UV зраци. Овој ефект е изразит на површината на рутилот (O_1).

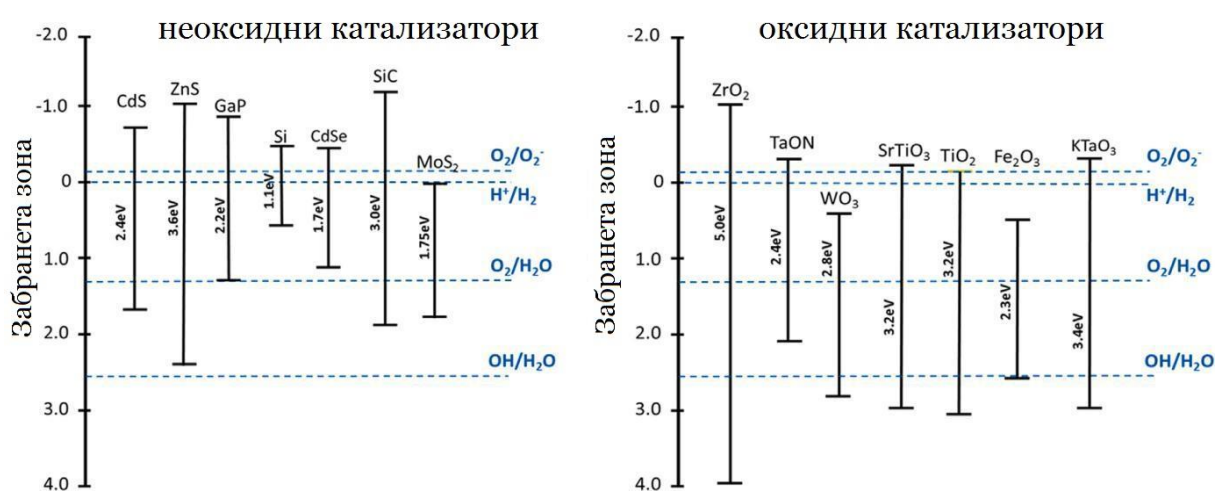
Во однос на геометријата на површината, до зголемување на хидрофилноста доаѓа со намалување на рапавоста на површината.



Слика 4. Механизам на фотоиндуцирана суперхидрофилност на TiO_2 [27]

2.6 Современи фотокаталитички материјали

Голем интерес во научно-истражувачката облас побудуваат и други фотокаталитички материјали покрај TiO_2 , какви што се на пример: ZnO , ZnS , ZrO_2 , полупроводник-графен, MoS_2 , WO_3 , CdS , Fe_2O_3 и други [40,41,42]. Овие фотокатализатори првично се истражувани за фотокаталитичко раздвојување на вода, но подоцна истите се користени и за фотокаталитички третман на прочистување на вода и воздух. И двата начини на нивна примена се засновуваат на општите претходно напоменати механизми на фотокаталитичко дејство, со мали меѓусебни разлики кои ги вклучуваат количината на трансферирани електрони, количината на минимална енергија потребна за процесот да биде поттикнат и ендотермниот или егзотермниот ефект на дадените процеси. Pasternak и соработниците [43] во својата научна работа ги имаат опсежно разгледано и споредено двете улоги на фотокатализаторите, за раздвојување на вода и за разградување на полутанти. Согласно огромниот број на студии за фотокатализатори кои не содржат TiO_2 , овој тип на фотокатализатори можат генерално да се поделат на две категории: оксидни фотокатализатори и неоксидни фотокатализатори, Слика 5. Една од разликите помеѓу овие две категории на фотокатализатори е таа што кај оксидните фотокатализатори нивните валентни и проводни зони се под влијание на промената на рН вредноста на средината, додека кај неоксидните фотокатализатори промената на рН вредноста има многу мало или воопшто нема никакво влијание врз нивните валентни и проводни зони.



Слика 5. Забранети зони за неоксидни фотокатализатори (лево) и оксидни фотокатализатори за рН вредност 7 (десно) [26].

Композитите од два различни фотокатализатори исто така во последно време побудуваат се поголем интерес. Нивната цел пред сè се состои во формирање на хетерогени врски помеѓу различните фотокатализатори. Овие хетерогени врски би овозможиле енергијата апсорбирана со првиот фотокатализатор да биде трансферирана до вториот фотокатализатор. Овој метод предизвикува поделбата на полнежот да се зголеми, а со тоа има значително влијание врз степенот на деградација [44].

Цинк оксидот (ZnO) е еден од фотокатализаторите кој како резултат на неговата ниска цена и сличниот механизам на фотодеградација како и TiO₂, се здобил со значителен интерес во последно време [45,46,47]. Tian и соработниците [48] ја испитувале фотодеградацијата на метил оранж со ZnO во споредба со Degussa P25 TiO₂. Со добиените резултати тие покажуваат дека степенот на фотодеградација под дејство на ZnO е значително поголем (четири пати) во однос оној со Degussa P25. Како за TiO₂, така и за ZnO постојат голем број на студии во кои е испитуван допингуваниот ZnO за фотокаталитички цели. За таа цел како допанти (dopands) се користени: графен, сребро, хром, алуминиум, калај, кобалт и др. [49,50,51]. Сите овие студии укажуваат на подобрување на фотокаталитичката активност во однос на недопингуваниот ZnO. Во тој контекст Wang и соработниците [52] покажуваат дека вклучувањето на графен како допант (dopant) во структурата на ZnO ја подобрува фотоактивноста под дејство на UV светлина за 5 пати. Додека пак Bai и соработниците [53] во својата научна работа покажале дека ZnO_{1-x}/графен композитот зголемува фотокаталитичката активност под дејство на UV светлина за 1.2 пати, а под дејство на видлива светлина за 4.6 пати. Исто така, постои интерес за други фотокатализатори. Кадмиум сулфатот (CdS) е испитуван како фотокатализатор во поголем број на студии кои пред сè се фокусирани на добивање на водород под дејство на видлива светлина [54,55]. Исто така има голем број на студии во кои е истражуван цинк сулфид (ZnS) за добивање на водород и деградација на разни хемикалии и бои [56,57].

3. TiO₂ – НАЈЧЕСТО КОРИСТЕН ФОТОКАТАЛИЗАТОР

TiO₂ во различните кристални форми претставува еден од најмногу користените керамички материјали кој наоѓа широка примена кај

самочистечки глазури [58], при прочистување на отпадните води [59], кај сензорите [60], фотокатализаторите и фотоволтаиците [61], кај превлеките за заштита од корозија [62], во биомедицина [63] и др. Причината за широкото поле на негова примена е резултат на високата хемиска постојаност, термичката стабилност, релативно високата цврстина, отпорност на абење, и/или фотокаталитичките особини (кои произлегуваат од неговата забранета зона 3.06 eV за рутилната фаза и 3.23 eV за анатасната фаза), а која е блиска до енергијата на фотоните од видливата и ултравиолетовата светлина т.е. $E < 3.5\text{eV}$ [64].

Во идеален случај фотокатализаторите би требало да се хемиски и биолошки инертни, фотокаталитички стабилни, едноставни за добивање и користење, да се активираат со сончева светлина и ефикасно да ги катализираат реакциите, да имаат ниска цена на чинење и да не се штетни за здравјето на човекот и животната средина. TiO_2 ги поседува сите овие особини, освен што не апсорбира видлива светлина (видлив спектар од светлината) [65].

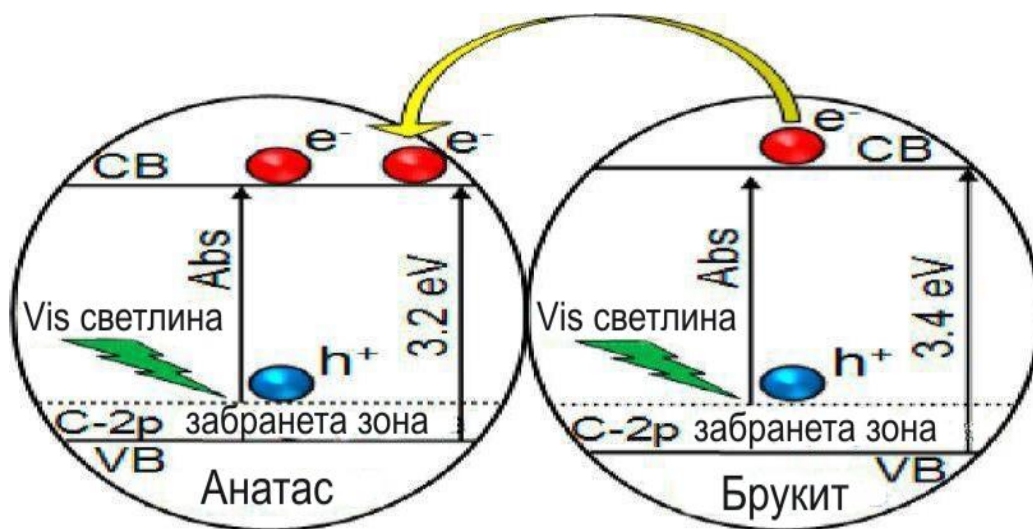
Како полупроводнички материјал, TiO_2 се среќава во три кристални структури: анатас, рутил и брукит [30].

Од трите полиморфни облици на TiO_2 , анатасот поседува највисока фотокаталитичка активност што се должи на неговата широка забранета зона, 3.2 eV [26]. Сепак, и покрај сите предности при неговото користење како фотокатализатор, анатасот има еден значаен недостаток. За сега, при актуелните истражувања, анатасот може да ја користи само UV светлината (<390 nm) од сончевото зрачење поради неговата голема забранета зона (3.2 eV) [26]. Имено, UV зраците сочинуваат само 4% од сончевата светлина, додека на видливата светлина (400-700nm) припаѓаат приближно 42% од сончевите зраци [30]. За многу апликации потребно е да се користи високо температурно стабилен анатас, активен во видливиот дел од спектарот на сончевата светлина [66].

Постојат повеќе начини за подобрување на фотокаталитичката активност на TiO_2 фотокатализаторите кои се сензитивни на UV и на видлива светлина.

Едно од решенијата на овој проблем е користењето на TiO_2 фотокатализатор со хетерогени врски. Иако, анатасот вообичаено се зема како фотокаталитички најактивна фаза на TiO_2 , постојат студии во кои е објавено дека примената на две фази (анатас и брукит или анатас и рутил) со хетерогени врски помеѓу нив

може да ја подобри фотокаталитичката активност во споредба со примената на чист анатас, Слика 6 [67,68]. Ова подобрување се должи на поделбата на носителите на полнеж, што доведува до задржување на електроните во рутилната фаза и минимизирање на рекомбинацијата на електрони-празнини [69,70]. Согласно дадените научни статии електроните се заробени во рамките на решетката, додека истовремено доаѓа до заробување на празнини на самата површина [71]. Екситираните електрони во проводната зона на брукиот може да бидат пренесени во проводната зона на анатас што е во согласност со фактот дека проводната зона на брукиот е приближно за 0.2 eV повисока од проводната зона на анатасот. Овој пренос на електрони го намалува степенот на рекомбинации на електрони-празнини и ја подобрува фотокаталитичката активност под дејство на видлива светлина [44]. Оваа појава на хетерогени врски во TiO_2 фотокатализаторите е слична со хетерогените врски помеѓу два различни фотокатализатори, Слика 6.



Слика 6. Фотокатализатор со хетерогени врски помеѓу анатасна и брукитна фаза [44].

Во голем број на научни студии како референтен материјал за споредување на фотокаталитичката активност се користи комерцијален P-25 (произведен во компанијара Degussa, Германија) кој е мешавина од анатасна и рутилна фаза. При тоа се смета дека подобрените фотокаталитички карактеристики на Degussa P-25 се резултат на неговата висока специфична површина [28,72]. Овој комерцијален производ главно се состои од 80 мас.% анатас и 20 мас.% рутил [28]. Примероци со 70 мас.% анатас и 30 мас.% рутил покажуваат зголемена

фотокаталитичка активност во однос на Degussa P-25, што е во корелација со поголемата специфична површина од $72 \text{ m}^2/\text{g}$ во однос на специфичната површина на Degussa P-25. Треба да се истакне дека Degussa P-25 е соодветна референца за фотокаталитичка активност под дејство на UV светлина, додека истата не е погодна да се користи како референца за активност под влијание на видлива светлина. Од друга страна досега и не постои стандарден референтен материјал за фотокаталитичка активност под дејство на видлива светлина [26].

Фотокаталитичката активност на TiO_2 главно се базира на соодносот на присутните фази (анатас и рутил), каде голема улога игра методот на синтеза (температура, атмосфера, чистота на прекурсори, користени хемикалии, термичка хомогеност во тек на температурниот третман и др.), каде клучно значење имаат следните фактори [73]:

а. Концентрација на дефектите во кристалната решетка и површинските дефекти главно зависат од методот на синтеза и присуството на допанти (dopands). Со зголемување на површинските дефекти се зголемува степенот на трансформација на рутилот бидејќи овие дефекти делуваат како центри на нуклеација. Од друга страна, трансформацијата вклучува целосно собирање на кислородната структура (волуменското собирање кое изнесува околу 8%) и кооперативни поместувања на јоните, при што доаѓа до забрзување на трансформацијата со отстранување на кислородните јони (т.е. формирањето на кислородни ваканции). Стихиометријата на TiO_2 , а со тоа и концентрацијата на кислородни ваканции може да биде контролирана со природата, количината и поставеноста на присутните нечистотии во кристалната решетка. Интерстициските јони ја намалуваат концентрацијата на кислородни ваканции и ја инхибираат трансформацијата, додека супституциските катјони, зависно од нивниот оксидационен статус, може да ја успоруваат или забрзуваат трансформацијата. Јоните во супституциски позиции со валентност помала од четири и со мал радиус (на пример: Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+}), присутни во мали количини (дури и во $\text{mmol}\%$ концентрации), ја зголемуваат концентрацијата на кислородните ваканции. Тоа најверојатно доведува до намалување на енергијата која треба да биде надмината за да настанат структурни преуредувања [74]. Јоните со валентност поголема од четири (на пример: P^{6+} , S^{6+}) ја намалуваат концентрацијата на кислородните ваканции, а со тоа и степенот на структурните трансформации. Слично на тоа, замената на

кислородни јони со два F⁻ или Cl⁻ јони го намалува бројот на анјонски вакансии со што се инхибираат структурните трансформации. Според резултатите презентирани во истражувањата [75], брукитот (кој може да е пропратен) е одговорен за подобрување на анатас – рутил трансформацијата при одредени методи на синтеза. Се смета дека високата меѓуповршинска енергија помеѓу брукитот и анатасот обезбедува потенцијални центри на нуклеација за оваа трансформација.

б. Големина на честичките. Од физичка гледна точка, температурата на конверзија и брзината на трансформација влијаат на тоа колку брзо примарните честички од анатасна фаза синтерувани заедно ќе ја достигнат критичната големина. Очекувано е дека критичната големина на нуклеусите во рутилните кристали да е најмалку трипати поголема од кај анатасот [76]. Ова значи дека ако синтерувањето на анатасните честички е забавено со користење на соодветна техника (т.е. метод на синтеза, дисперзија на носачи или додавање на одредени соединенија како Ln₂O₃, ZrO₂, или SiO₂, кои спречуваат анатасните честички да се групираат заедно) веројатноста за постигнување на критичната големина на нуклеусите е намалена. Со тоа се намалува можноста за трансформација и овозможува стабилност на анатасот до 1000°C. Од друга страна, помалата големина на честичките вообичаено имаат поголема специфична површина. Во овие услови, вкупната површинска енергија на TiO₂ се зголемува, движечката сила за раст на рутилните честички се зголемува и се промовира конверзијата на анатасот во рутил [77]. Во истражувањето [78] покажано е дека со постигнување на критичната големина на честичките, при користење на анатас во нано димензии како почетен материјал, анатас трансформацијата достигнува мерлива брзина на пониски температури (T>400°C).

в. Притисок при синтеза. Со голема точност може да се контролира површинската слободна енергија и енергијата на стрес со контрола на **притисокот** при синтеза. При зголемување на притисокот (од 1 до 23 kbar) кај ниско температурната синтеза доаѓа до намалување на температурата на трансформација за 500°C [79].

3.1 Синтеза на TiO₂

TiO₂ може да се подготви во форма на прав, кристали или тенки филмови. Правите и филмовите имаат мали кристали со димензии од неколку

нанометри до неколку микрометри. Кристалите со нано димензии имаат тенденција кон агрегација. Доколку е потребно да се добијат неагломерирани нано честички, потребно е нивна деагрегација. Во последно време постојат многу нови методи за добивање на нано честички, без потреба од дополнително деагрегирање.

Синтеза од раствор

Методите за синтеза од течна фаза се карактеризираат по тоа што овозможуваат контрола на стехиометријата, добивање на хомогени материјали, можноста за формирање на тенки филмови на сложени форми и добивање на композитни материјали. Како недостатоци на овие методи на синтеза се: високата цена на прекурсорите, долгото време на синтеза и присуството на јаглерод како нечистотија. Најчесто користени методи за синтеза на TiO_2 од раствор се:

а. ***Преципитационата метода.*** Оваа метода вклучува таложење на хидроксида со додавање на базни раствори (NaOH , NH_4OH), а по добивање на прав следи сушење и калцинирање за да се добијат бараните кристални оксиди. Како недостаток на оваа метода претставува тешката контрола на големината на честичките и дистрибуцијата на истите, така што брзото и неконтролирано таложење многу често овозможува формирање на големи честички наместо посакуваните нано димензионални честички [80].

б. ***Солвотермална метода.*** Оваа метода се базира на хемиски реакции кои се одвиваат во органски медиуми, при зголемен притисок и ниски температури (вообичаено под 250°C). Солвотермалната метода успешно се користи за контрола на големината на честичките, нивната морфологија, кристалните фази, како и за површинската хемија, преку регулирање на: составот на растворот, реакционата температура, притисокот, изборот на растворувачот, адитивите и времето на стареење [81]. Црни Ti^{3+} самодопингувани наночестички од TiO_2 со мешани фази од анатас и рутил, се синтетизирани со користење на оваа метода. Односот на анатас и рутил главно зависи од волуменскиот однос на TiCl_3 и титаниум изопропоксид. Вака добиениот TiO_2 покажал значајно зголемување на фотокаталитичката активност, која се препишува на присуството на Ti^{3+} центрите и ефектот на синергизам помеѓу

двете кристални фази: анатас – рутил. TiO_2 покажал значајна стабилност за време на фотокаталитичките реакции [82].

Во колку хемиските реакции се одвиваат во водени раствори станува збор за хидротермален метод кој исто така се одвива на повисоки притисоци од атмосферскиот и на зголемени температури до 250°C .

Со користење на **хидротермална постапка** каде титаниум тетраизопророксид е користен како прекурсор и раствор од HCl со различни концентрации (од 0.5 до 12M) добиен е TiO_2 со висока специфична површина ($100\text{-}130\text{m}^2/\text{g}$), мали анатасни кристали (8-11nm) и висока кристализираност (околу 80%). Концентрацијата на HCl играла главна улога врз специфичната површина, степенот на кристализација, како и уделот на кристалните фази (анатас – брукит – рутил). Повеќето фотокатализатори имале поголема активност во однос на Degussa P25 при гасна фазна оксидација на пропан при ниски концентрации. Најдобра фотокаталитичка активност имале прашоците добиени при 0.5 и 0.8M HCl , а тоа може да се објасни како резултат на добрата комбинација на особини: висока специфична површина и развиена порозност, висока содржина на површински ОН групи и густина, како и голема содржина на анатас со мала димензија на кристали [83].

в. **Сол-гел методата**. Оваа метода најчесто се користи за синтеза на тенки филмови, правови и мембрани. Генерално, сол гел методата е поделена на два вида, и тоа: неалкоксидна и алкоксидна. За неалкоксидниот сол-гел метод на синтеза се користат неоргански соли (нитрати, хлориди, ацетати, карбонати, ацетилацетонати и други), што бара дополнително отстранување на неорганските анјони. Многу почесто користен е алкоксиден сол-гел метод на синтеза каде металните алкоксиди се користат како почетни прекурсорни. Во зависност од користениот метод на синтеза се добиваат оксиди со различни физички и хемиски карактеристики. Како главни предности на сол-гел методот во однос на другите методи се: чистотата и хомогеноста на добиените продукти, можноста за додавање на допанти (dopands) во поголеми концентрации, можноста за стехиометриска контрола, лесното процесирање, како и можноста за превлекување на големи и комплексни површини [84].

Haider и соработниците [85] користејќи титаниум тетрахлорид (TiCl_4) како прекурсор во сол-гел процесот успеале да добијат нанодимензионален TiO_2 прав каде преку процесот на калцинација се влијаело на структурните и

оптичките особини на прашкастиот систем. Имено, со зголемување на температурата на калцинација се постигнало зголемување на кристалите. Формираниот прав бил користен за подготовка на превлека која покажувала мал контактен агол, добра фотокаталитичка активност и одлични антибактериски особини кои се фундаментални за примена на самочистечки површини.

Во текот на сол-гел методата за синтеза на фотокатализатори користените прекурсори, температурата на калцинација и рН вредноста имаат директно влијание на специфичната површина, морфологијата и распределбата на фази. Мешовити примероци со посакуван сооднос на фази може да се добијат со контролирање на кинетиката на реакциите. При тоа посебно внимание треба да се посвети на: температурата, атмосферата, чистотата на појдовните суровини, користените хемикалии и др. [84].

г. **Микроемулзиона метода.** Наспроти ветувачките првични студии постојат само мал број на извештаи за контролирана синтеза на TiO_2 со микроемулзиона метода. Особено хидролизата на титаниум алкоксид во микроемулзија, базирана на сол-гел метода, доведува до неконтролирана агрегација, освен во случаите кога се користат многу мали концентрации. Во последно време за добивање на TiO_2 во нано димензии се користи нова метода со примена на јаглероден диоксид наместо масла [86].

д. **Синтеза со согорување.** Синтезата со согорување доведува до формирање на висококристални, фини честички со голема специфична површина. Процесот на синтеза вклучува брзо загревање на раствори или соединенија кои содржат редуccionи мешавини или редуccionи групи. Во текот на согорувањето температурата достигнува околу 650°C за краток временски период од 1 до 2 минути, правејќи го материјалот кристален. Со оглед на тоа што времето на согорување е кратко, растот на честичките од TiO_2 и фазната трансформација во рутил е ограничена [87,88].

ѓ. **Електрохемиска синтеза.** Електрохемиската синтеза може да се користи за добивање на супер тенки филмови. При тоа варирајќи ги параметрите на електролиза, како: потенцијалот, јачината на струјата, температурата и рН вредноста, може лесно да се контролираат карактеристиките на добиените филмови [89].

Синтеза од гасна фаза

За тенки филмови најчесто применувани начини на синтеза се преку гасна фаза. Тие може да бидат од хемиска или физичка природа. Повеќето од овие техники се користат за синтеза на правови доколку при тоа постојат соодветни методи за собирање на добиените честички. Како поважни техники за синтеза од гасна фаза се:

а. **Хемиско нанесување од пареи** (*Chemical vapour deposition –CVD*). Оваа техника е широко применувана за превлекување на големи површини во краток временски период. Во индустријата оваа техника најчесто се користи во континуираните процеси за добивање на керамички и полупроводнички филмови. Истата е екстензивна техника и може да се разликува во зависност од методот на активација, применетиот притисок и употребените прекурсори. Нанесените филмови, кои може да бидат од разни метали или композитни оксиди, се формирани со хемиска реакција или со декомпозиција на прекурсорите во гасна фаза [90].

б. **Физичко нанесување од пареи** (PVD). Физичко нанесување од пареи исто така претставува техника на нанесување на тенки филмови во која филмовите се формираат од гасна фаза, со таа разлика што во овој случај не доаѓа до хемиска транзиција од прекурсори до продукти. За оваа техника на нанесување се користат супстанции кои се стабилни во гасна фаза и истите може да бидат нанесени на даден супстрат [91].

в. **Нанесување со спреј пиролиза** (Spray pyrolysis deposition- SPD). Спреј пиролизата претставува аеро-солна (магла од мали капки) техника за нанесување на тенки филмови и синтеза на правови, слична на техниката на хемиско нанесување од пареи-CVD. Главните разлики се состојат во тоа што кај спреј пиролизата: (1) аеросол (магла од мали капки) се формира од раствор на прекурсорите, наместо од пареи што е случај при хемиско нанесување од пареи. (2) Аеросолот во повеќето случаеви е директно насочен кон примерокот, за разлика од хемиското нанесување од пареи каде дифузијата е доминантен процес. (3) Загреаните супстрати се под амбиентален притисок, додека при CVD најчесто е потребно истите да бидат под намален притисок. Постојат неколку подваријанти на оваа техника, кои главно се разликуваат во фазите на формирање на аеросолот и во карактерот на реакцијата на супстратот (синтеза од гас во честички или синтеза од капки во честички). Спреј пиролизата

најчесто се користи за подготовка и нанесување на мешовити оксидни правови/филмови и за таа цел најчесто како прекурсори се користат метало-органски соединенија или метални соли. Аеросолните методи во суштина претставуваат хибридни методи затоа што истите настануваат од раствори на прекурсори, кои потоа може да бидат процесирани на различни начини. Големината на формираните честички и морфологијата на добиениот филм се силно зависни од параметрите на нанесување, како: температурата на супстратот, составот и концентрацијата на прекурсорот, протокот на гас и растојанието од кое се нанесува аеросолот врз супстратот. Некои од овие параметри се меѓусебно зависни. Во споредба со другите техники, спреј пиролизата на TiO_2 има предности во однос на едноставноста, ниската цена, повторливоста и можноста за нанесување на големи површини за кратко време, а добиените филмови се одликуваат со добри електрични и оптички карактеристики. Во некои случаи на оваа техника неуниформноста и рапавоста на добиениот филм би можеле да претставуваат проблем [92]. Naugen и соработниците [93] користеле **спреј пиролиза** за добивање на TiO_2 , TiO_2/Au TiO_2/Ag фотокатализатори каде преку следење на концентрацијата на прекурсорот (воден раствор на титаниум цитратен комплекс и титаниум оксалат) и температурата на спреј пиролиза успеале да добијат шупливи сферични честички со состав од 10 до 100% рутил и големина на кристали од 12 до 120nm. Добиените TiO_2 честички со голема содржина на аморфна фаза покажале слична фотокаталитичка активност како комерцијалната Degussa P25.

3.2 Носачи на TiO_2 фотокатализатор

И покрај неговите фотокаталитички својства и фактот дека TiO_2 се вбројува како нетоксичен материјал, можноста истиот да биде биолошки опасен и понатаму постои [94, 95]. Добро е познато дека проблем со искористувањето на нано правот на TiO_2 претставува неговата агломерација, но исто така неговите наночестички лесно може да се распространат во животната средина и да ја загорзат истата [96]. Наједноставен начин за решавање на овој проблем е да се импрегнираат TiO_2 наночестичките во соодветен носач. Фиксирањето на TiO_2 за носач е со цел да се [86]:

- имобилизира TiO_2 на фотокатализаторот;
- зголеми специфичната површина на озрачување;

- зголеми капацитетот на адсорпција и површината на катализаторот;
- влијае на селективноста на фотокаталитичката реакција.

Друга многу важна особина на носачите е фактот дека е тешко да се озрачат сите честички во суспендирани системи заради тоа што честичките подалеку од изворот на светлина се позаштитени од зрачење од оние кои се поблиску до изворот, а знаеме дека фотокаталитичката површина е активна само ако е озрачена. Потребата од подлабока пенетрација на светлина во суспензијата налага добивање хибридни фотокатализатори каде сите честички на катализаторот ќе бидат озрачени. Вкупниот ефект од употребата на носачите на TiO_2 е: зголемување на брзината на реакцијата; подобрување на деградацијата на загадувачот, како и негова минерализација, во случај на појава на токсични интермедијари, тие не се испуштаат во воздух или раствор со што се спречува секундарно загадување; можност за фотодеструкција на мали количества загадувачи (деконтаминација на вода, толуен, пестициди и др.); континуирана употреба на фотокатализаторите без нивна деактивација, бидејќи адсорбираните супстанции се оксидираат до CO_2 ; лесно отстранување и регенерација на титаниумовиот фотокатализатор.

За да се надминат овие проблеми и да се подобрат неговите својства направени се голем број на студии за имобилизација на TiO_2 на соодветни минерални носачи како што се: летачка пепел [97], zeoliti [98], стакло [99], кварц [100], цемент [101], активни јаглеродни нано влакна [102], полимерни матрици [103] и глини [104, 105, 106, 107, 108]. Импрегнирањето на TiO_2 нано честичките во даден кристален носач овозможува полесна манипулација со истите. Во тој контекст Tennakone et al. [109] ја анализираат фотокаталитичката активност на TiO_2 нанесен на полиетиленски филм. Добиените резултати укажуваат на тоа дека TiO_2 може да биде нанесен на полиетиленски филмови (комерцијални полиетиленски филмови, со дебелина од 0.006nm) без притоа да се намали неговата фотокаталитичка активност. Во потрагата по ефтин TiO_2 -имобилизиран фотокатализатор е најдено дека летачката пепел исто така може да биде добра минерална подлога за TiO_2 фотокатализатори [97]. Според Zainudin и соработниците [110] покрај количината на импрегниран TiO_2 , важно е и да се оптимизира составот на катализаторот се со цел да се избегне агрегација на TiO_2 честичките или нивно одвојување од носачот. Xagas и соработниците [111] објавија дека фотокаталитичките својства на

имобилизираниот TiO_2 филм се под директно влијание од начинот и техниките на подготовка на TiO_2 имобилизираниот филм.

Избраните носачи на активна компонента би требало да бидат компатибилни со минералните супстрати (цементни материјали, стакло, покривни керамиди), но исто така и хемиски инертни. Присуството на носачите на активната компонента преку хемиските процеси треба да ја олесни елиминацијата на полутантите. Друг предуслов кој треба да го исполнуваат носачите на фотокаталитички активната компонента е да имаат голема специфична површина која ќе овозможи масен транспорт на полутантите како и на разградените меѓупроизводи до и од активните центри на фотокатализаторот. При тоа носачите на активната компонента треба да ја зголемат ефективноста на фотокатализаторите и да го избегнат блокирањето на активните центри [112].

4. ГЛИНИ КАКО НОСАЧИ НА АКТИВНА ФОТОКАТАЛИТИЧКА КОМПОНЕНТА

Глинените минерали (природни и синтетички) претставуваат потенцијални носачи на фотокаталитички активна компонента поради нивната висока специфична површина, висок капацитет на апсорпција, голема порозност, хемиска стабилност и добри механички својства. Во тој контекст TiO_2 -глина композитите го подобруваат разградувањето на органски полутанти за време на фотокаталитичка деградација. При тоа се обезбедуваат поактивни површински центри, се намалува агломерацијата и се спречува наночестичките да се распространат во животната средина. Имобилизацијата на TiO_2 честички во силикатниот слој од минералите на глина може да има значајно влијание врз апсорпционите својства на фотокатализаторот, што е во директна корелација со површинските својства на применетиот глинен минерал [108].

Слоестите двојни хидроксида (LDH) како резултат на нивните изразени киселинско-базни карактеристики, нивниот редукционен потенцијал и текстурални карактеристики кои може да бидат координирани во текот на синтезата, во последно време се поинтензивно поттикнуваат интерес за нивна примена како носачи на TiO_2 фотокатализатори [104,105].

Природните глинени минерали какви што се каолинитот [106], монтморилонитот [107], халоизитот [108] и др. претставуваат поволни носачи за наночестичките на TiO_2 со способност да го промовираат отстранувањето на органските соединенија при третманот на отпадни води. Но, за разлика од тоа значително помал е бројот на истражувања кои се однесуваат на TiO_2 -глинени фотокаталитички превлеку кои би се користеле во градежништвото. Од друга страна согласно некои автори [113, 114], природата на супстратот на кој е нанесена дадена фотокаталитичка превлека и компатибилноста на превлеката претставува важен фактор во однос на нејзината трајност.

4.1. Слоести двојни хидроксида

Глинени минерали се состојат од слоеви со дебелина од 1nm, должина и ширина од неколку нанометри, кои се групирани како агрегати и ја сочинуваат слоестата структура на глината. Слоестата структура на глината овозможува таа да поседува специфични особини. Словите од глинени минерали можат да бидат електро неутрални, позитивно или негативно наелектризирани [115,116]. Набојот на наелектризираните слоеви се компензира со различни ањони и катјони. Според природата на меѓуслојните јони, глините се делат на:

- **катјонски глини** – кои се широко распротстранети во природата со негативно наелектризираните слоеви на хидратизирани алумосиликати и мали катјони во меѓусловите кои го неутрализираат наелектризирањето [117];
- **анјонски глини** – може да бидат синтетички или природни слоести хидроксида со меѓуслоеве во кои се наоѓаат менливи ањони и молекули на вода [118].

Поради слоестата структура и присуството на $M(II)$ и $M(III)$ катјоните во анјонските глини, истите се нарекуваат слоести двојни хидроксида (layered double hydroxide – LDH), а во литературата многу често може да се сретнат под името материјали слични на хидроталцит (hydrotalcite like materijals) поради сличноста со овој минерал.

Miyata [119], како прв научник кој истражувал во полето на овие материјали интензивно ги испитувал својствата на слоестите двојни хидроксида следејќи ја корелацијата состав-структура. Reichle со соработниците [120] ги истражувале

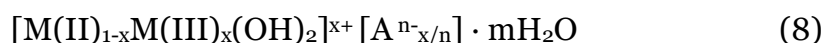
термички активираните слоести двојни хидроксида и увиделе дека мешовитите оксиди добиени по темичка декомпозиција на слоести двојни хидроксида се карактеризираат со специфични особини кои се од особено значење во полето на катализата. Оваа група фокусот на своето истражување го насочила кон истражување на влијанието на различниот однос на металните јони М(II)/М(III) кај настанатите мешовити оксиди. Sato со соработниците [121] за прв пат укажале на способноста за реконструкција на LDH структурата после нејзино термичко разградување. Овие автори работеле на испитување на физичко-хемиските карактеристики на синтетизираните LDH кој содржат Mg, Ni и Co како М(II) катјони и Al и Fe како М(III) катјони.

Добиените мешовити оксиди по термичка деградација на слоестите двојни хидроксида поседуваат специфични карактеристики како: поголема специфична површина, висока термичка стабилност, подобри киселинско-базни и редокс карактеристики и појава на „ефектот на помнење“ [122,123,124]. Кај овие мешани оксиди, особено интересна е карактеристиката на „ефектот на помнење“ бидејќи при нивен контакт со воден раствор кој содржи ањони можно е да дојде до враќање во првобитната структура на слоестите двојни хидроксида која ја имале пред процесот на калцинација [125].

4.2 Структура на слоестите двојни хидроксида

Структурата на слоестите двојни хидроксида покажува дека сите М(III) и М(II) катјони се лоцирани во ист слој, додека ањоните и молекулите на вода се сместени во меѓуслојниот простор. Во слоестата структура на овие материјали дел од двовалентните катјони од координираните хидроксилни групи се изоморфно заменети со тровалентни катјони, при тоа формирајќи позитивно наелектризираните слоеви чија наелектризираност се компензира со ањоните во меѓуслојниот простор.

Општата формулата со која се опишува хемискиот состав на слоестите двојни хидроксида е [75]:



каде се:

М(II) – двовалентни метални катјони (на пр. Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺)

$M(III)$ – тровалентен метални катјони (на пр. $Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Co^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}$),

A^{n-} – меѓуслојни анјони кои го компензираат наелектризирањето на слоевите (на пр. $CO_3^{2-}, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, V_{10}O_{28}^{6-}, Mo_7O_{24}^{6-}$, најчесто CO_3^{2-}),

m – број молекули на вода,

x – удел на тровалентните катјони, дефиниран преку односот:

$$x = \frac{nM(II)}{(nM(II) + nM(III))} \quad (9)$$

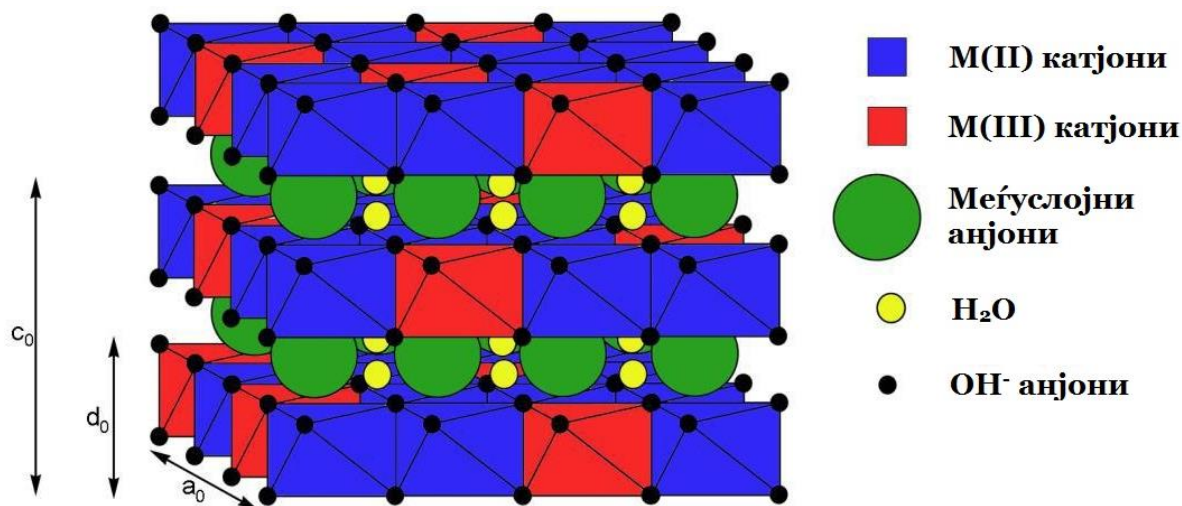
каде се:

$nM(II)$ – број на молови на двовалентни катјони,

$nM(III)$ – број на молови на тровалентни катјони.

Минералот бруцит $Mg(OH)_2$ често се користи за детално објаснување на структурата на слоестите двојни хидроксида поради фактот на постоење на слична структура. Основните градбени единици кај бруцитот се составени од октаедарски координирани Mg -јони кои се опкужени со хидроксилни групи кои се споени по рабовите, а соседните октаедри ги делат хидроксилните јони на врвовите. Кај слоестите двојни хидроксида металните јони се исто така октаедарски координирани, опкружени со хидроксилни јони и споени по рабовите. При тоа слоестата структура е настаната кога со изоморфна супституција еден дел од $M(II)$ јоните се заменети со $M(III)$ јони и кога настанатото позитивно наелектризирање се компензира со меѓуслојните анјони, Слика 7. Во структурата на слоестите хидроксида, може да се најде широк спектар на различни катјони, анјони, како и различна количина на меѓуслојна вода. При тоа може да се заклучи дека основните карактеристики на структурата на слоестите двојни хидроксида зависи од природата на катјонските слоеви, позицијата на анјоните и молекулите на вода во меѓуслојниот простор, како и од начинот на поврзување на октаедрите по должината на нивните рабови. Анјоните кои најчесто се среќаваат во меѓуслојниот простор кај природните минерали се карбонатните јони, додека кај синтетизираните минерали се среќаваат поголем број на различни анјони [118].

Кристалографската структура на слоестите хидроксида со ромбоедарска $R-3m$ симетрија, која ја одредува димензијата на елементарните хексагонални кристални ќелии, е прикажана на Слика 7.



Слика 7. Кристалографска структура на LDH со ромбоедарска симетрија: октаедри со M(II) катјони- обоени сино, октаедри со M(III) катјони кои замениле дел од M(II) катјоните- обоени црвено, меѓуслојни анјони и молекули на вода- обоени со зелена и жолта боја [118].

Дефинирани се следните просторни димензии кај елементарните кристални ќелии [118]:

- Меѓурамнинско растојание (d_0), кое претставува дебелина на еден слој кој се состои од еден хидроксид и еден меѓуслој со анјони:

$$d_0 = d_{003} \quad (10)$$

- Катјон-катјон растојание (a_0), кое претставува димензија на елементарната ќелија во просторната решетка на кристалот:

$$a_0 = 2 \cdot d_{110} \quad (11)$$

- Висина на елементарната ќелија (c_0) во просторната решетка на кристалот:

$$c_0 = 3 \cdot d_{003} \quad (12)$$

Бројот, големината, ориентацијата и јачината на врската помеѓу анјоните и хидроксилните групи во слојот ја одредуваат дебелината на меѓуслојот [126,127].

Во меѓуслојот, на места кои не се зафатени со анјони се локализирани молекулите на вода. Врз основа на бројот на присутни места во меѓуслојот се пресметува максималната количина на вода, претпоставувајќи густо пакувана конфигурација на кислородни атоми, намалени за бројот на места кои ги заземаат анјоните [128].

4.3 Својства на слоестите двојни хидроксида

Слоестите двојни хидроксида поседуваат различни својства кои потекнуваат од нивниот состав и методите на синтеза, а согласно на тоа следи и нивната широка примена.

Капацитетот на анјонска измена зависи од односот на металните катјони, способноста на внесените анјони за стабилизација на слоестата структура и молекулската маса на вклучените анјони и катјони. Како што е истакнат [129], капацитетот на анјонска измена може да се движи од 200 до 450 $\text{cmol}_c/\text{kg}^{-1}$. Вредностите под 200 $\text{cmol}_c/\text{kg}^{-1}$ не се можни бидејќи односот M^{2+}/M^{3+} е многу мал за да ја поддржи LDH структурата.

Малата големина на честичките и малата густина на набојот на некои слоести двојни хидроксида се важни за системите со **колоидни карактеристики** и/или раслојување. Големата димензија на матичниот анјон често предизвикува проблеми поврзани со меѓуслојната дифузија. За да се избегнат овие проблеми, колоидни и/или раслоени системи се формираат од слоести двојни хидроксида кои овозможуваат подобро спојување на матичните слоеви и анјоните. Неколку студии истакнуваат формирање на системи со колоидна природа добиени со комбинација на слоести двојни хидроксида и органски молекули. Од ваквиот вид на колоидни суспензии се добиваат континуирани и транспарентни филмови [130].

Физичките својства како **морфологијата, специфичната површина, порозноста и големината на честичките** се исклучително важни за да се опишат слоестите двојни хидроксида и за да се дефинира нивната примена. Конвенционалните методи за добивање на слоести двојни хидроксида овозможуваат лимитирана контрола на овие својства. *Специфичната површина* не само што е во директна врска со конститутивните катјони и анјони, но исто така зависи и од методите и условите за синтеза. За овие материјали, специфичната површина на слоестите двојни хидроксида варира во широк опсег од 50 до 200 m^2/g . Со калцинирање под одредени услови на температура и притисок, слоестите двојни хидроксида формираат мешани оксиди со специфична површина која е поголема од слоестиот двоен хидроксид кој е користен како прекурсор. *Порозноста* на слоестите двојни хидроксида може многу да варира во опсег од микропорозност до месопорозност. Geraud и соработниците [131] синтетизира макропорозен материјал добиен со

комбинација на MgAl-LDH и кристали од полистирен. По калцинација, со помош на XRD и SEM техниките се потврдува присуството на тридимензионална макропорозна структура. Големината на LDH честичките може широко да варира поради составот и различната кристализираност, а кон ова може да се додадат и различните техники кои се користат за мерење на големината на честичките со кои за еден ист материјал може да се добијат различни вредности.

Термичката стабилност е исто така важна особина на слоестите двојни хидроксида. Температурата на термичка депозиција зависи од неколку фактори како што се кристализираноста на LDH, катјонскиот моларен однос M^{2+}/M^{3+} и меѓуслојниот ањонски тип (органиски или неорганиски) [132].

4.4. Синтеза на слоести двојни хидроксида

Слоестите двојни хидроксида може да се сретнат во природата, но може и да се синтетизираат користејќи ги принципите на зелената хемија. Според литературните податоци, повеќе различни методи се користат за синтеза на слоести двојни хидроксида. Зависно од самата метода на синтеза, прекурсорите како и процесните услови може да се добијат прашкасти системи кои се разликуваат по гранулацијата, морфологијата на честичките, големината на кристали, специфичната површина, чистотата и др. Согласно применетата метода за синтеза се диктира и спектарот на можни конституенти за добивање на слоеста структура. Постојат повеќе методи на синтеза на слоести двојни хидроксида, а при тоа секоја соодветно има свои предности и недостатоци.

При синтеза на LDH неколку фактори мора да се земат во предвид т.е. степенот на катјонска супституција на M^{2+} во M^{3+} , природата на катјоните и меѓуслојните ањони, pH при синтеза, и во некои случаи контрола на атмосферата. За добивање на материјали со висок степен на кристализација, следните фактори треба да бидат контролирани: концентрација на растворот, брзината на додавање на еден раствор во друг, степенот на мешање, крајната pH на добиената суспензија (за варијабилни pH методи), pH за време на синтезата (за константни pH методи), температурата на крајниот раствор (најчесто се изведуваат на собна температура) [132].

Постојат повеќе методи за синтеза на LDH, но главно, се поделени на две категории:

- Директни методи за синтеза: копреципитација, хидротермална синтеза, сол-гел и електрохемиска преципитација.
- Индиректни методи за синтеза: едноставна анјонска размена, реконструкција на калциниран материјал.

4.4.1 Директни методи за синтеза

Методот на копреципитација е наједноставен и најкористен метод за синтеза на слоести двојни хидроксида, кој е користен во оваа докторска дисертација и затоа фокусот во теоретскиот дел ќе биде даден на овој метод на синтеза.

За синтезата на еднофазен LDH неопходно е дефинирање на точен сооднос на катјони и анјони, а чија вредност мора да биде во даден интервал [133]:

$$0.2 \leq \frac{n_{M(III)}}{n_{M(II)} + n_{M(III)}} \leq 0.4 \quad (13)$$

$$\frac{1}{n} \leq \frac{A^{n-}}{n_{M(III)}} \leq 1 \quad (14)$$

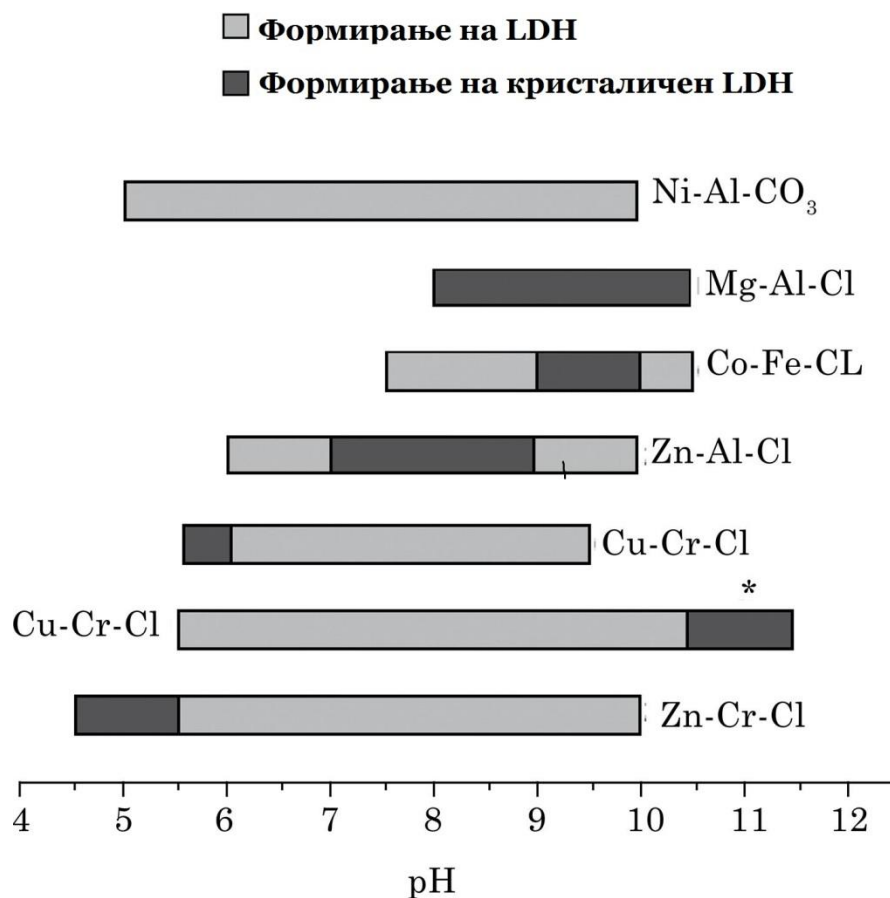
Копреципитацијата како метод на синтеза на LDH овозможува примена на широк спектар на катјони во слоевите и анјони во меѓуслојниот простор, како и добивање на големи количини синтетизиран материјал.

Врз синтезата на слоести двојните хидроксида со методот на копреципитација имаат влијание многу фактори кои се прикажани во Табелата 1 [115].

Табела 1: Фактори кои влијаат на синтезата на LDH [115]

Структурни променливи	Методи на примена
Големина на катјон	pH
Вредност $x = [n_{M(III)} / n_{M(II)} + n_{M(III)}]$	Метод на преципитација
Стехиометрија на катјоните	Температура на преципитација
Природа и однос на катјоните	Концентрација на реагенси
Природа на меѓуслојните анјони	Старење
Количество на меѓуслојната вода	Одмивање и сушење
Големина и морфологија на кристалот	Присуство на нечистотии

Од прикажаните фактори кои влијаат на синтеза на LDH, пресудно влијание има рН. Слика 8 даден е приказ на влијанието на рН врз формирање на различни видови на слоести двојни хидроксида.



Слика 8. Влијание на рН на формирање на LDH[134]

Со метод на копреципитација се користат два раствора. Првиот раствор го содржи посакуваниот метален катјон (M^{2+} јони или смеса од M^{2+} јони) и (M^{3+} јони или смеса од M^{3+} јони). Со варијација на $M(II)$ и $M(III)$ односот, може да се менува составот на слоестиот двоен хидроксид, но само во тесен опсег од споменатиот однос може да дојде до формирање на одредена фаза. Карактеристично е дека оваа метода дозволува вградување на широк спектар на анјони во меѓуслојниот простор, но важно е да се воспостави симултана копреципитација на прекурсорите. Затоа оваа синтеза се одвива во услови на презаситеност и строга контрола на рН (која треба да е поголема или еднаква на рН вредноста за преципитација на најрастворливиот хидроксид). За оваа синтеза како прекурсор се користат соли (најчесто хлориди или нитрати) кои се раствараат во раствор со дефиниран стехиометриски однос.

Вториот, е базен раствор (NaOH , KOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3) кој служи за регулирање на рН. Базниот раствор може исто така да содржи меѓуслојни анјони зависно од изборот на метод на копреципитација. Анјоните кои се наоѓаат во водениот раствор мора да имаат голем афинитет кон LDH слојот и треба да се во голем вишок за да анјоните од металниот раствор не се вградат на нивно место. Треба да се земе во предвид фактот дека LDH има голем афинитет кон карбонатните јони и во колку овие анјони се непожелни, синтезата би требала да се одвива во атмосфера на азот.

Слоестите двојни хидроксида се формираат со постепено додавање (капка по капка) на двата раствора еден во друг. Металните катјони ќе копреципитираат во растворот постигнувајќи суперзаситеност. Презаситеноста се постигнува со додавање на базниот раствор кој овозможува рН на растворот да се зголеми. Кога рН на растворот ќе ја достигне вредноста кога повеќето растворливи хидроксида од металите во растворот ќе се исталожат, тогаш доаѓа до таложување на слоестите двојни хидроксида, а потоа следи филтрација на преципитатот и негово сушење.

Генерално, постојат две методи кои се користат при преципитација:

- преципитација при ниска презаситеност
- преципитација при висока презаситеност

Првата метода е погоре опишана и карактеристично за оваа метода е спорото додавање на прекурсорите, додека кај втората метода додавањето на прекурсорите е моментално, при што доаѓа до нагла промена на рН во растворот што предизвикува создавање на нечистотии во облик на $\text{M}(\text{OH})_2$ или $\text{M}(\text{OH})_3$ фази при што доаѓа до формирање на слоести двојни хидроксида со непосакуван сооднос на $\text{M}(\text{II})$ и $\text{M}(\text{III})$ јони. Кај оваа метода се добиваат преципитати кои се одликуваат со мала кристализираност (поради зголемениот број на нуклеуси при кристализацијата), но со термички третман на синтетизираниот LDH може да се влијае на подобрување на степенот на кристализација. За разлика од оваа метода, со првата метода на преципитација добиените преципитати се одликуваат со поголем степен на кристализација.

Генерално, методот на копреципитација е доста посакувана метода за синтеза на LDH, пред се поради: едноставност за реализација, не се користат испарливи прекурсори, ниту пак скапи прекурсори, а апаратурата е едноставна. Но, за жал LDH синтетизирани со оваа метода имаат релативно скромна кристализираност

и се појавуваат нечистотии. За разлика од оваа метода, уреа методата (која во многу начини е слична на методот на копреципитација) овозможува подобра контрола на големината на честичките и поголема кристализираност во однос на другите методи. [115,134].

Уреа методата за синтеза на LDH сè почесто се користи во последно време, а истата се базира на преципитација на метални раствори и на хидролиза на уреа.

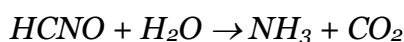
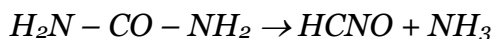
Значењето на уреата е последица на нејзината лесна достапност, ниската цена, прилично големата растворливост во водени раствори (84 мас.% на 20°C), нетоксичноста и сл. Таложето на уреата може да се подели во три одвоени фази:

а.) Разложување на уреата, при што се ослободува амонијак и јаглероден диоксид;

б.) Хидролиза и дисоцијација на јаглеродниот диоксид и формирање на карбонатни и хидроксилни јони;

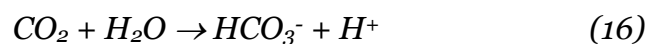
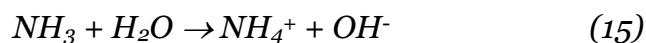
Реакција на металните катјони со еден или повеќе анјонски продукти од претходниот чекор.

Инаку разложувањето на уреата тече во два чекора:



Се смета дека првата реакција ја определува брзината на разложување на уреата во водени раствори.

Во вториот чекор амонијакот и јаглеродниот диоксид постепено хидролизираат и дисоцираат според:



Се гледа дека, како тече процесот, постепено се зголемува концентрацијата на карбонатните јони $[CO_3^{2-}]$, а кога ќе се достигне концентрацијата на презаситување, со нивно врзување за металните јони присутни во растворот доаѓа до формирање на првите цврсти честички. Процесот на формирање на честички во цврста фаза тече постепено под приближно исти услови се додека присутната уреа комплетно не се разложи. Се разбира дека од условите и типот

на присутните метални јони, во растворот наместо карбонати може да се таложат и бикарбонати или хидроксида (бидејќи и тие јони настануваат во процесот на декомпозирање на уреата) [135].

Со оваа метода може да се добие LDH со големи кристали, хомогена дистрибуција на честички и со висока степен на кристализација. Кај оваа метода карактеристичен недостаток е дека добиените слоеви двојни хидроксида најчесто содржат карбонатни анјони (кои континуирано се генерираат поради декомпозирањето на уреата) кои согласно нивниот голем афинитет на вградување, многу тешко се отстрануваат од меѓуслојниот простор. Затоа, со оваа метода не може да се добијат LDH со широк спектар на примена [115]. Constantino и соработниците [136] вовеле метод на третман после синтеза каде карбонатните јони се заменети со Cl^- јони, а ова го постигнале со третирање на добиената LDH на температура од 150°C со HCl гас.

Хидротермалниот метод за синтеза на LDH користи суспензии на оксиди/или хидроксида на M^{2+} и M^{3+} катјони. Кон овие суспензии се додава раствор од киселина или сол. Реакцијата се одвива под висок притисок и температура. Голема предност на оваа метода, во споредба на останатите, е што се избегнуваат непосакуваните гасови кои настануваат при процесот на синтеза, а кои може да бидат штетни за животната средина, како NO_3^- , Cl^- , OH^- и др. [137]. Оваа метода најчесто се користи кога копреципитацијата или некоја друга метода не може да се оствари за да се добие посакуваната LDH, а особено во ситуации кога е потребно органски анјони со низок афинитет да интеркалират т.е. да се вметнат во LDH слојот [138]. Ogawa и Asi [139] ја користеле оваа метода за интеркалација на посакувани органски анјони, во отсуство на друг анјони, во LDH слојот со користење на магнезиум и алуминиум хидроксида како прекурсори.

Сол-гел методата за синтеза се користи за добивање на слоеви хидроксида кои генерално имаат помала димензија на кристали, поголема специфична површина, а главна одлика на оваа метода во однос на останатите е дека се добиваат материјали со висока чистота. Како прекурсори се користат метални алкоксида или органометали, а самиот сол-гел процес се одвива во фази:

1. Парцијална хидролиза на металниот алкоксид до формирање на реактивни мономери;
2. Поликондензација на овие мономери до формирање на колоидни олигомери (формирање на гел);
3. Адициона хидролиза до полимеризација и вмрежување, што води до создавање на 3D матрица и формирање на гел.

Smalenkaite и соработниците [140] синтетизирале Mg-Al LDH со користење на прекурсорите $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ со моларен однос 3:1. Металните нитрати биле растворени во 50 ml дестилирана вода, а потоа 0.2M лимунска киселина била додадена и мешавината била мешана 1 час на температура од 80°C. Кон така добиената мешавина, се додавале 2 ml етилен гликол и се пристапило кон понатамошно мешање на температура од 150°C се до целосно испарување на растворувачот. Добиениот гел е сушен на температура од 105°C за време од 24 h. Мешани метални оксиди се добиени по калцинација на температура од 650°C за време од 4h. Предностите на предложената сол-гел метода во однос на останатите методи е во нејзината едноставност, висока хомогеност на крајните прашкасти материјали, ефективност и ниската цена.

4.4.2 Индиректни методи

LDH синтетизиран со една од директните методи претставува прекурсор за синтеза кај индиректните методи. Високата подвижност кои ја имаат некои анјони кога ќе се сместат во меѓуслојниот простор овозможуваат добивање на нов материјал со реакции на супституција. Оваа замена може да се реализира на неколку начина и ја вклучува способноста на анјоните да ја стабилизираат слоестата структурата. Во литературата [128] е опишува редот на некои анјони во LDH слоевите кои имаат стабилизациона способност:

- Моновалентни анјони: $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$

Бивалентни анјони: $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$

Методот на јонска размена во раствор се реализира на тој начин што LDH прекурсорот, кој најчесто содржи меѓуслојни Cl^- или NO_3^- анјони, се додава во концентриран раствор кој ги содржи бараните анјони. Со овој метод постои висока ефикасност на размена. Имено, анјоните кои се заменуваат би требало

да имаат најголема способност за стабилизирање на слојот и/или да бидат во повисок однос од анјоните во LDH прекурсорот т.е. Cl^- или NO_3^- анјони [141].

Регенерација како метод на индиректна синтеза се базира на ефектот на помнење на некои LDH. Слоестите двојни хидроксида со карбонатни анјони најчесто се користат како прекурсор поради нивното однесување во тек на кристализацијата. Калцинацијата мора да се одвива на соодветна температура за да делумно ги разруши хидроксидите од слоевите и да ги преведе меѓумолекуларните анјони во испарливи компоненти, а при тоа формирајќи двојни оксихидроксида. По калцинацијата, се додава раствор кој ги содржи бараните анјони, доаѓа до регенерирање на LDH и интеркалирање на нови анјони. Генерално, за време на процесот на регенерација, доаѓа до зголемување на рН, и мора да се корегира за да се избегне формирањето на хидроксида кои ќе го завземат меѓуслојниот простор [142].

Термичка активација

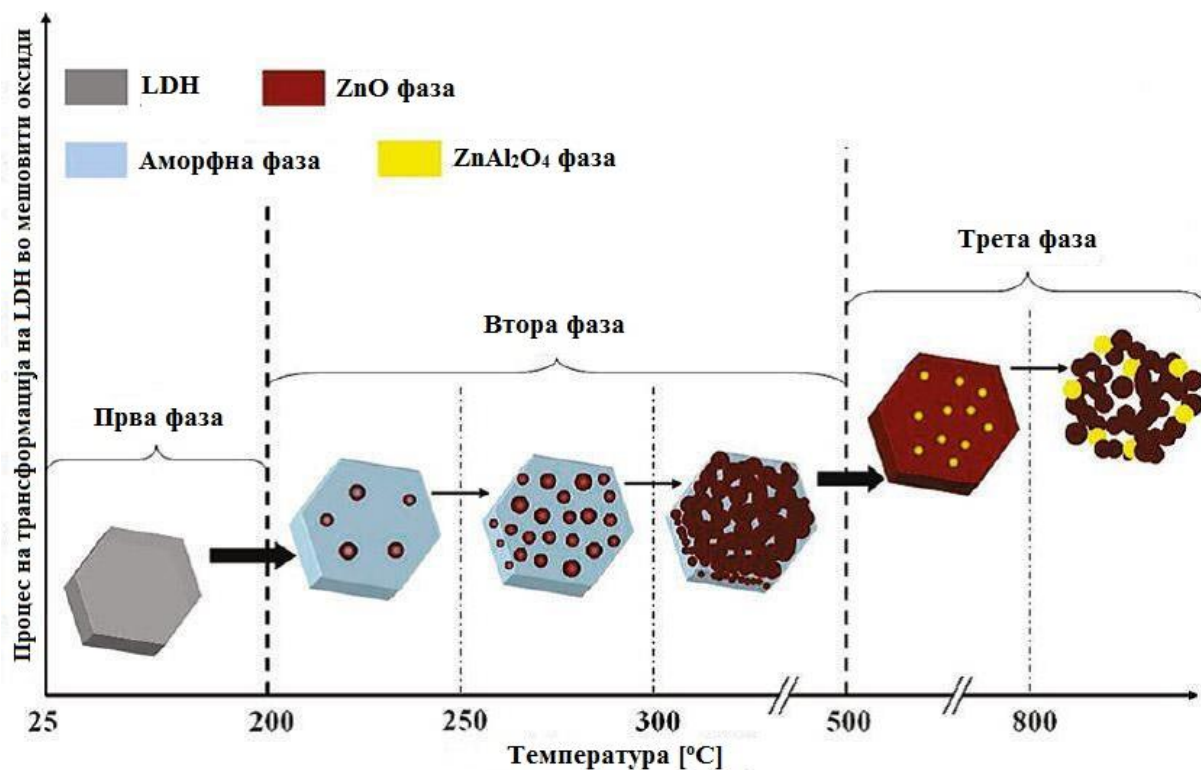
Формирање на мешовити оксиди со одредени карактеристики од слоеси двојни хидроксида се постигнува со термички третман при што доаѓа до разградување на хидроксидите, а воедно и до разрушување на слоеста структура.

Термичките методи со кои се опишува однесувањето на материјалите при термички третман се TG/DTA методите, додека со помош на рендгеноструктурната метода XRD, со која се врши идентификација на кристалните материјали, може да се даде детален опис за промените кои настануваат при термичка активација на слоестите хидроксида.

Кај карактеристичните TG/DTA криви кои се однесуваат за сите слоестите двојни хидроксида може да се забележи присуство на два еднотермни пикови (DTA крива) проследени со губиток на маса (TG крива), а кои се резултат на дехидратација и дехидроксилација. Првиот ендо пик се однесува на издвојувањето на меѓуслојната вода (дехидратација) и формирање на интермедијален дехидриран производ кој сеуште ја задржува слоестата структура, но со намалено меѓурамнинско растојание, d_0 . Вториот ендо пик е резултат на издвојувањето на хидроксилните групи и анјони од меѓуслојниот простор (дехидроксилација) при што доаѓа до целосно разградување на слоестата структура и тривалентните катјони поминуваат во тетраедарска

координација. По распаѓањето на слоестата структура доаѓа до формирање на тродимензионална структура на различни оксиди со правилна густо пакувана решетка која содржи неуредно распоредени тетраедарски координирани тровалентни јони, додека двовалентните јони ја задржуваат својата октаедарска координација. Со распаѓањето на слоестата структура евидентно е присуство на широк ендотермен пик (DTA крива) за кој не се регистрира губиток на маса (TG крива), а се наоѓа во температурен интервал од 600-800°C. Овој пик се објаснува како формирање на стехиометриски спинели и слободни оксиди на двовалентни јони [143,144].

На Слика 9 се илустрирани карактеристичните механизми на трансформација кои настануваат во тек на термички третман на слоестите хидроксици (ZnAl-LDH) при премин во мешовити оксиди ($\text{ZnO/ZnAl}_2\text{O}_4$).



Слика 9. Механизми на трансформација на ZnAl-LDH во $\text{ZnO/ZnAl}_2\text{O}_4$ мешовити оксиди [145].

Евидентно е дека предложениот механизам се состои од три фази на трансформација кои настануваат во три различни температурни интервали. Првата фаза се одвива во температурен интервал од собна температура до ~180°C, каде доаѓа до дехидроксилација на хидроксидите, но се задржува нивната слоеста структура. Втората фаза се одвива во температурен интервал од

~180°C до ~500°C, за кој е карактеристично распаѓање на слоестата LDH структура и формирање на нуклеуси од ZnO на пониска температура, а истите се хомогено диспергирани во аморфната оксидна матрица. При зголемување на температурата доаѓа до раст на ZnO нуклеусите и формирање на структура со посакувана ориентација. На повисоки температури доаѓа до целосно исчезнување на аморфната фаза, а значително се зголемува кристализацијата на ZnO. На почетокот од третата фаза (500°C) доаѓа до формирање на ZnAl₂O₄ нано-честички кои се диспергираат во ZnO фазата. Со зголемувањето на ZnAl₂O₄ и ZnO честичките, како и нивното синтерување на повисоки температури (800°C), доаѓа до формирање на сферични честички од ZnO/ZnAl₂O₄ со големина од околу 20nm [145].

4.5 Примена на слоестите двојни хидроксида

Слоестите двојни хидроксида имаат единствени карактеристики како што се ниската цена, нетоксичноста, високата специфична површина, дво-димензионалната структура, можност за замена на меѓуслојни анјони, позитивен површински набој и др.[146]. Нивните уникатни можности за примена потекнуваат од високо порозна структура, високиот капацитет на анјонска измена и водоотпорна структура. Поради тоа, широко е полето на примена на слоестите двојни хидроксида како катализатори [147], горивни келии [148], за пренос на лекови [149], адсорпција [150], аналитичка екстракција [151], сензори за одредување на полутанти во животната средина [132].

Во 2005 год., за прв пат се пласирала идејата за примена на слоести двојни хидроксида и нивни мешовити оксиди во полето на фотокатализа со цел да се отстранат токсични соединенија. Истражувањата се однесувале на испитување на фотокаталитичката активност на ZnAl-LDH и неговите мешовити оксиди при разградување на феноли под дејство на УВ зрачење [152].

Слоестите хидроксида (MgZnAl-LDH, ZnAl-LDH), како и нивните мешовити оксиди се во фокусот на истражувањата поврзани со фотокаталитичките реакции за разградување на азо бои (метиленско сино и метил оранж), под дејство на UV светлина. Со тек на времето, овие материјали нашле примена во истражувањата на фотокаталитичката активност под дејство на сончева светлина (зрачење од видливиот дел на спектарот). Во 2007 год., се објавени

првите истражувања кои се однесуваат на следење на фотокаталитичката активност на ZnAl-LDH со инкорпориран бакар-цијанид преку разградувањето на метиленско сино под дејство на сончеви зраци [153]. Покасно, потврдени се истражувањата кои се однесуваат на фотокаталитичката активност на слестите хидроксиди и нивните мешовити оксиди (ZnTi-LDH, ZnCr-LDH, ZnCe-LDH, ZnTiAl-LDH, NiTiAl-LDH и др.) при различни извори на зрачење (UV, VIS и сончеви зраци) [153]. Покрај повеќето различни видови на хидроталцити, Zn/Al LDH е се почесто синтетизиран во последните неколку години поради неговата поволна текстура, киселинско-базни и редокс карактеристики. Овие карактеристики може успешно да се контролираат во текот на синтезата, бидејќи параметрите како рН вредноста, моларниот сооднос на Zn^{2+}/Al^{3+} јоните, како и температурата на калцинација значително влијаат на карактеристиките на синтетизираните правови (големината на честици, специфичната површина, фотокаталитичката активност и др.) [154, 155].

При темички третман (калцинација) на слоестите хидроксиди доаѓа до формирање на мешовити оксиди кои поседуваат широка забранета зона и може да бидат активни во широк спектар на зрачење. Така на пример, со калцинација на ZnAl-LDH доаѓа до формирање на ZnO (забранета енергетска зона од $\sim 3,2$ eV) и спинел $ZnAl_2O_4$ (забранета енергетска зона од $\sim 3,8$ eV), што овозможува добивање на материјал кој поседува добра фотокаталитичка активност. Имено, ZnO е n тип полупроводник, со хексагонална структура и широка забранета енергетска зона. Предноста на ZnO во однос на TiO_2 при фотокаталитички испитувања е во тоа што ZnO апсорбира поголем дел од сончевиот спектар во однос на TiO_2 , што му овозможува подобра примена при сончево зрачење [156]. Фотокаталитичката активност на TiO_2 се иницира со UV зрачење, кое во природни услови е лимитирано, но за да се зголеми фотокаталитичката ефикасност во поширок дел од спектарот, се воведува LDH како носач на TiO_2 .

5. ЦЕЛ НА ДОКТОРСКАТА ДИСЕРТАЦИЈА

Во последно време загадувањето на воздухот претставува глобален проблем при заштитата на животната средина во урбаните места на живеење. При тоа покрај штетното влијание врз здравјето на луѓето, дејството на бројните неоргански и органски загадувачи во урбаните средини доведува и до сериозни и постојани оштетувања на градежните материјали (стакло, керамика, цемент и др.). Со оглед дека процесите на споменатите надворешни влијанија започнуваат на површината на градежните материјали, еден од начините за намалување на овој негативен феномен е примената на фотокаталитички материјали со функција на самочистење.

Согласно тоа и целта во оваа докторска дисертација беше проектирање на фотокаталитички превлеки, на база на комерцијален титаниум диоксид (TiO_2) како носител на активната компонента и соодветни носачи (LDH- слоести двојни хидроксида и природни глини), кои би се одликувале со соодветна фотокаталитичка активност и селективност, би биле стабилни во реални услови на надворешно влијание, нетоксични за животната средина, активни во широк спектар на UV/VIS зрачење и економични за нивно масовно производство. За оваа цел беше синтетизирана анјонска глина (LDH – двоен слоест хидроксид) на база на ZnAl , додека природните глини (илитска и каолинитска) имаа улога на носачи на активната компонента (TiO_2), а беа употребени без дополнителен нивен предтретман. Изборот на LDH како носач на активната компонента (TiO_2) беше пред се поради можноста за варирање на параметрите во текот на синтезата со цел да се проектираат негови крајни карактеристики. Цинкот како градивен метал на LDH е избран согласно неговите фотокаталитички и антимикробни својства, со намера истиот дополнително да го зголеми фотокаталитичкото и антимикробното дејство на крајниот производ. Природните глини како носачи на активна компонента (TiO_2) беа избрани пред сè од економски аспект и со цел истите да овозможат подобра компатибилност со супстратот на кој би се нанела превлеката.

Во оваа докторска дисертација целта беше да се синтетизираат превлеки кои ќе имаат фотокаталитички и самочистечки својства, а истите да бидат нанесени на минерални супартати. За таа цел истражувањето беше фокусирано на 4 система каде TiO_2 (3 и 10 мас.%) беше импрегниран на различни носачи

(синтетизиран двоен слоест хидроксид на база на ZnAl, и три различни видови на глина). Добиените композитни правови по импрегнација со TiO₂ беа карактеризирани од различни аспекти: гранулометриски состав, минеролошки состав, фотокаталитичка активност, морфологија на честички. Композитните правови кои покажуваа најголема фотокаталитичка активност, а која беше во директна корелација со начинот на импрегнација, големината на честичките и нивната кристалинност, беа понатаму користени за формирање на превлеки. Превлеките беа нанесувани на минерални супстрати (со разлина порозност) и потоа испитувани од аспект на фотокаталитичка активност, самочистење, како и нивна трајност.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

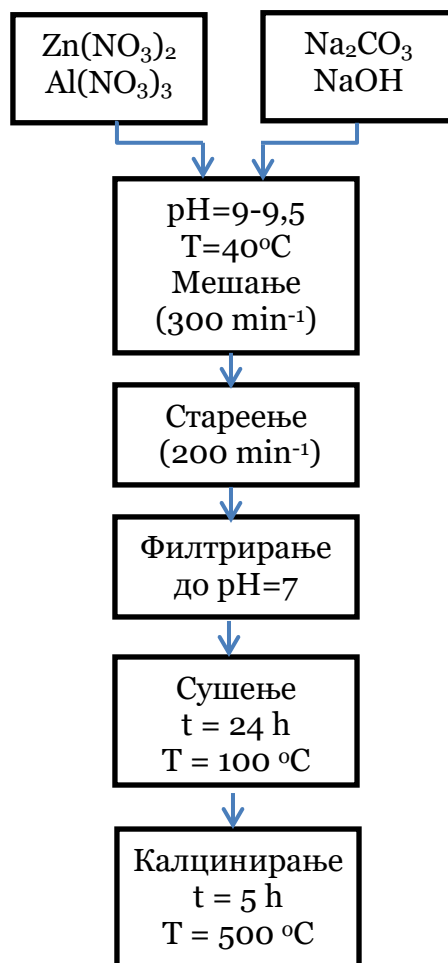
6.1. Синтеза на слоести двојни хидроксида (LDH)

Анјонските глини, познати како слоести двојни хидроксида (Layered double hydroxides - LDH) беа синтетизирани во лабораториски услови користејќи метод на копреципитација [115].

Во рамки на докторската дисертација се синтетизираа два вида на анјонски глини:

1. Анјонски глини – слоести двојни хидроксида на база на MgAlFe и
2. Анјонски глини – слоести двојни хидроксида на база на ZnAl.

Синтезата на слоести двојните хидроксида (LDH) се одвиваше согласно шемата прикажана на Слика 10, а објаснета преку примерот за синтеза на анјонски глини на база на ZnAl.



Слика. 10. Шема за добивање на ZnAl LDH

Нитратните соли $Zn(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ беа користени како почетни прекурсори за синтеза на слоести двојни хидроксида на база на $ZnAl$, додека Na_2CO_3 и $NaOH$ беа користени за формирање на базен раствор чија улога беше да ја одржува константна вредноста на рН од 9.0 до 9.5 при $T=40^\circ C$. Реакциониот раствор на почетните нитратни соли $Zn(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ на градивните метали беше подготвен со однапред зададен однос на металните јони, при што вкупната количина на метали $n(Zn) + n(Al) = 1 \text{ mol}$. Концентрацијата на градивните метали беше избрана така да уделот на тровалентниот метал биде во рамките на оптималниот опсег за синтеза на еднофазни LDH и истиот изнесува $x(Al) = 0.3$. Исто така, базниот раствор беше подготвен по претходно зададен моларен однос кој обезбедува синтеза на еднофазни LDH, т.е. $n(Na_2CO_3) = 0,67 \text{ mol}$ и $n(NaOH) = 2,25 \text{ mol}$.

Синтезата се одвиваше во шаржен реактор, Слика 11, каде беше додаван растворот од нитратни соли при константен проток од $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, додека симултано, но со променлив проток се додаваше и базниот раствор. Смесата беше интензивно хомогенизирана користејќи мешалка со брзина од $300 \text{ vrt} \cdot \text{min}^{-1}$. Синтезата траеше сè додека целата количина од нитратниот раствор на градивните метали нè истече во реакционата смеса, а потоа следеше процес на „старење“. Старењето на крајната суспензија траеше 24h при непрекинато мешање со брзина од $200 \text{ vrt} \cdot \text{min}^{-1}$. Процесот на синтеза на слоестите двојни хидроксида (LDH) по методот на копреципитацијата и старењето на добиената суспензија се одвиваше при константна температура од $40^\circ C$.

Добиената смеса по старењето беше филтрирана со помош на одделителна Бихнерова инка приклучена на вакуум пумпа. Добиениот талог беше промиван со деминерализирана вода сè до постигнување на неутрална вредност $pH=7$. Вака добиениот талог беше сушен 24h во воздушна атмосфера на температура од $100^\circ C$. Потоа исушените слоести хидроксида беа термички третираны (калцинирани) на температура од $500^\circ C$, за време од 5h. Со термичката обработка од слоестите хидроксида беа добиени мешовити оксиди, кои беа деагломерирани со користење на ахатен аван. Вака добиените прашкасти системи беа подготвени за следната постапка т.е. импрегнација со нано TiO_2 .



Слика 11. Апаратура за синтеза на слоестите двојни хидроксиди (LDH)

6.2. Глини како носачи на нано TiO_2

Во оваа докторска теза беа користени три вида на глини чие потекло е од различни природни лежишта.

Глина 1: Илитска глина од околината на Бач, Република Србија

Глина 2. Комерцијална каолинска глина со потекло од Полска

Глина 3. Илитско глина од источниот дел на Република Македонија

Користените глини беа карактеризирани од аспект на хемиски и минеролошки состав, а одреден беше и гранулометрискиот состав на истите.

6.3. Нано TiO_2 –носител на активна фотокаталитичка компонента

Како носител на активната компонента за фотокатализа на добиените превлеки беше користен комерцијален титаниум (IV) оксид - TiO_2 во вид на суспензија од компанијата Degussa, Германија. Суспензија се одликуваше со следните карактеристики:

- состав: 80 мас.% анатас и 20 мас.% рутил;
- големина на честички: $< 100 \text{ nm}$;
- содржина на сува материја: $30 \pm 1,0 \text{ мас.}\%$;
- $\text{pH} = 7$;
- густина (20°C): $1,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

6.4. Импрегнација на нано TiO_2

Следен чекор во процесот на добивање на фотокаталитички активни правови на база на синтетизирани слоести двојни хидроксида (LDH) и природни глини претставуваше процесот на нивна импрегнација со нано TiO_2 .

Импрегнацијата беше реализирана во базна средина на два начина, и тоа:

- преку влажна импрегнација со вакуумско испарување,
- преку влажна импрегнација со механичка активација.

- Влажна импрегнација во вакуум испарувач

Постапката за импрегнација со вакуум испарување беше користена кај синтетизираните LDH системи. LDH системите беа импрегнирани со нано TiO_2 во количина од 3 и 10 мас. %.

Процесот на импрегнација се одвиваше во базна средина при што се користеше раствор од Na_2CO_3 и NaOH за еден примерок, а потоа растворот беше заменет со NH_4CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за останатите примероци. Замената на Na_2CO_3 и NaOH со NH_4CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ беше направена со цел да се избегне присуството на Na^+ јоните, кои може да предизвикаат дополнителни компликации при нанесување на супстратот, т.е. да доведат до иссолување и формирање на минералот етринит (во колку е подлогата на база на цемент), како и до интензивирање на процесите на корозија [157].

Процесот на влажна импрегнација се одвиваше во ротационен вакуум испарувач (*DEVAROT*, Слика. 12.) Времето на траење на импрегнацијата беше околу 30min, при константна температурата од 55°C . По завршената импрегнација примероците во стаклениот балон беа сушени 24h на температура од 100°C .



Слика 12. Апаратура за влажна импрегнација - ротационен вакуум испарувач

- Импрегнација со механичка активација

Механичката активација беше користена како метода за импрегнација на нано TiO_2 на синтетизираните двојни слоести хидроксида (LDH) и трите природни глини.

Импрегнацијата на нано TiO_2 во количина од 3 и 10 мас.% на LDH и природни глини беше реализирана во базна средина каде Na_2CO_3 и NaOH беа користени за одржување на $\text{pH} = 9$.

За оваа цел се користеа два вида на мелници: планетарна и атритор.

Импрегнирањето на нано TiO_2 во горенаведените носачи со користење на планетарна мелница се одвиваше при следните услови:

- однос на топки : материјал = 5 : 1;
- број на вртежи: 200 min^{-1} ;
- време: 180 min.

Условите за импрегнација во атритор беа следни:

- однос на кугли : материјал = 5 : 1;
- број на вртежи : 1500 min^{-1} ;
- време: 90 min.

По завршената импрегнација примероците беа сушени 24h на температура од 100°C .

6.5. Кодирање на добиените системи

Во Табелата 2 прикажани се кодирањата на системите кои беа предмет на истражување во оваа докторска дисертација. Кодирањето е извршено во зависност од видот на носачот, содржината на TiO_2 и начинот на импрегнација.

Табела. 2. Кодирање на системите во зависност од видот на носачот, содржината на TiO_2 и начинот на импрегнација.

Систем	Носач	TiO_2 , мас. %	Начин на импрегнација	Код
Систем 1	ZnAl-LDH Синтетизирана анјонска глина (слоест двоен хидроксид)	3	Вакуум испарување и механичка активација со планетарна мелница, 180 min	A1
		10		A2
		3	Механичка активација со атритор, 90min	B1
		10		B2
Систем 2	Глина 1	3	Механичка активација со планетарна мелница, 180 min	C1
		10		C2
		3	Механичка активација со атритор, 90 min	D1
		10		D2
Систем 3	Глина 2	0	Механичка активација со планетарна мелница, 180 min	E0P
		3		E1P
		10		E2P
		0	Механичка активација со атритор, 90 min	E0A
		3		E1A
		10		E2A
Систем 4	Глина 3	0	Механичка активација со планетарна мелница, 180 min	G0
		3		G1P
		10		G2P
		0	Механичка активација со атритор, 90 min	H0
		3		H1A
		10		H2A

6.6. Формирање на превлеки од композитни правови

Добиените композитни правови на база на ZnAl LDH/TiO₂ и глина/TiO₂ беа користени за добивање на суспензија која беше нанесена како заштитна превлека на минерални супстрати. Суспензијата беше формирана со користење на 0.1 и 0.5 g од добиените композитни правови кои беа растворени во деминерализирана вода (100 ml), а како дисперзионен агенс беше користен диамониум-хидроген-цитрат. Суспензијата потоа беше хомогенизирана со мешалка со брзина од 300 min⁻¹ за време од 1h. Ултразвучно купатило (30 min) беше користено за разбивање на постоечките агломерати.

6.7. Нанесување на превлеките на минерални супстрати

Спреј техника беше користена за нанесување на суспензијата на површината од минералните супстрати. Нанесувањето се одвиваше под следните услови: притисок 6.5 МРа, растојание од спреј уредот до минералниот супстрат 90 cm, агол под кој се одвиваше постапката на спреј нанесување 45°, дијаметар на спреј усникот 1.3 mm. По нанесување на превлеките на минералните супстрати истите беа сушени на собна температура за време од 24h.

6.8. Користени супстрати за нанесување на добиените превлеки

Три вида на минерални супстрати беа користени како медиуми на кои се нанесоа суспензиите формирани од синтетизираните композитни правови.

Првиот минерален супстрат, е назначен како **порозен систем** (коефициент на капиларна апсорпција на вода $A=0.73 \text{ kg m}^{-2}\text{min}^{-0.5}$), кој всушност претставуваше покривна керамида (*clay roofing tile* - CRT) која беше добиена во индустриски услови по метод на екструзија.

Вториот минерален супстрат, беше добиен во лабораториски услови со пресување при $P=73\text{MPa}$ и користење на 60мас.% глина и 40мас.% летачка пепел која потекнува од термоелектраната РЕК Битола, Република Македонија. Користената летачка пепел во глинената матрица влијае на зголемување на порозноста на минералниот супстрат [158] и затоа овој супстрат се назначува

како **високо порозен систем** (коефициент на капиларна апсорпција на вода $A=8.22 \text{ kg m}^{-2}\text{min}^{-0.5}$), а е кодиран како CFA (*clay-fly ash*).

Третиот минерален супстрат, беше прозорско стакло (*window glass – WG*) кое беше користено како претставник за **непорозен материјал** (коефициент на капиларна апсорпција на вода $A=1.04 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}\text{min}^{-0.5}$).

При тоа супстратите кои беа користени се кодирани на следниот начин:

- Супстрати без превлека, кои се сметаат како референтни, го добиваат суфиксот R (референтен) т.е. (CRT-R, CFA-R, WG-R);
- Супстрати со превлека, го добиваат суфиксот зависно од видот на користениот прашкаст систем од кој е формирана суспензијата т.е. (CRT-E2, CRT-F2, CAF-E2, CAF-F2, WG-E2, WG-F2, CRT-H2, CFA-H2, WG-H2).

6.9. Користени хемикалии во процесот на формирање на превлеки

Во Табелата 3 дадени се користените хемикалии во процесот на формирање на превлеките.

Табела 3. Користени хемикалии во процесот на формирање на превлеки

Zn(NO ₃) ₂ ; Al(NO ₃) ₂	Прекурсори за добивање на двојни слоести силикати на база на Zn и Al
NaCO ₃ ; NaOH; NH ₄ CO ₃ ; Ca(OH) ₂	За регулирање на средината при синтеза на двојни слоести силикати на база на Zn и Al
Суспензија Degussa	Комерцијална суспензија, носител на активен TiO ₂
Родамин Б, RhB	Индикатор
Натриум пирофосфат	Дисперзант
Диамониум хидроген цитрат	Дисперзант
Деминерализирана вода	Растворувач

6.10. Користени техники за карактеризација на прашкастите системи и синтетизираните превлеки

Ласерска гранулометрија – беше користена за одредување на гранулометрискиот состав т.е. дистрибуцијата на големината на честичките на испитуваните прашкасти системи. За оваа цел беше користен инструментот *Malvern Instruments, zeta-nanoseries, NanoZS*. Мерењето се одвиваше под следните услови: индекс на прекршување за испитуваните суспензии $n=1.55$, апсорпција на светлина $a=0.3$ и $pH=9$. Дополнително за некои од примероците беше користен *Malvern Mastersizer 2000* инструмент со цел попрецизно да биде одредена микрометарската дистрибуција на честичките во опсег од 0.02 до 2000 μm . При овие мерења примероците беа диспергирани во дејонизирана вода со мешање и додаток на натриум пирофосфат како дисперзант, како и третман во ултразвучна бања сè до постигнување на стабилна дисперзна суспензија. Овие испитувања беа реализирани во лабораторијата за материјали и културно наследство на Технолошкиот факултет во Нови Сад, Србија.

Рентгеноструктурна анализа (XRD) – беше користена за одредување на минеролошкиот состав на глините и синтетизираните композитни прашкасти системи. При тоа беше користен дифрактометар *Philips PW 1710*, а испитувањето беше направено под следните услови: монохроматско $CuK\alpha$ зрачење со бранова должина $\lambda=0.15418$ nm, опсег на 2θ : $5-55^\circ$ и брзина на скенирање од $0.02^\circ/0.5s$. Овие испитувања беа направени во лабораторијата на Природно-математичкиот факултет во Нови Сад, Србија.

Скенирачка електронска микроскопија, SEM – беше користена за следење на морфологијата на честичките и микроструктурата на превлеките. Скенирачкиот електронски микроскоп (*JOEL, JSM-6460LV*) работеше под следните услови за анализа на примероците: напон од 20 kV и растојание WD од 10 nm. За квалитативна елементарна анализа на примероците беше користена енергетска спектроскопија (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) во склоп на уредот *JOEL, JSM-6460LV*. Овие испитувања исто така беа реализирани на Природно-математичкиот факултет во Нови Сад, Србија.

UV/VIS спектрофотометар – беше користен за мерење на фотокаталитичката активност на добиените композитни прашкасти системи и

превлеки при што се следеше апсорбансата, односно концентрацијата на даден индикаторски раствор. UV/VIS спектрофотометар тип *Thermo scientific-Evolution 600* беше користен за оваа цел. Овие анализи се направени во лабораторијата за материјали и културно наследство на Технолошки факултет во Нови Сад, Србија.

Контактен агол – беше одреден помеѓу соодветниот експериментален флуид (деминерализирана вода или глицерол) и површината на референтните супстрати како и обложените супстрати со превлека, мерен пред и после тестовите на трајност на превлеката. Мерењето беше извршено со користење на инструментот *Surface Energy Evaluation System, Advex Instruments*. При тоа, внимателно користејќи микро шприц, беа нанесувани капки со волумен од околу 5 μm од користениот флуид врз обложената површина. Сите мерења на иницијалниот контактен агол, т.е. контактниот агол мерен една секунда по нанесувањето на капката, на собна температура, беа направени на пет различни места на секој од анализираните примероци. Секоја капка нанесена на површината беше мерена пет пати. Овие испитувања беа реализирани во лабораторијата за материјали и културно наследство на Технолошкиот факултет во Нови Сад, Србија.

Рапавоста – беше одредена на референтните супстрати, како и на обложените супстрати со превлека, мерена пред и после постапката за испитување на трајноста на превлеката (тест со испирање со вода и тест за атхезија). Анализата на рапавоста се одредуваше врз основа на Ra параметарот кој претставува средната вредност на рапавоста добиена од линеарните мерења во должина од 4mm на примероците. За оваа цел беше користен инструмент *Surtronic 25, Taylor Hobson*. Добиените податоци беа дополнително обработени согласно ISO 4287 стандардот. Овие испитувања беа реализирани во лабораторијата за материјали и културно наследство на Технолошкиот факултет во Нови Сад, Србија.

Vickers-ова микро-тврдина – беше одредена на референтните и обложените супстрати, пред и после постапката за испитување на трајност на превлеките (испирање со вода и тест за атхезија). За таа цел беше користен *Microhardness tester model HVS 1000A, ZZV Precision Toll Supply*, користејќи оптоварување од

0.3 kg. Овие испитувања беа реализирани во лабораторијата за материјали и културно наследство на Технолошкиот факултет во Нови Сад, Србија.

Капиларна апсорпција на вода – беше одредена на референтните и обложените со превлека супстрати, а пресметувана согласно SRPS U.M8.300, 1985-EN [159] стандардот. При тоа испитуваните примероци (со површина од 60 cm²) најпрвин беа сушени до постигнување на константна маса, бочните страни беа затворени со силикон и вака припремените примероци беа поставени во сад со деминерализирана вода свртени надолу со страната обложена со превлека. Потоа беше мерена нивната маса (m_i) во точно одредени временски интервали (5 min). Количината на капиларно апсорбираната вода на единица површина Q_i (kg/m²) за време t_i (s) беше пресметана согласно равенката:

$$Q = \frac{(m_i - m_0)}{S} \quad (18)$$

каде S претставува површина на примерокот која е во контакт со водата.

Коефициентот на капиларна апсорпција на вода (A) беше одреден преку наклонот на линеарниот дел од кривата добиена преку графичко прикажување на зависноста на масата на апсорбирана вода за единица површина (Q_i) во однос на квадратниот корен од поминатото време ($t^{1/2}$).

Фотокаталитичка активност - на добиените микро/нано - композитни правови беше одредена спектрофотометриски со следење на фотокаталитичката деградација на Родамин Б (RhB), кој беше користен како модел-полутант во фотокаталитичките анализи. Фотокаталитичките тестови беа направени на ситнетизирани правови импрегнирани со TiO₂, на превлеките нанесени врз различни минерални супстрати, како и на минералните супстрати обложени со превлека по тестовите за оценување на нивната трајност (испирање со вода и тест на атхезија). За квантитативно мерење на фотокаталитичката активност се користеше спектрофотометриска метода за утврдување на деградацијата на индикаторскиот раствор на RhB кој се изложува на зрачење со одредена бранова должина. Беше набљудувана промената на концентрацијата, односно апсорбансата на RhB, во тек на одреден временски период, која е последица на разложувањето на молекулите на

индикаторскиот растовр. Индикаторскиот растовр на RhB со концентрација $10 \text{ ppm} \cdot \text{dm}^{-3}$ беше користен при овие мерења. При тоа најпрвин беа одредувани калибрационите прави врз основа на 5 различни концентрации од применетиот индикаторски растовр (0 вол.%, 25 вол.%, 50 вол.%, 75 вол.% и 100 вол.%) и истите беа користени за одредување на концентрацијата на индикаторскиот растовр во текот на мерењата при UV/VIS зрачење. UV/VIS зрачењето на примероците беше направено во комори специјализирани за таа намена, а снабдени со EVERSUN лампи кои зрачат во UV спектарот со интензитет од $0.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ и во VIS спектарот од $300 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Растојанието помеѓу UV/VIS лампите и примероците во комората за зрачење беше 30 cm. На Слика 13 е прикажана UV/VIS комората во која се направени фотокаталитичките испитувања.



Слика 13. UV/VIS комора во која се одвиваат фотокаталитичките реакции

Фотокаталитичката активност на композитните правите беше одредена на тој начин што 50 mg од правот беше додаден во 100 ml растовр на RhB со претходно напоменатата концентрација. Чашите со катализатор и растоворот на RhB беа поставени 30 min на магнетна мешалка во темна комора. Оваа постапка на пред-тест реакција е задолжителна затоа што со мешањето се воспоставува апсорпционо/десорпциона рамнотежа помеѓу растоворот на индикаторот и површината на катализаторот. Времетраењето на преапсорпција е испитувано пред самата фотокаталитичка анализа. При тоа е заклучено дека 30 min се

доволни за воспоставување на апсорпционо/ десорпциона рамнотежа. По воспоставувањето на рамнотежа беше пристапено кон испитување на фотокаталитичката ефикасност на отстранување на органската боја (индикаторот RhB) при зрачење на примероците со UV/VIS лампи, во комори специјализирани за таа намена, Слика 13. Во тек на дефинирани временски интервали на зрачење (30, 60, 90, 150, 180, 210 min и 24 h) се земани 2 ml аликвоти од растворот на индикаторот, на кој претходно е направена сепарација на фотокатализаторот од растворот со центрифугирање, со помош на кои е мерена преостанатата концентрација на боја користејќи UV/VIS спектрофотометар. За да се утврди стабилноста, т.е. незначителната фотокаталитичка деградација на RhB индикаторот при UV/VIS зрачење [160], при секое мерење на активноста на примероците испитуван е раствор на индикаторот без присуство на фотокатализатор, со иста концентрација и волумен. Покрај тоа, со цел да се елиминира потенцијалната дополнителна појава на апсорпција, направени се слепи проби, така што примероците се третирали под исти услови и исти временски интервали, но на темно. Сите реакции се одвиваа при нормален атмосферски притисок и на собна температура. Концентрацијата на растворот на RhB индикаторот беше одредувана спектрофотометриски (*EVOLUTION 600 spectrophotometer*) на бранова должина $\lambda=554\text{nm}$, која е карактеристична за овој индикатор. Фотокаталитичката активност беше проценета преку ефикасноста на деградација на RhB индикаторот и истата беше пресметана согласно следната формула:

$$A (\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (19)$$

каде:

C_0 – апсорбанса на RhB индикаторот од примероците со дефинирано време изложени на темно (референтни примероци);

C – апсорбанса на RhB индикаторот од примероци со дефинирано време изложени на UV/VIS зрачење.

При испитување на фотокаталитичката активност на превлеките, со цел да се овозможи директен контакт помеѓу активната површина на превлеката која е нанесена на даден супстрат и растворот на органската боја – индикатор RhB,

стаклени цевки ($d=3\text{cm}$; $h=6\text{cm}$) беа фиксирани со силикон на површината на секој примерок од супстратот, обложен со превлека и потоа примероците со вака фиксирани стаклени цевки, беа наполнети со 12ml раствор на RhB индикаторот.

Фотокаталитичката активност на превлеките беше проценета преку ефективноста на деградација на RhB индикаторскиот раствор, користејќи ја истата формула како и за прашкастите примероци. Имајќи в предвид дека порозитетот и рапавоста на супстратот се важни параметари кои би можеле да влијаат врз фотокаталитичката активност, беше направен тест на предапсорпција со раствор на RhB, сè со цел да се заситат примероците со тој раствор пред самиот фотокаталитички тест. Имено, постои можност за промена на бојата на RhB растворот во тек на испитувањето на фотокаталитичката активност дури и за примероците од супстрат врз кои не е нанесена фотокаталитички активна превлека. Ова се должи на појавата на апсорпција на RhB растворот од страна на супстратот. Затоа, примероците на супстратот беа потопени 24h во стаклен сад со раствор на RhB со иста концентрација ($10\text{ ppm} \cdot \text{dm}^{-3}$) и на тој начин беше направена предапсорпција на истите. За време на тестот на предапсорпција, растворот на RhB во фиксираните стаклени цевки и во стаклениот сад беше постојано заменуван со нов раствор сè додека супстратот не беше заситен и додека концентрацијата на бојата на индикаторот помеѓу две последователни мерења не беше во рамките на ограничување од 5%. После постапката на предапсорпција растворот на RhB беше заменет со нов, свежо приготвен раствор и беше пристапено кон постапка на фотокаталитичко тестирање. При тоа во претходно дефинирани временски интервали на UV/VIS зрачење и примероци држени на темно, беа земени аликвоти од 2ml раствор на индикаторот од фиксираните стаклени цевки и истите беа спектрофотометриски тестирани.

Испитување трајност на превлеките (тест на испирање со вода и тест на атхезија со самолеплива лента)

Покрај фотокаталитичката активност на превлеките, многу важна карактеристика претставува и отпорноста и трајноста од влијанието на надворешната средина. Трајноста може да се дефинира како својство на материјалите кое претставува способност да се спротистават на дејството на атмосферските влијанија, пред сè кон дождот. Во оваа докторска дисертација

трајноста на превлеките беше анализирана преку тест на испирање со вода и тест на атхезија со самолеплива лента.

Тест на испирање со вода- Испитувањето на трајноста на превлеките на испирање со вода беше направено во лабораториски услови каде беа симулирани реални временски услови на дожд. Имено, со вода од водоводна мрежа беше обезбеден константен проток ($0.04 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) на воден млаз до површината на обложените супстрати. Отворот на дизните низ кои поминуваше водениот млаз беше 0.90 mm . Водата паѓаше од висина од 50 cm врз обложените примероци кои беа поставени под агол од 45° . Така поставените примероци од супстрати обложени со фотокаталитички активна превлека, беа изложени на удар на млазот вода во времетраење од 30 min за секоја серија од 10 примероци. Потоа, се пристапи кон мерење на фотокаталитичката активност и контактниот агол, за време на 24h UV/VIS зрачење. Со споредување на вредностите на фотокаталитичка активност и контактниот агол на обложените превлеку, мерени пред и после тестот на испирање, се добиени резултати кои ја карактеризираат состојбата на обложената превлека, односно резултати врз основа на кои може да се заклучи до која мера дошло до испирање на испитуваните превлеку [161].

Тест на атхезија со самолепливи ленти во повеќето објавени публикации досега е определуван само по методата за непорозни површини (метали) [162], додека не постои стандардизирана постапка за тест на атхезија со самолеплива лента која би се користела за проценка на атхезијата на превлеку нанесени врз порозни површини од неорганско потекло. Во оваа докторска дисертација беше користена модифицирана метода за анализа на атхезијата на превлеките обложени врз порозни супстрати, а која е развиена во рамките на FP7 проектот HEROMAT на катедрата за инженерство на материјали, при Технолошкиот факултет во Нови Сад, Србија [104]. Согласно оваа метода на обложената површина со превлека беше залепена самолеплива лента (*Scotch Tape, 3M*) со дефинирани димензии ($18.5 \times 50 \text{ mm}$). Со цел рамномерно прилепување на самолепливата лента врз површината на превлеката, беше користена константна сила ($F=9.81\text{N}$). Едениот крај од лентата се остава слободен, незалепен за површината на превлеката, кој се користи за отстранување на истата. Отстранувањето на лентата се врши со

рамномерно повлекување на нејзиниот слободен крај под агол од 90° како би се обезбедила рамномерна сила при нејзиното отстранување. За поголема точност на анализата за трајност на превлеките, истата беше направена на пет примероци со превлека и без превлека. По направениот тест, беше мерена релативната загуба на маса ($\Delta m/A$); каде Δm претставува разлика помеѓу масата на лентата пред и после тестот, додека A ја претставува површината која е прекриена со лентата. Помалата загуба на маса ($\Delta m/A$) укажува на подобро прилепување, а со тоа и подобри атхезија на превлеката врз површината на супстратот, како и смалена брзина на отстранување на превлеката. После атхезивниот тест со самолепливи ленти исто така, е направено мерење на функционалните карактеристики на превлеката, како би се утврдило до која мера е отстранета истата од соодветниот супстрат.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

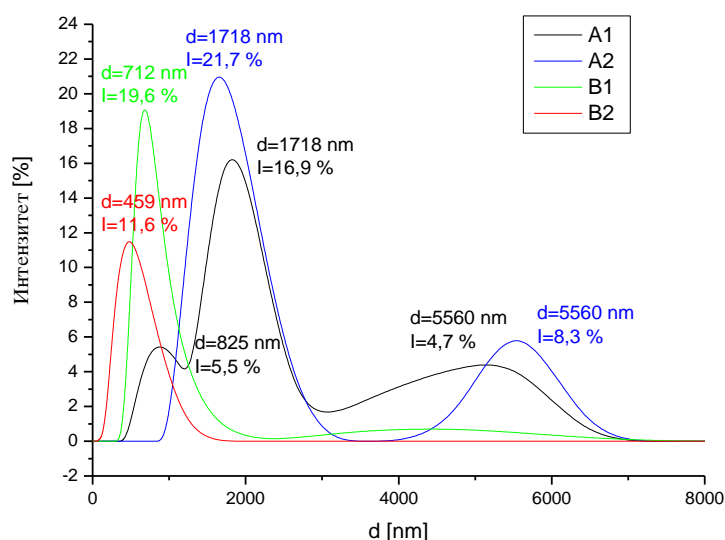
7. СИСТЕМ 1: КОМПОЗИТ ZnAl-LDH/TiO_2

Испитувањата на фотокаталитичката активност на синтетизираните слоести двојни силикати на база на MgAlFe , покажаа многу ниски вредности и затоа предмет на понатамошно истражување беа слоести двојни силикати на база на ZnAl .

7.1. Гранулометриски состав на систем 1 (ZnAl-LDH/TiO_2 композитни правови)

На Слика 14 е прикажана дистрибуцијата на големината на честичките на ZnAl-LDH/TiO_2 композитните правови:

- A1 и A2 импрегнирани со нано TiO_2 (3 и 10 мас.%) во вакуум испарувач и потоа механички активирани со користење на планетарна мелница во времетраење од 180 min;
- B1 и B2 импрегнирани со нано TiO_2 (3 и 10 мас.%) само со механичка активација со користење на атритор во времетраење од 90 min.



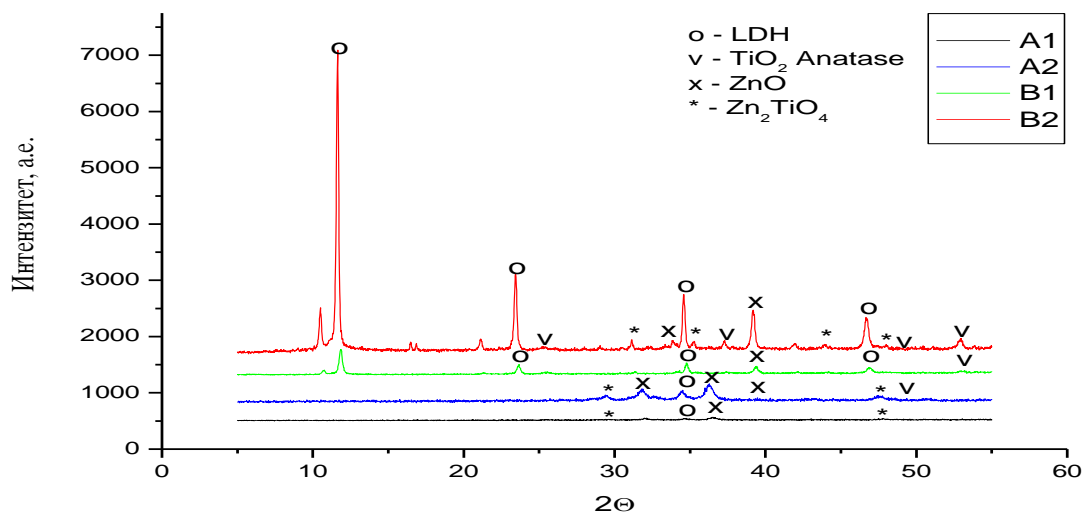
Слика 14. Дистрибуција на големината на честичките за ZnAl-LDH/TiO_2 композитните правови импрегнирани со вакуум испарувач и механички активирани со планетарна мелница (A1 – 3 мас.% TiO_2 , A2 – 10 мас.% TiO_2) и механички активирани со атритор (B1 – 3 мас.% TiO_2 , B2 – 10 мас.% TiO_2).

Дијаграмот прикажан на Слика 14 покажува дека правовите импрегнирани со вакуум испарувач и потоа механички активирани во планетарна мелница (A1 и A2), имаат значително поголема дистрибуција на големината на честичките

во споредба со правовите импрегнирани само со механичка активација со атритор (B1 и B2). Правот A2 има бимоделна дистрибуција на големината на честичките и најмногу содржи честички со дијаметар од 1.718 μm и 5.560 μm . Од друга страна за правот A1 е евидентна тримоделна дистрибуција на големина на честички, т.е. генерално тие се дистрибуирани во три интервали со максимален број на честички со дијаметар од: 825 nm, 1.718 μm и 5.560 μm . За разлика од правовите A1 и A2, кои поседуваат широк опсег на распределба на големина на честички, главно со микрометарски димензии, правовите B1 и B2 имаат пофина и мономоделна дистрибуција на големина на честички. Имено, правот B2 содржи честички со дијаметар од 10 до 1700 nm. Максимално застапени се честичките со дијаметар од 459 nm. B1 правот исто како што е случај и со B2 правот, има релативно мономоделна дистрибуција на големина на честички, но исто така е забележано присуство и на мала количина на честички со дијаметар во интервал помеѓу 3 и 6 μm . Овој систем содржи 19,6% честички со дијаметар од 712 nm.

7.2. Фазен состав на систем 1 (ZnAl-LDH/TiO₂ композитни правови)

На Слика 15 се прикажани добиените резултати за фазниот состав на добиените правови.



Слика 15. Рентгенограми на композитните правови A1, A2, B1 и B2

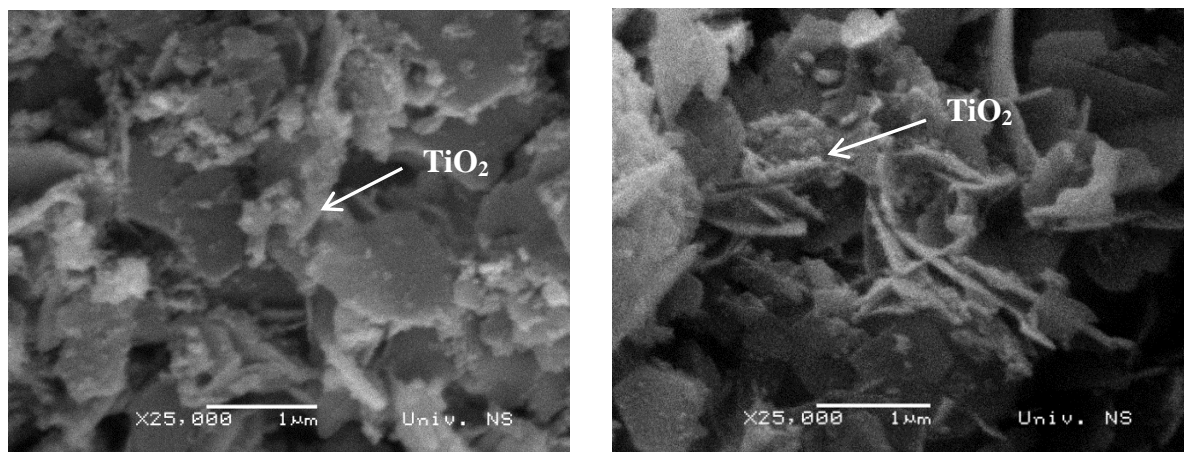
Генерално, во однос на постапката на импрегнација на TiO₂, може да се забележат разлики во интензитетот на идентификуваните пикови на XRD

дифрактограмите. Ова укажува на тоа дека постојат разлики во фазниот состав (застапеност и степен на кристализација) на анализираните правови. Имено, правовите импрегнирани само со механичка активација во атритор (В1 и В2) покажуваат значително поголема кристализација во споредба со правовите импрегнирани во вакуум испарувач пред истите да бидат механички активирани во планетарна мелница (А1 и А2). Од добиените рентгенограми на примероците, исто така, се покажува дека кристализацијата на примероците зависи не само од количината на импрегниран TiO_2 , но исто така и од самата постапка на импрегнација.

Што се однесува за примерокот В1 (3 мас.% TiO_2), може да се забележи дека LDH (JCPDS 38-0486) и ZnO (JCPDS 80-0075) се единствените доминантни фази кај овој примерок. Евидентно е дека импрегнираниот нано TiO_2 , во кристална форма на анатас (JCPDS 84-1286), е диспергиран во внатрешните слоеви на LDH. Исто така, интересен факт е тоа што LDH се јавува, главно, како доминантна фаза и покрај тоа што овој носач на фотокаталитички активната компонента нано TiO_2 беше калциниран пред самиот процес на импрегнација. Овој феномен укажува на тоа дека во овој примерок е постигнат мемориски ефект. Имено, постигнато е враќање од структурата на мешовитите оксиди во нивната првобитната структура на слоести хидроксиди, во текот на процесот на импрегнација [163]. За примерокот В2 (10 мас.% TiO_2) соодветните LDH пикови се одликуваат со поголем интензитет, што укажува на поголем мемориски ефект и враќање во почетната структура на слоестите хидроксиди, во споредба со В1 правот. Исто така, може да се заклучи дека зголемувањето на количината на импрегниран TiO_2 на 10 мас.% не го инхибира меморискиот ефект на калцинираниот активен носач. Напротив, има позитивен ефект врз кристализацијата и стабилноста на ZnO и Zn_2TiO_4 , што е особено важно за понатамошните реакции на фотокатализа [164]. Малата и слабо изразена кристализираност на TiO_2 , ZnO и Zn_2TiO_4 кај А1 и А2 правовите би можела да придонесе за нивна помала фотокаталитичка активност.

7.3. Морфологија на правците од систем 1 (ZnAl-LDH/TiO₂ композитни правци)

На Слика 16 прикажани се SEM снимките на ZnAl-LDH/TiO₂ мономоделните правци В1 и В2 во зависност од количината на импрегниран TiO₂. За двата типа на правци евидентна е типична LDH морфологија, каде се појавуваат агломерати во форма наречена „пустинска роза“ [164,106]. Сферичните TiO₂ честички најчесто се појавуваат како агломерати и тоа пред се на рабовите од LDH честичките кои се во форма на „пустинска роза“ [165].



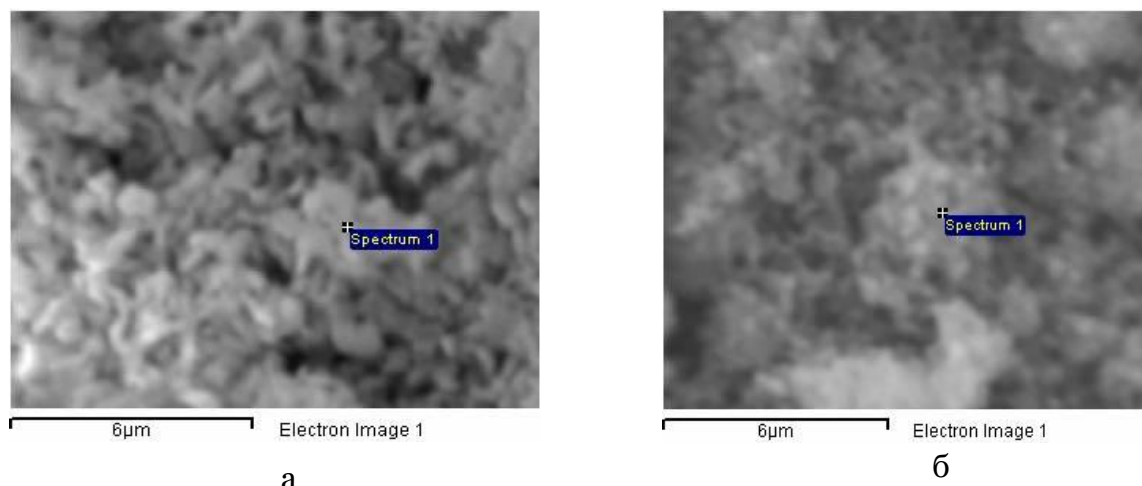
а.

б.

Слика 16. SEM микрографи на ZnAl-LDH/TiO₂ правци добиени само со механичка активација во атритор (а. В1- 3 мас.% TiO₂, б. В2- 10 мас.% TiO₂)

Морфологијата на овие прашоци воедно наведува дека цврстите рамни и мазни површини на LDH честичките, без пукнатини, не се погодна матрица за инкорпорирање на TiO₂ во неа [164,106]. Исто така, може да се забележи дека за нијанса поголемата застапеност на TiO₂ сферичните честички е во директна корелација со количината на TiO₂ претходно импрегниран во структурата на LDH носачот. За двата анализирани системи не е забележана значителна промена на површинската морфологија.

Присуството на TiO₂ честички на рабовите од LDH честичките беше дополнително потврдено со EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) анализа на композитните прашоци, Табела 4 и Слика 17.



Слика 17. SEM микрографији од локациите каде беше направена EDS анализа на композитните прашоци B1 (а) и B2 (б)

Табела 4. EDS анализа на композитните прашоци B1 и B2

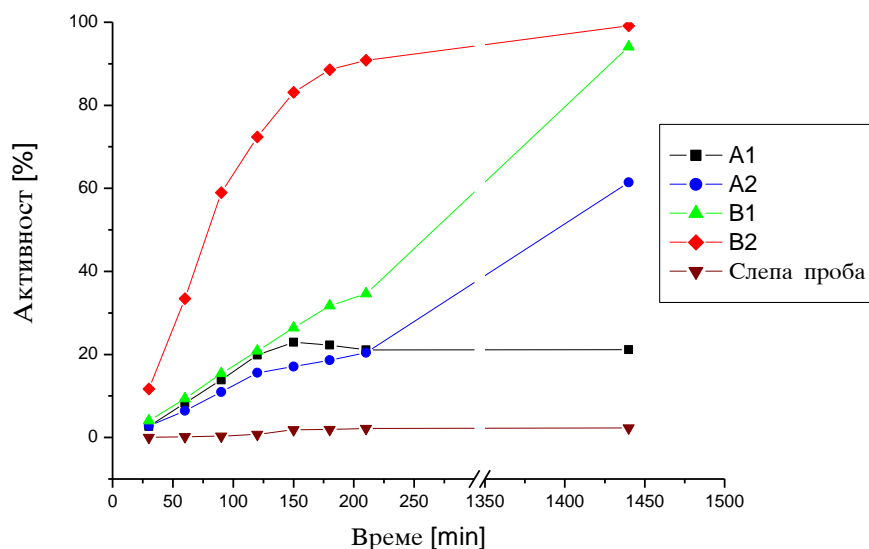
	C	O	Al	Ti	Zn	Вкупно
B1 спектрум 1	19.56	37.5	7.45	2.3	33.18	100
B2 спектрум 1	23.06	34.75	5.62	4.45	32.13	100

Резултатите од EDS анализите во точките 1 од двата примерока се дадени во Табела 4. Покрај присуството на Ti како носител на фотокаталитичкото дејство, исто така беше детектирано присуството на Zn и Al, кои во суштина се основните градивни метали на LDH носачот. Со овие EDS анализи практично беше потврдена успешната импрегнација на TiO₂ на LDH носачот.

7.4. Фотокаталитичка активност на систем 1 (ZnAl-LDH/TiO₂ композитни правови)

Резултатите од тестирањето на фотокаталитичката активност во период од 24h UV/VIS зрачење (за прашкастите системи A1, A2, B1 и B2, како и за споредбена „слепа проба“ на раствор од RhB) се прикажани на Слика 18.

Од Слика 18, може да се забележи дека RhB се разградува околу ~3% под влијание на UV/VIS зрачењето без присуство на катализатор (референтниот „слеп примерок“), што укажува на тоа дека реакцијата на фотолиза исто така придонесува до минимална деградација на бојата. Сепак, во колку се земе в предвид и овој ефект на саморазградување, фотокаталитичкото разградување на RhB беше значително зголемено во присуство на претходно споменатите синтетизирани фотокаталитички правови.



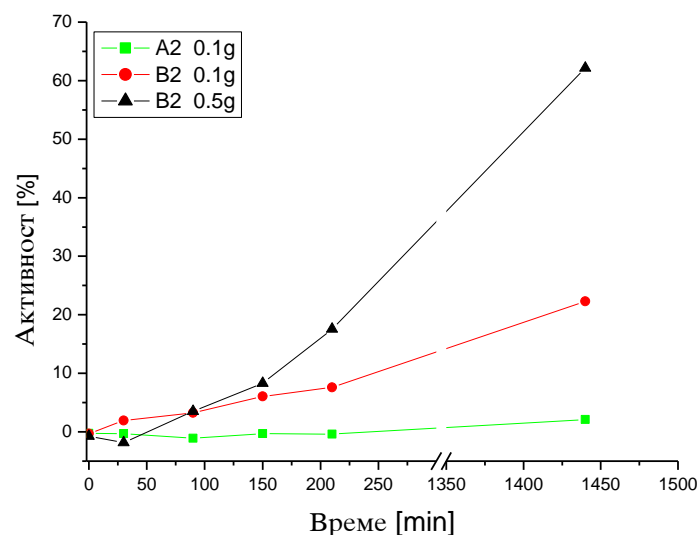
Слика 18. Фотокаталитичка активност на A1, A2, B1 и B2 правовите како и на „слепата проба“ од раствор на RhB.

Исто така, евидентно е дека по 210min (3.5h) UV/VIS зрачење, највисоката фотокаталитичка активност изнесува 90.87% за композитниот прав B2, додека за композитниот прав B1 таа изнесува само 32%. Композитните правови A1 и A2, по ова време на зрачење, поседуваат речиси исти вредности на фотокаталитичка активност, односно само околу 18%. Со зголемување на времето на UV/VIS зрачење до 1440 min. (24 h) се забележува дека композитните правови B2 и B1 ја достигнуваат речиси максималната вредност на фотокаталитичка активност. Фотокаталитичка активност за композитниот прав A2 исто така расте до 61.45%, но за разлика од останатите композитни прашоци нема промена на фотокаталитичката активност за A1 правот. Генерално, од резултатите прикажани на Слика 18 можеме да заклучиме дека правовите импрегнирани само со механичка активација со атритор (B1 и B2) и композитните прашоци импрегнирани со 10 мас. % TiO₂ (B2 и A2) покажуваат подобра фотокаталитичка активност. Покрај тоа повисоката фотокаталитичка активност на B1 и B2 прашоците би можела да се препише на нивната пофина дистрибуција во однос на големината на честичките, Слика 14, што би можело да понуди поголема површина за апсорпција на RhB, за разлика од A1 и A2 правовите. Исто така, поизразената кристализација на B1 и B2 прашоците овозможува поголемо разградување на RhB. Општо земено, начинот на импрегнација на TiO₂, со механичка активација со атритор или со вакумско

испарување пред механичката активација во планетарна мелница на прашоците, има круцијален импакт врз фотокаталитичката активност. Притоа, импрегнацијата со механичка активација со атритор се покажува како подобра за постигнување на подобра фотокаталитичка активност.

7.5. Фотокаталитичка активност на превлеките од систем 1

Врз основа на добиените резултати за фотокаталитичка активност, композитните прашоци B2 и A2, беа искористени за формирање на фотокаталитички суспензии, кои подоцна беа нанесувани со прскање врз површините на покривни керамида, користени како порозен супстрат. На Слика 19 се прикажани вредностите на фотокаталитичката активност на нанесените суспензии.



Слика 19. Фотокаталитичка активност на превлеки формирани со 0.1g A2 и B2 правови и 0.5g B2 прав

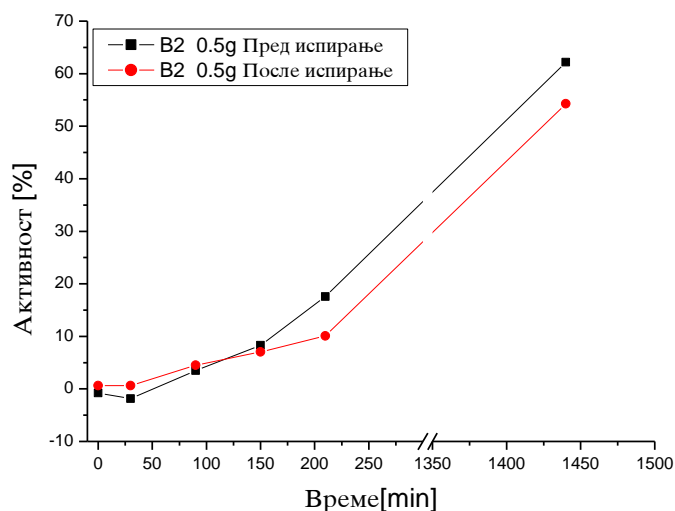
Вредноста на фотокаталитичката активност за превлеката составена од 0.1 g B2 прав изнесува 7.61 % по 210 min (3.5h) UV/VIS зрачење и 22.28 % по 1440 min (24h) зрачење. Превлеката составена од 0.1 g A2 прав покажува незначителни вредности на фотокаталитичка активност дури и по 24h UV/VIS зрачење.

Врз основа на наведените резултати за фотокаталитичка активност, беше подготвена нова суспензија со 0.5 g од B2 правот под исти услови како и претходните две суспензии и истата беше нанесена врз порозен супстрат (покривна керамида). Добиените резултати прикажани на Слика 19 покажуваат

пораст на фотокаталитичката активност до 17.57 % по 3.5 h UV/VIS зрачење и до 62.16 % по 24 h UV/VIS зрачење за превлеката со 0.5 g B2 прав. Споредувајќи ги овие резултати со активностите на превлеката која содржи само 0.1 g B2 прав, Слика 19, може да се заклучи дека зголемувањето на количината на фотокаталитички прав во суспензијата од 0.1 g на 0.5 g, има значително влијание врз порастот на фотокаталитичката активност на ZnAl-LDH/TiO₂ превлеката. Како резултат на тоа, овој систем од 0.5 g B2 прав беше искористен за понатамошни испитувања на трајност на превлеката (испирање со вода).

7.6. Трајност на превлеките од систем 1

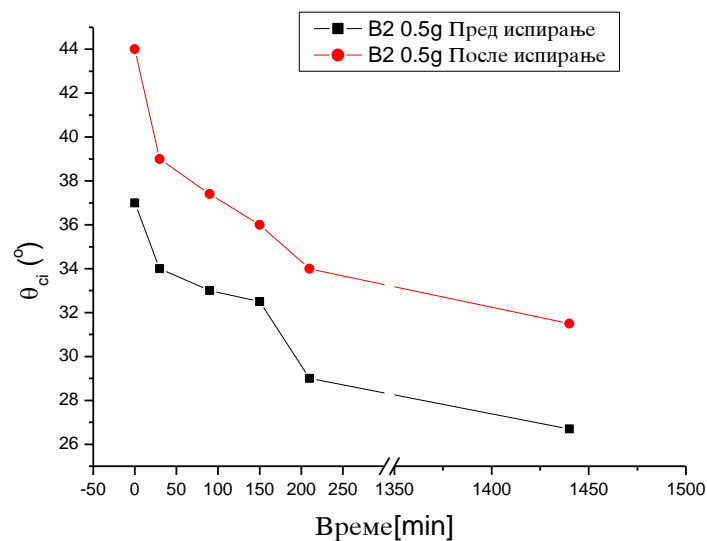
Постојаноста на превлеката со најдобра фотокаталитичка активност (композилен прав B2 со содржина од 0.5 g) од испитуваните системи беше анализирана од аспект на функционалните својства (фотокаталитичка активност и ефективност за самочистење) по аплицирање на тестот за трајност (испирање со вода). Обложената превлека врз супстрат од покривна керамида, првично беше изложена на испирање со вода во времетраење од 30 min, а потоа беше анализирана нејзината фотокаталитичка активност и самочистечка ефикасност. Добиените резултати се прикажани на Слика 20 и Слика 21. Резултатите од фотокаталитичката активност мерени по постапката на испирање со вода покажуваат мал пад во однос на мерењата направени пред постапката на испирање, Слика 20. За време на испирањето доаѓа до отстранување на слабо врзаните TiO₂ наночестички. Имено, вредноста на фотокаталитичката активност по испирањето изнесуваше 10.09% (при 210 min UV/VIS зрачење) и 54.26% (при 1440 min UV/VIS зрачење), додека пред постапката на испирање овие вредности беа за нијанса повисоки (17.57% после 210 min UV/VIS зрачење и 62.16% после 1440 min UV/VIS зрачење). Забележаната минимална разлика укажува на добра стабилност на испирање на синтетизираната превлека B2, што претставува значајно својство во однос на нејзината примена.



Слика 20. Фотокаталитичка активност на превлека формирана со 0.5 g B2 прав, мерена пред и после постапката за испитување на трајност на превлеката (испирање со вода).

Проценката на самочистечките својства на нанесената превлека беше направено со мерење на иницијалниот контактен агол, θ_{ci} , Слика 21. Намалувањето на вредностите на контактниот агол со зголемување на времето на UV/VIS зрачење, мерени пред и после постапката за испитување на трајноста на превлакмата, директно го потврдуваат силно изразениот самочистечки ефект. Генерално, добиените вредности за контактниот агол, кои се пониски од 90° , ја потврдуваат хидрофилноста на превлекмата пред и после постапката за испитување на трајност (испирање со вода), што е од голема важност за самочистечките својства.

Забележаните разлики во контактниот агол мерен пред и после постапката за испитување на трајност на превлекмата (испирање со вода), се резултат на минималното физичко отстранување на нанесената ZnAl-LDH/TiO₂ превлека. Сепак, ова претставува мало и незначително влијание на испирањето врз самочистечката ефективност, со оглед на тоа дека и во двата случаја и пред и после постапката за испитување на трајност (испирање со вода), беше запазен ист тренд на опаѓање на контактниот агол при зголемување на времето на UV/VIS зрачењето. Евидентираниот опаѓачки тренд на вредностите на контактниот агол после постапката за испитување на трајност на превлекмата (испирање со вода) ја потврдува добрата постојаност и компатибилноста на синтетизираната B2 превлека со супстратот од покривна керамида.



Слика 21. Ефективност на самочистење на превлеката формирана со 0.5 g B2 прав, мерена пред и после постапката на испитување на трајност на превлеката (испирање со вода).

8. СИСТЕМ 2: КОМПОЗИТ ГЛИНА 1/TiO₂

Во овој систем како носач на фотокаталитичката активна компонента - нано TiO₂ користена е глина со потекло од околината на Бач, Република Србија.

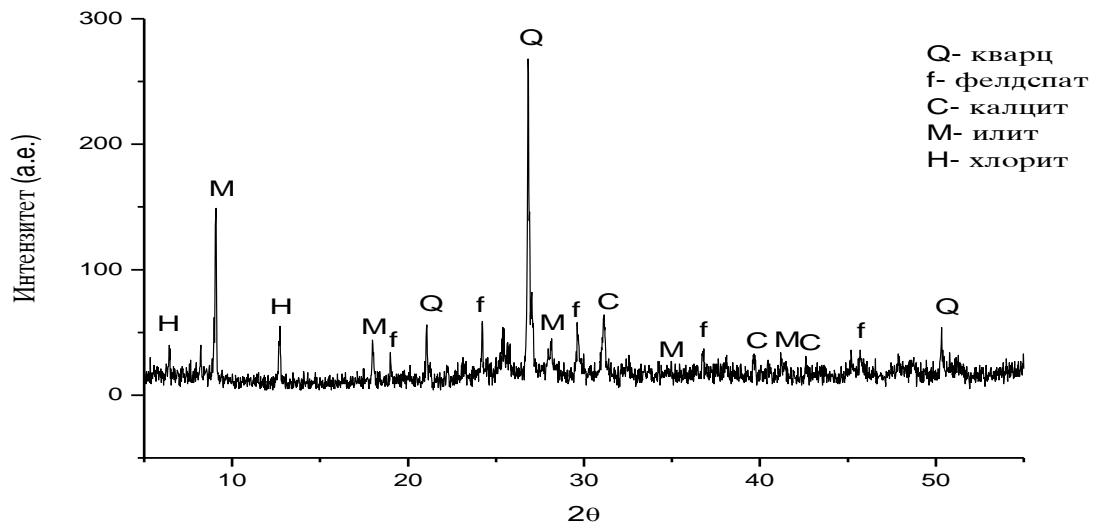
8.1. Карактеризација на глина 1

Хемискиот состав на глината 1 е даден во Табела 5. Од Табелата 5 може да се забележи дека во глината 1 најзастапени оксиди се SiO₂, Al₂O₃ и CaO.

Табела 5. Хемиски состав на глината 1

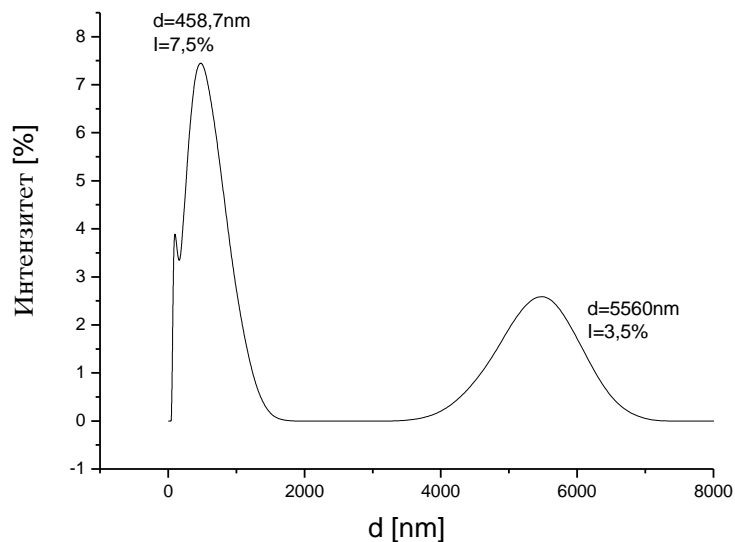
Оксиди	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	з.ж.	Σ
Глина Бач	68.23	17.72	1.43	4.60	1.90	/	1.78	1.80	2.53	99.99

Минеролошкиот состав на глината е претставен на рентгенограмот на Слика 22. Од Сликата 22 може да се забележи дека се присутни следните минерални фази: кварц, фелдспат, калцит, илит и хлорит.



Слика 22. Рентгенограм на глина 1

Дистрибуцијата на големината на честичките на глината 1 е прикажан на Слика 23.



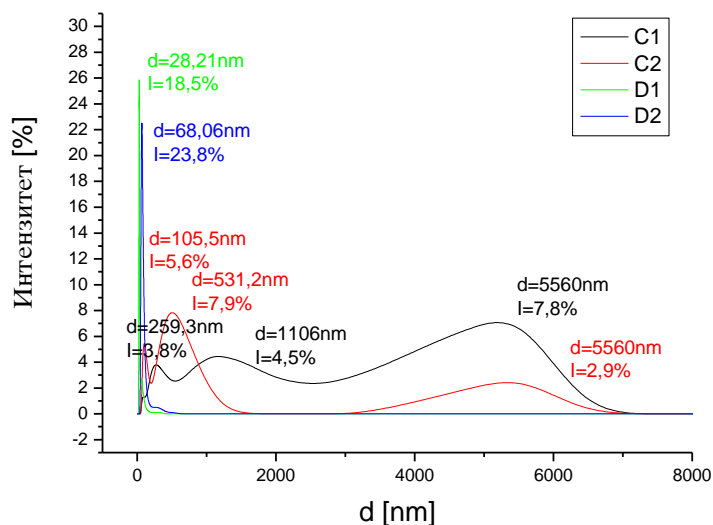
Слика 23. Дистрибуција на големина на честичките на глината 1

Од Слика 23, може да се забележи дека честичките од глината 1, главно се распределени во два интервала, и тоа честичките во првиот интервал до $1,8\ \mu\text{m}$ имаат максимално застапен дијаметар од $458,7\ \text{nm}$, додека во вториот интервал од $3,8\ \mu\text{m}$ до $7\ \mu\text{m}$ максимално застапен дијаметар на честичките е $5,56\ \mu\text{m}$.

Глина со гранулација помала од 5 μm беше користена како носач за импрегнирање на TiO_2 .

8.2. Гранулометриски состав на систем 2 (глина 1/ TiO_2 композитни правови)

На Слика 24 прикажани се дијаграмите кои се однесуваат на прашоците од комозитни системи т.е. глина 1 импрегнирана со 3 и 10 мас.% нано TiO_2 со механичка активација во планетарна мелница (C1 и C2) и атритор (D1 и D2).



Слика 24. Дистрибуција на големина на честички од системот 2 (глина 1/ TiO_2 композитни правови) импрегнирани со механичка активација:

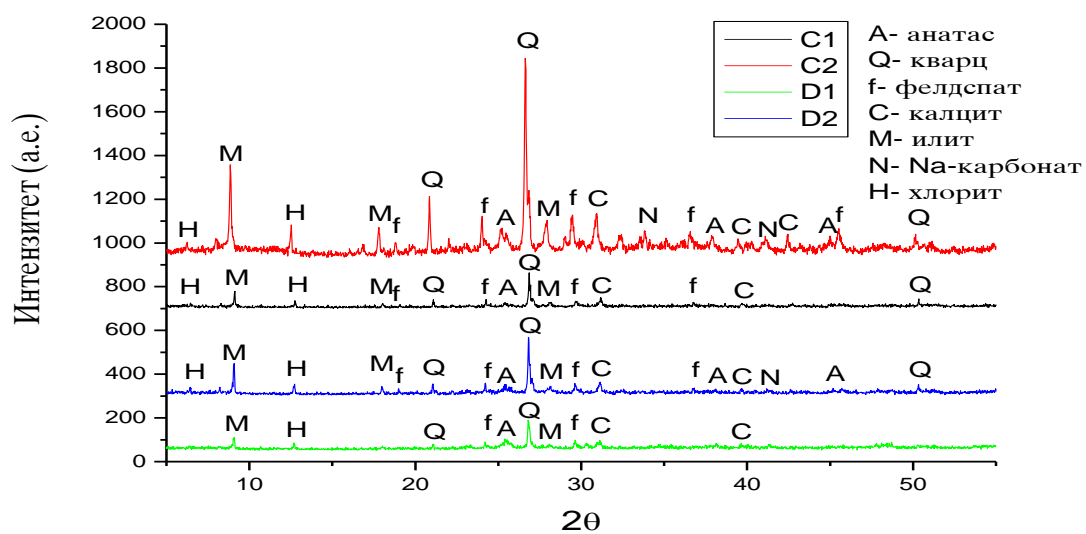
C1: глина 1/3 мас.% TiO_2 – планетарна мелница; C2: глина 1/10 мас.% TiO_2 – планетарна мелница; D1: глина 1/3 мас.% TiO_2 – атритор; D2: глина 1/10 мас.% TiO_2 – атритор.

Од прикажаниот дијаграм за распределба на големината на честичките, Слика 24, можеме да забележиме дека композитните прашоци C1 и C2 импрегнирани во планетарна мелница, имаат поголеми димензии на честичките и поширока распределба во однос на композитните прашоци D1 и D2 кои беа импрегнирани во атритор. Прашоците D1 и D2 имаат мономоделна распределба на големината на честичките со максимален дијаметар на честичките од 28,21 nm за прашокот D1 и 68,06 nm за прашокот D2. Прашкестите системи C1 и C2 имаат полимоделна распределба на големината на честичките. Имено, прашокот C1 има три интервала на распределба на големината на честичките, каде максимално се застапени честички со

дијаметар од: 259 nm, 1.106 μm и 5.56 μm . Кај прашокот C2, во трите интервали на распределба застапени се честички со максимален дијаметар од 105 nm, 531 nm и значително помал процент на честички со големина од 5.56 μm во однос на C1. Од дијаграмот евидентно е дека прашкастите системи со 10 мас.% TiO_2 (C2 и D2) имаат пофина дистрибуција на големина на честички во однос на прашкастите системи импрегнирани со 3 мас.% TiO_2 (C1 и D1), што е резултат на поголемата количина на почетниот TiO_2 кој е во нанодимензии.

8.3. Фазен состав на систем 2 (глина 1/ TiO_2 композитни правови)

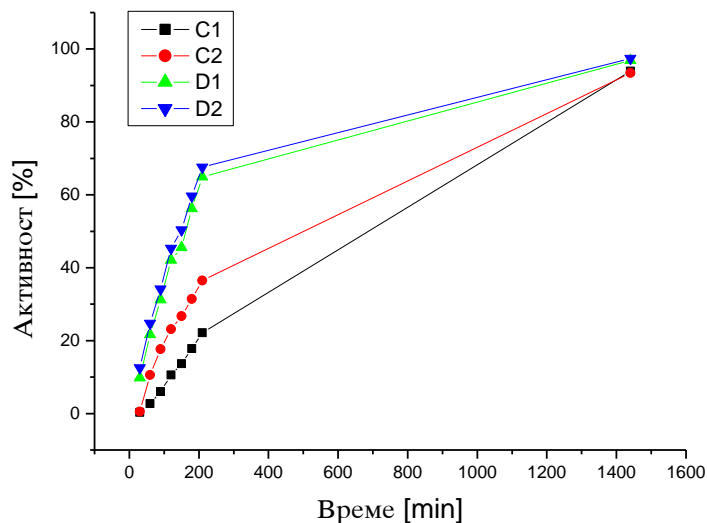
Фазниот состав на композитните системи глина 1/ TiO_2 е прикажан на Слика 25. Детектирани се следните минерални фази: кварц, фелдспат, илит, калцит и хлорит кои потекнуваат од глината 1 која беше користена како носач на активната компонента. Исто така, детектиран е и анатас кој беше внесен во процесот на импрегнација, како и мали пикови на натриум карбонат кои потекнуваат од базниот раствор внесен во процесот на импрегнација, со цел одржување на базна средина. Од добиените резултати за фазниот состав исто така интересно е да се напомене, дека правовите кои се импрегнирани со 10 мас.% TiO_2 покрај поизразените пикови на анатас се одликуваат и со севкупно поизразена кристализираност на преостанатите фази во однос на правовите импрегнирани со 3 мас.% TiO_2 .



Слика 25. Рентгенограми на композитните правови C1, C2, D1 и D2

8.4. Фотокаталитичка активност на систем 2 (глина 1/TiO₂ композитни правови)

Резултатите од испитувањето на фотокаталитичката активност за време од 24h UV/VIS зрачење на правовите C1, C2, D1 и D2 се прикажани на Слика 26.



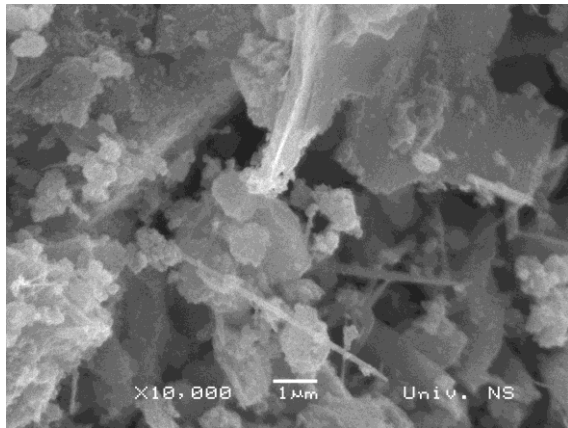
Слика 26. Фотокаталитичка активност на пробоците C1, C2, D1 и D2 под дејство на UV/VIS зраци

Од добиените резултати за фотокаталитичка активност, Слика 26, може да се забележи дека пробоците C2 и D2 покажуваат повисоки вредности на фотокаталитичка активност за време од 2,5 h UV/VIS зрачење, во однос на пробоците C1 и D1. За време од 24h UV/VIS зрачење вредностите за активноста приближно се изедначуваат за сите пробоци.

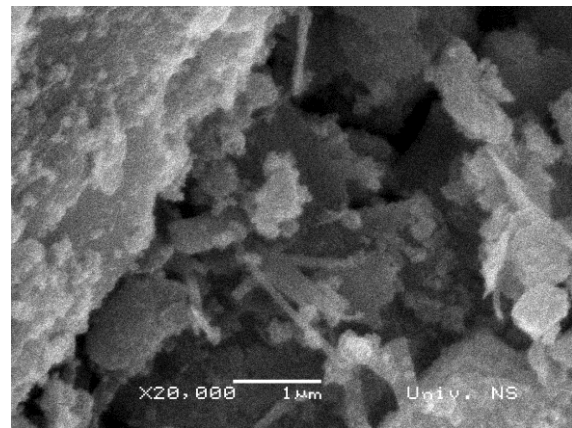
Повисока фотокаталитичка активност по 2,5 h UV/VIS зрачење имаат пробоците импрегнирани со 10 мас.% TiO₂, C2 и D2, што придонесува истите да бидат избрани за формирање на фотокаталитички активна превлека.

8.5. Морфологија на правовите на систем 2 (глина 1/TiO₂ композитни правови)

Морфологијата на честичките од композитните правови C2 и D2 се прикажани на SEM микрографиите на Сликите 27 и 28.

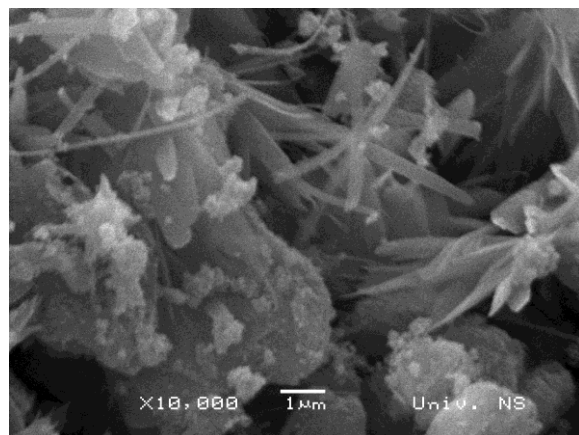


а.

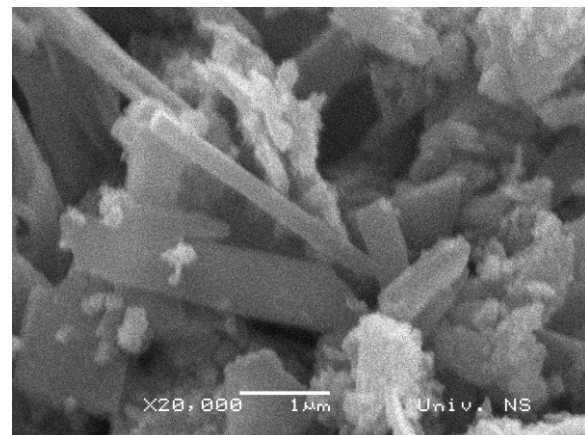


б.

Слика 27. SEM микрографија на композитниот прав C2 (а. x 10 000, бар 1μm) (б. x 20 000, бар 1μm)



а.



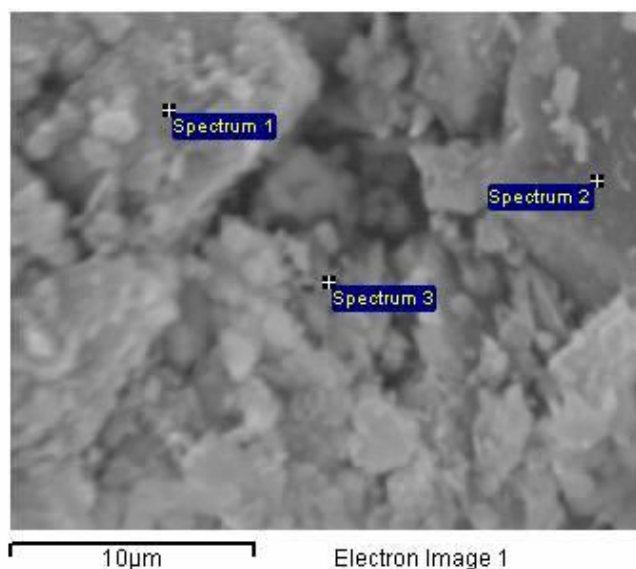
б.

Слика 28. SEM микрографија на композитниот прав D2 (а. x 10 000, бар 1μm) (б. x 20 000, бар 1μm)

Од SEM микрографиите прикажани на Сликите 27 и 28, може да констатираме типична морфологија на илитски тип на глина (потврдено со XRD) во која се забележува присуството на влакнест илит (со должина од 1 до 5 μm), но воедно и морфологија на честички карактеристична за силикатни материјали. Делумно присутната плочеста морфологија на честичките, го потврдува присуството на калцит (потврдено преку XRD). Евидентно е и присуството на честички со неправилна геометрија со димензии од 0.2 до 2 μm. Присутните мали сферични честички на ивиците или на самата површина на

покупните честички претставуваат TiO_2 и истите треба да бидат носители на фотокаталитичката активност.

Елементарна хемиска анализа (EDS) за композитниот прав С2 е прикажана на Слика 29 и Табела. 6.



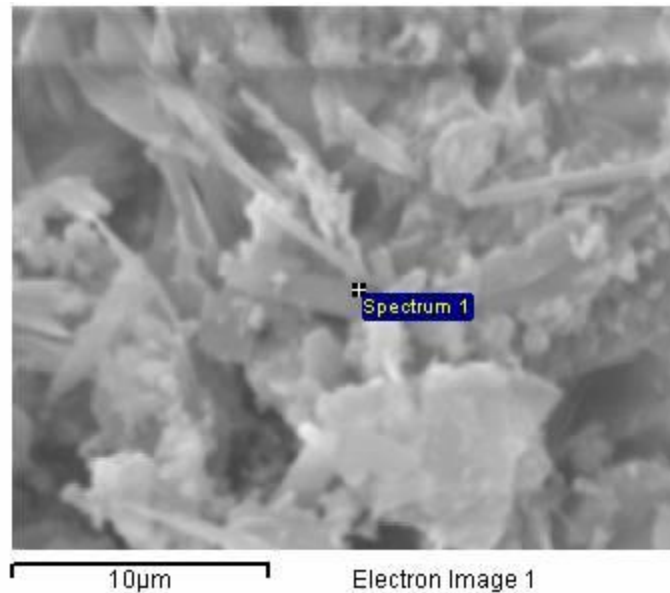
Слика 29. SEM/EDS анализа на композитниот прав С2

Табела 6. Елементарна хемиска анализа за композитниот прав С2

Проба	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Вкупно
Спектар 1	53.02	6.86	1.18	4.60		12.58	4.52	0.59	100.00
Спектар 2	42.30			56.68			1.02		100.00
Спектар 3				8.60	3.18	32.38	47.01	8.83	100.00

EDS анализата за композитниот прав С2 покажува дека се детектирани елементите на градивните метали на глината 1 (Спектар 1 и 3), и тоа Si, Ca, Fe, Al, Mg, како и карактеристичниот пик на кислород. Покрај веќе споменатите, воочен е и карактеристичниот пик на титан (Спектар 1 и 3), што ја потврдува успешната импрегнација на титан (IV) оксид на површината на носачот на фотокатализаторот. Хемиската анализа во точка (Спектар 2) го потврдува присуството на SiO_2 .

Во однос на композитниот прав D2, хемиската анализа во точка (Спектар 1) е прикажана на Слика 30 и Табела. 7 од каде може да се потврди присуството на импрегнираниот TiO_2 врз честичките од глинениот супстрат.



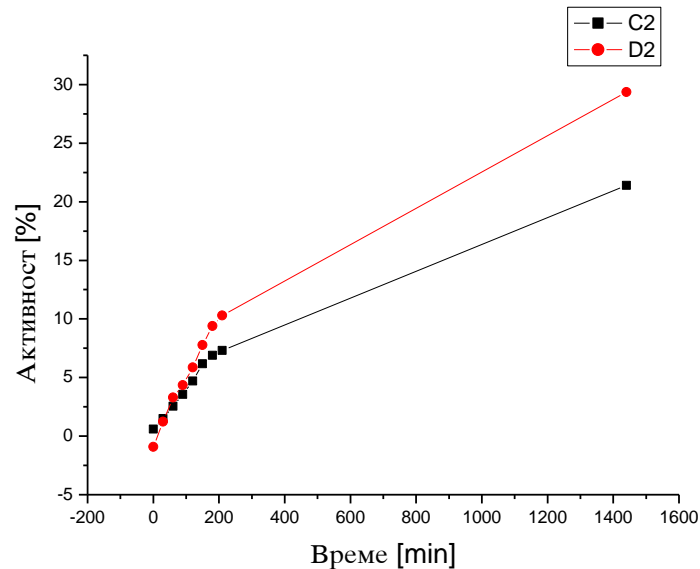
Слика 30. SEM/EDS анализа на композитниот прав D2

Табела 7. Елементарна хемиска анализа на композитниот прав D2

Позиција	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Вкупно
Спектар 1	47.50	15.08	1.20	6.53	18.22	2.60	8.00	0.88	100.00

8.6. Фотокаталитичка активност на превлеките од систем 2

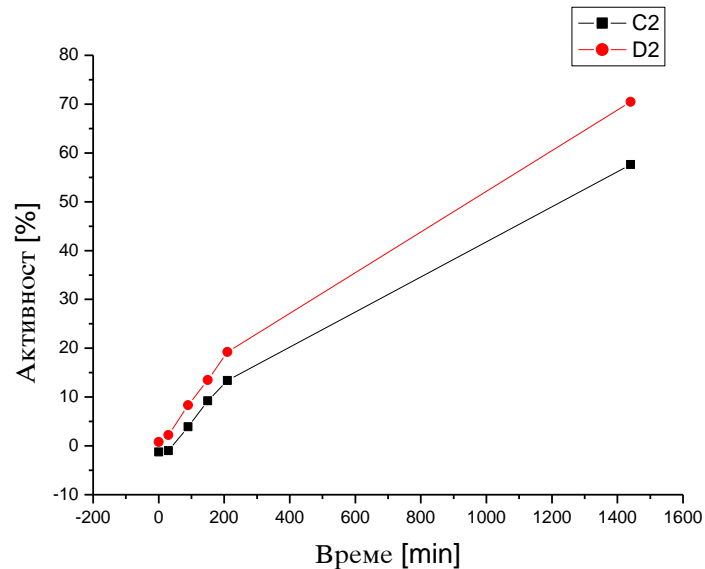
На Слика 31 дадени се зависностите на фотокаталитичката активност од времето на UV/VIS зрачење за превлеките формирани со 0,1 g композитен прав од C2 и D2, нанесени на порозен супстрат – керамида, согласно постапката опишана во експерименталниот дел.



Слика 31. Фотокаталитичка активност на превлеките добиени со користење на композитните правови C2 и D2

Вредностите на фотокаталитичка активност на превлеките формирани од 0,1 g од композитните правови C2 и D2 се релативно ниски во однос на комерцијалните фотокаталитички превлеку на пазарот [168]. После 3,5 h UV/VIS зрачење, активност од 7,32 % покажува превлеката формирана од C2 правот и 10,29 % превлеката формирана од D2 правот. Додека активностите по 24h UV/VIS зрачење изнесуваа 21,39 % за превлеката формирана од C2 правот и 29,37 % за превлеката формирана од D2 правот. Како резултат на ниските вредности за фотокаталитичка активност беше подготвена нова превлека со 0,5 g прав за двата система. По формирањето на превлеките со 0,5 g прав истите беа нанесени врз керамички супстрат.

Фотокаталитичката активност на превлеките добиени со користење на 0,5 g т.е. 5 пати зголемена количина на активна компонента од композитните правови C2 и D2 се прикажани на Слика 32.



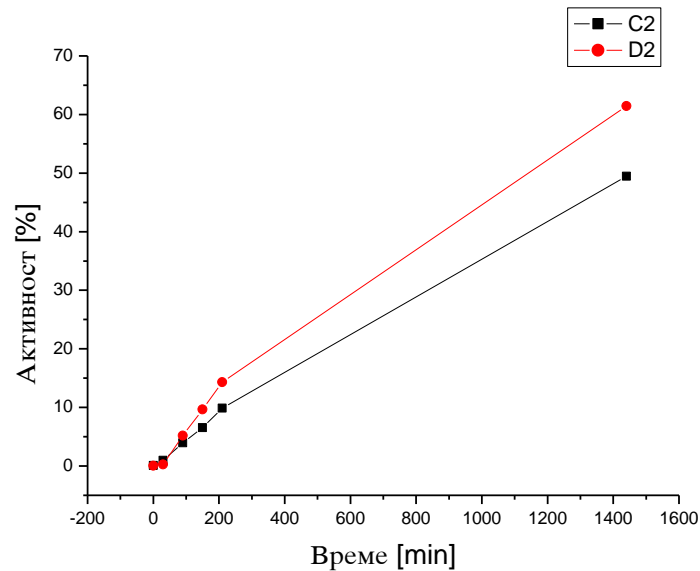
Слика 32. Фотокаталитичка активност на превлеките формиран со 0.5 g од композитните правови C2 и D2

Од добиените резултати за фотокаталитичка активност на превлеките со 0,5 g прав од композитните правови C2 и D2 прикажани на Слика 32, може да се забележи дека доаѓа до значителен пораст на активноста во однос на претходно формираните превлеки (формиран со 0,1 g прав од истите композитни правови). Имено, за време на UV/VIS зрачење од 3,5 h активноста на превлеката формирана од C2 композитниот прав се зголемила на 13,36 %, а за превлеката формирана од композитниот прев D2 активноста се зголемила на 19,23 %. После 24 h UV/VIS зрачење активноста на превлеката формирана од композитниот прав C2 изнесува 57,61 %, а на превлеката со содржина на D2 правот изнесува 70,49 %. Од вака добиените резултати може да се заклучи дека превлеката формирана од прашкастиот систем D2 ги исполнува двата услова дефинирани во стандардот UNI 11259:2008 [167] и [168], додека превлеката формирана од C2 правот го задоволува само вториот услов т.е. достигнува активност повеќе од 50% после 24 h UV/VIS зрачење.

8.7. Трајноста на превлеките од систем 2

Трајноста на превлеките формиран со 0.5 g од прашоците C1 и D1 беше испитувана со користење на постапката на испирање со вода (описана во експерименталниот дел). По завршување на постапката за испитување на

трајноста на превлеката, повторно беше мерена фотокаталитичката активност на истите. Резултатите од фотокаталитичката активност по испирањето со вода се прикажани на Слика 33.



Слика 33. Фотокаталитичка активност по испитување на трајноста на превлеките формирани со 0.5 г од композитните правоти C2 и D2

Резултатите за фотокаталитичката активност на превлеките по тестот за испитување на трајност (испирање со вода) прикажани на Слика 33, покажаа мал пад на активноста во однос на мерењата направени пред испирање. Во тек на испирањето, со млазот вода дел од слабо врзаните честички од TiO_2 беа отстранети. Фотокаталитичката активност по 3,5h UV/VIS зрачење, изнесува 9,89 % за превлеката формирана од C2 правот и 14,31 % за превлеката формирана од D2 правот. По 24h UV/VIS зрачење активностите изнесуваа 49,47 % за превлеката од C2 правот и 61,43 % за превлеката формирана од D2 правот.

Испитуваниот систем формиран од правот D2 претставува потенцијален фотокаталитички материјал кој може да најде примена како превлека кај неорганички порозни супстрати.

9. СИСТЕМ 3: КОМПОЗИТ ГЛИНА 2/TiO₂

Во овој систем е користена е глината 2 која има улога на носач на фотоактивната компонента т.е. нано TiO₂.

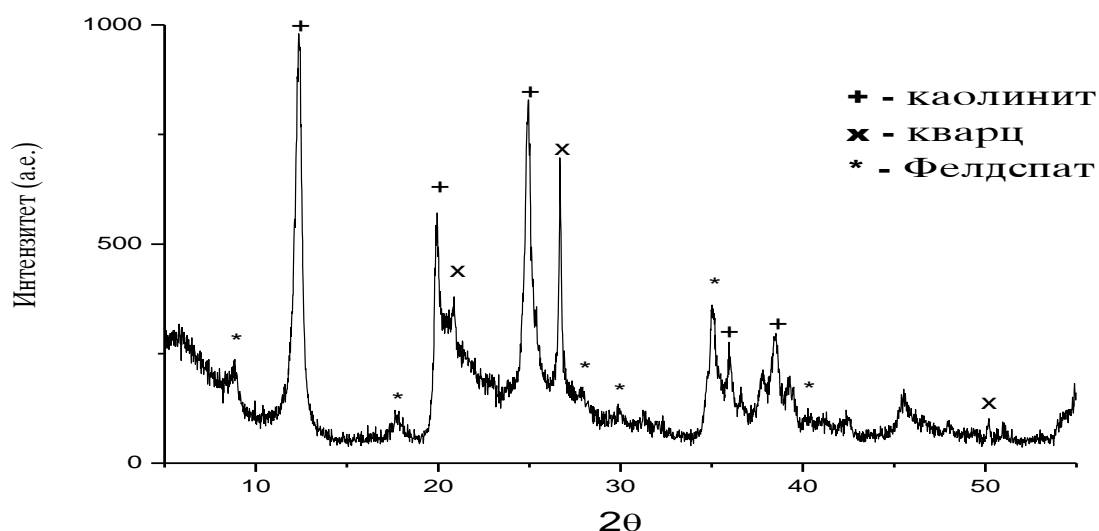
9.1 Карактеризација на глина 2

Хемискиот состав на глината 2 е прикажан во Табела 8. Од Табелата 8 може да се забележи дека во глината доминира SiO₂ и Al₂O₃, додека останатите оксиди се застапени во количество пониско од 2 мас. %.

Табела 8. Хемиски состав на глина 2, (мас. %)

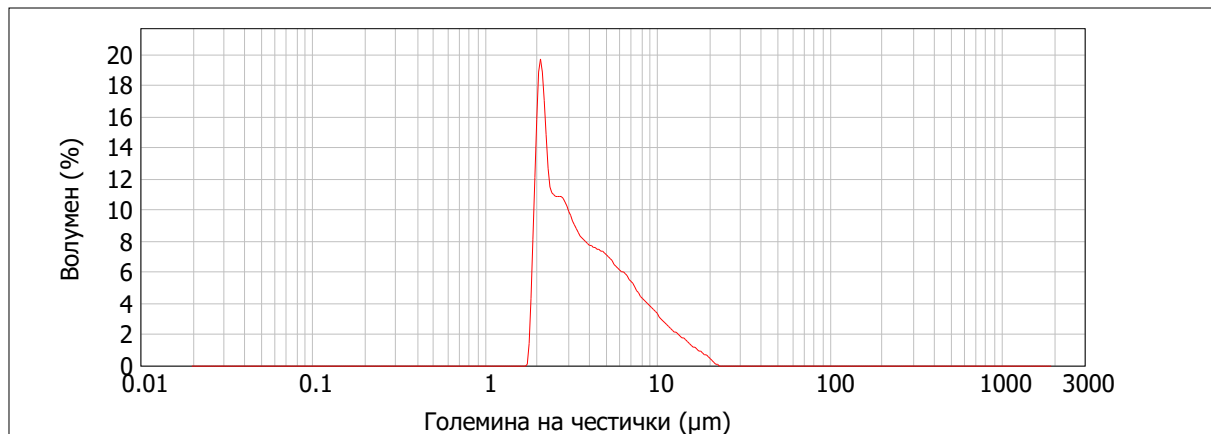
Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	з.ж.	Σ
Глина	53.16	40.74	2.08	0.89	/	/	1.00	/	2.06	99.93

Минеролошкиот состав на глината 2 е претставен на рентгенограмот на Слика 34, од каде може да се евидентира присутвото на следните минерални фази: каолинит, кварц и фелдспат.



Слика 34. Рендгенограм на глина 2

Гранулометрискиот состав на глината 2 е прикажан на Слика 35, од каде може да се забележи дека глината 2 има мономоделна распределба на големината на честичките во интервал од 2 до 11 μm, со најголема застапеност на честички со големина од 2 μm, типично за глини.



Слика 35. Гранулометриски состав на глина 2

Глината 2 со гранулација од под $5\mu\text{m}$ беше користена како носач за импрегнирање на TiO_2 (користена пред механичка активација).

9.2. Фотокаталитичка активност на систем 3 (глина 2/ TiO_2 композитни правови)

По извршеното импрегнирање со механичка активација на глината 2 со нано TiO_2 , се пристапи кон испитување на фотокаталитичката активност на добиените композитни правови.

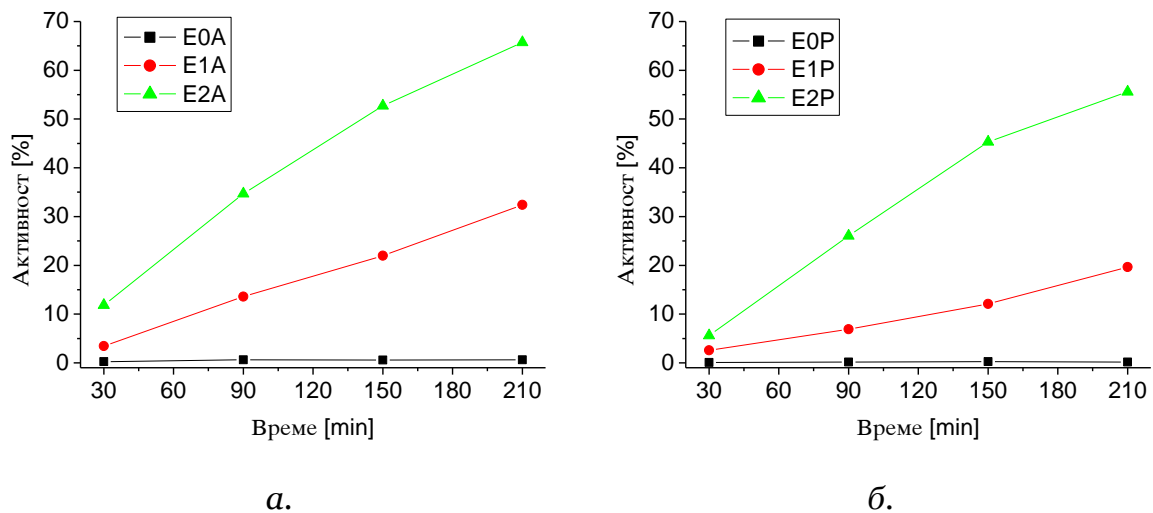
Резултатите од испитуваната фотокаталитичка активност на системот 3 (глина 2/ TiO_2 композитни правови: E0A; E1A; E2A; E0P; E1P и E2P), добиени преку следење на фотокаталитичка деградација на RhB во текот на 210 min UV/VIS зрачење, се претставени на Слика 36.

Од добиените резултати евидентно е дека композитниот прав E2A има највисока вредност на фотокаталитичка активност од 65%, додека композитниот прав E2P покажува пониска вредност на активноста, 55%.

Во однос на количината на импрегниран TiO_2 во глината користена како носач, примероците импрегнирани со 10 мас.% TiO_2 покажуваат значително повисока активност во однос на примероците импрегнирани со 3 мас.% TiO_2 , додека примероците третирани во идентични услови, но без импрегниран TiO_2 не покажуваат фотокаталитичка активност под дејство на UV/VIS зрачење [166].

Во однос на типот на мелницата, а согласно тоа и условите за механичката импрегнација, глина 2/ TiO_2 композитните правови добиени во атритор покажуваат повисоки вредности на фотокаталитичка активност (за околу 10%)

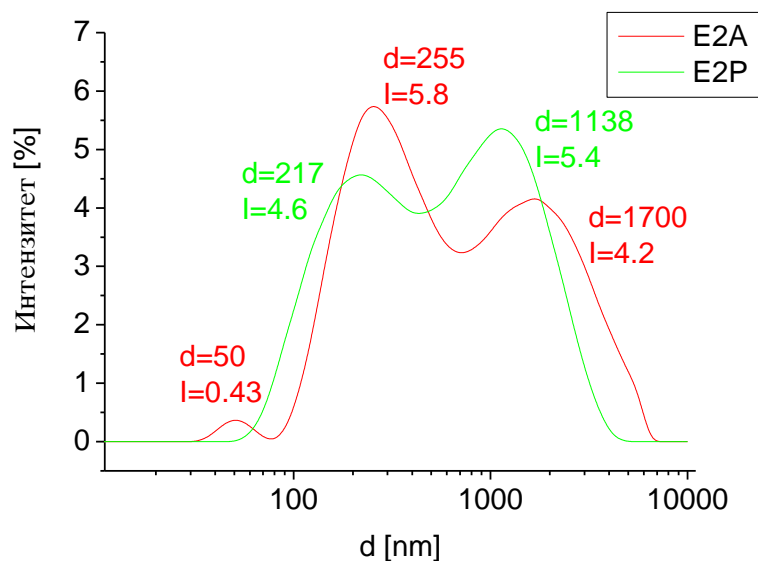
од оние импрегнирани во планетарна мелница. Врз база на овие прелиминарни резултати на фотокаталитичка активност, глина 2/ TiO_2 композитните правови E2A и E2P беа дополнително карактеризирани и користени за креирање на фотокаталитички суспензии кои потоа беа нанесувани врз различни минерални подлоги [166].



Слика 36. Фотокаталитичка активност на каолинитска глина 2/ TiO_2 композитни правови: а) прашоци импрегнирани со TiO_2 во атритор: E0A: глина 2, E1A: глина 2/3 мас.% TiO_2 , E2A: глина 2/10 мас.% TiO_2 , (б) прашоци импрегнирани со TiO_2 во планетарна мелница: E0P: глина 2, E1P: глина 2/3 мас.% TiO_2 , E2P: глина 2/10 мас.% TiO_2

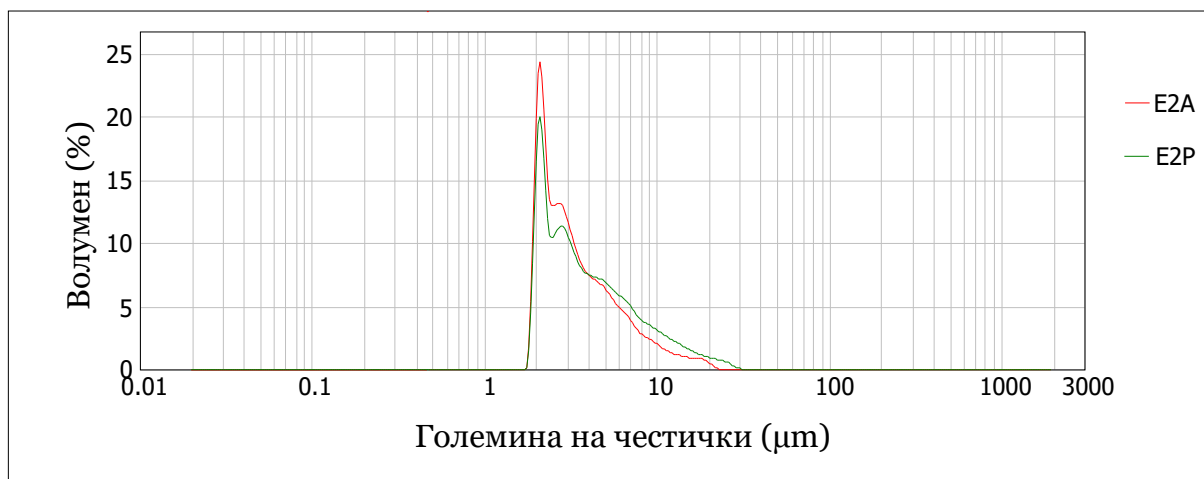
9.3. Гранулометриски состав на систем 3 (глина 2/ TiO_2 композитни правови)

Распределбата на големината на честичките на фотокаталитички најактивните композитни правови, E2A и E2P, е претставена на Слика 37.



Слика 37. Распределба на големината на честичките на композитните правови E2A и E2P

Од Сликата 37 евидентно е дека E2A правот поседува тримоделна распределба на големина на честичките, со максимално застапени дијаметри на честички од: 50 nm, 255 nm и 1.7 μm , додека E2P правот има бимоделна распределба на големина на честичките со максимална застапеност на честички со дијаметри од 217 nm и 1.138 μm . Мала фракција на честички со среден дијаметар помал од 100nm беше забележана само во случај на импрегнација со атритор (E2A прав), што би можело да претставува причина за подобри фотокаталитички карактеристики на овој прав, во споредба со правот импрегниран во планетарна мелница. Исто така, може да се забележи дека во двата прашкасти системи застапени се и честички со микроскопски димензии (Слика 38). Врз основа на испитувањето на големината на честичките на микро ниво, исто така може да се забележи разлика во однос на начинот на импрегнирање на правовите. Од добиените резултати на Слика 38, може да се забележи дека глината механички активирани во атритор има значително поголем удел на честички со големина од 2 μm , во однос на правот добиен со импрегнација во планетарна мелница.



Слика 38. Распределба на големината на честички за правовите E2A и E2P, одредена со Malvern Mastersizer 2000 instrument.

Во однос на средната големина на честички, d_{50} , Табела 9, може да се забележи разликата во односна типот на импрегнација со механичка активација. Имено, E2P правот има поголем среден дијаметар на честички ($d_{50} = 4.96 \mu\text{m}$) за разлика од E2A правот кој има помал среден дијаметар на честички ($d_{50} = 4.09 \mu\text{m}$). Ова е во согласност со претходните заклучоци во однос на распределбата на големината на честичките прикажани на Сликите 37 и 38.

Табела 9. Средна големина на честички, d_{50} , μm

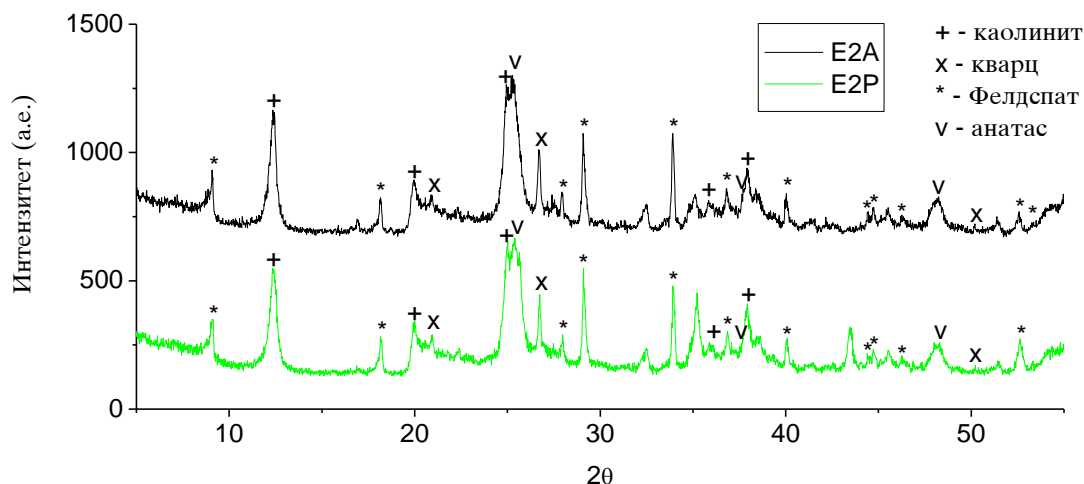
Композитни паравови	d_{50} , μm
E2A	4.09
E2P	4.96

Микроскопската распределба на големината на честичките во правовите би можела да доведе до потешкотии во однос на нивната стабилност, но со оглед на тоа што наша цел е да се развие превлека со соодветна компатибилност со дадени минерални супстрати, микроскопската распределба на големината на честичките на правовите не претставува недостаток.

9.4. Фазен состав на систем 3 (глина 2/TiO₂ композитни правови)

Фазниот состав на E2A и E2P правовите е претставен на Слика 39. Како доминантна фаза се јавува минералот каолинитот, пропратен со присуство на кварц и фелдспат. TiO₂ – анатаз е присутен и во двата испитувани правови, додека рутилната фаза на TiO₂ не е идентификувана. Врз база на добиените

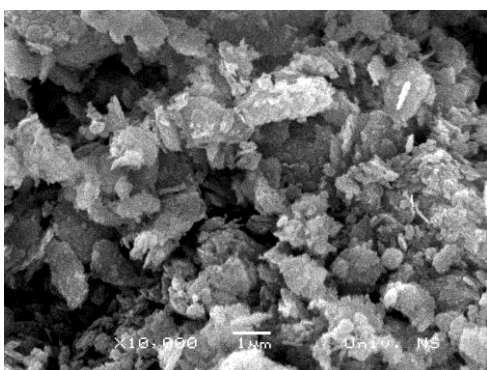
дифрактограми може да се заклучи дека различниот начин на импрегнација не влијае на промена на почетната структура на глината и на TiO_2 фазата.



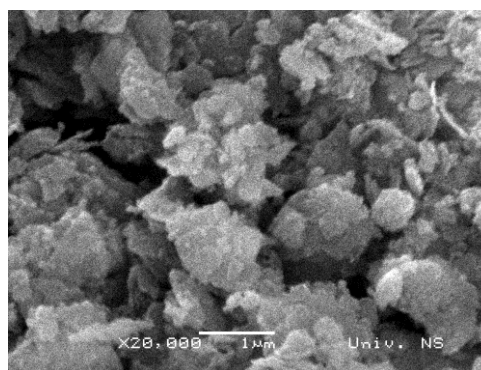
Слика 39. Рентгенограми на композитните правови E2A и E2P.

9.5. Морфологија на правовите од систем 3 (глина 2/ TiO_2 композитни правови)

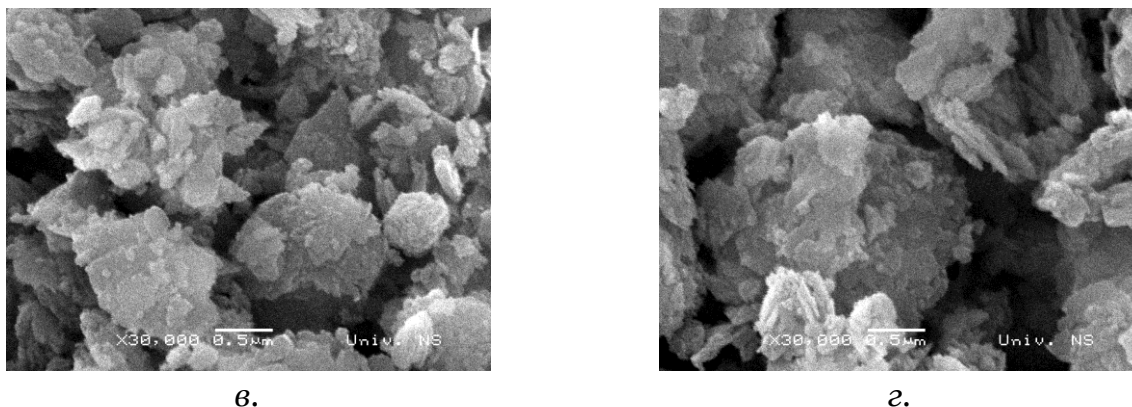
Морфологијата на E2A правот, како и направената хемиска анализа во точка (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) се прикажани на Слика 40 и 41 и Табела 10, додека за E2P правот се прикажани на Слика 42 и 43, како и Табела 11.



а.

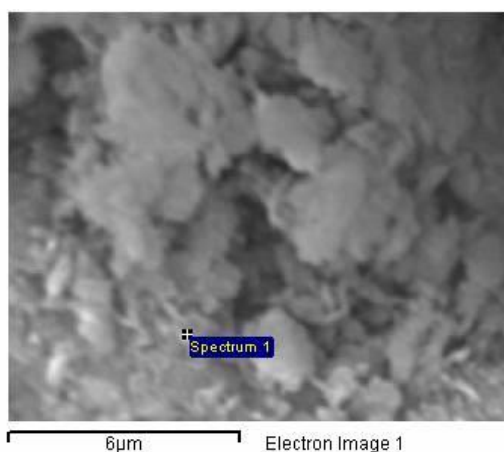


б.



Слика 40. SEM микрофотографији за морфологија на честичките од E2A правот, а) $\times 10\,000$, $\text{bar } 1\,\mu\text{m}$; б). $\times 20\,000$, $\text{bar } 1\,\mu\text{m}$; в). $\times 30\,000$, $\text{bar } 0.5\,\mu\text{m}$ за ист сегмент од E2A правот; г). $\times 30\,000$, $\text{bar } 0.5$ за различен сегмент од E2A правот.

Од микрофотографиите на честичките од E2A правот, Слика 40, може да се забележи присуство на агломерати составени од честички со различен облик: плочести – карактеристични за каолин, сферични и со недефиниран облик и димензии до $1.5\,\mu\text{m}$.



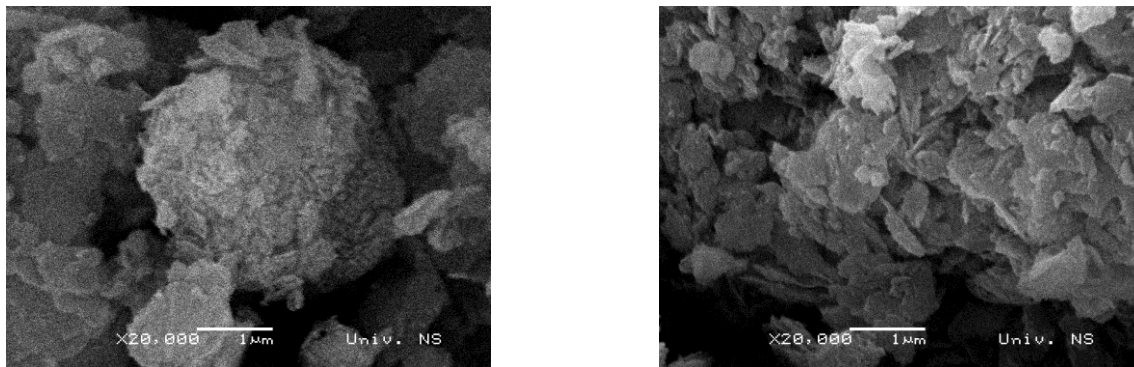
Слика 41. SEM/EDS анализа во точка на E2A правот

Табела 10. Резултати од хемиската анализа (EDS) во точка на E2A правот

Елемент	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Σ
Спектар 1	56.15	2.78	12.19	14.95	1.01	12.26	0.66	100

Хемиската анализа (EDS) направена во дефинираната точка покажува присуство на очекуваните елементи како: алуминиум-Al, силициум-Si, натриум-Na, калиум-K, кислород-O и железо-Fe, но воедно се потврди и присуството на значителна количина и на титаниум-Ti, како резултат на постапката на

импрегнација со механичка активација, но и најверојатно и поради присуство на Ti во самата глина.



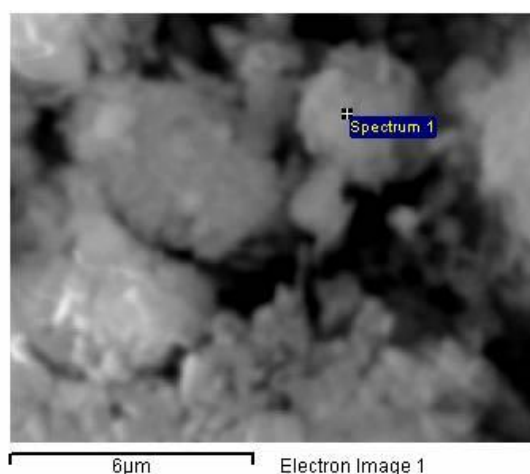
а)

б)

Слика 42. SEM микрофотографии на честичките од E2P правот, а) $\times 20\,000$, $bar\ 1\ \mu m$; б) $\times 20\,000$, $bar\ 1\ \mu m$ за различни сегменти од E2P правот

Морфологијата на честичките од E2P правот го потврдува присуството на сферичните честички со релјефна површина и димензии до $5\ \mu m$ (Слика 42а), но и плочести рамни честички со димензии до $1.5\ \mu m$, кои се карактеристични за каолинитот.

Доколку се споредат SEM микрофотографиите за E2A и E2P правовите со исто зголемување ($\times 20000$) т.е. Слика 40б и 42б, може да се забележи присуство на значително поголеми агломерати за правот добиен со третман во планетарна мелница (E2P). Присуството на помали агломерати карактеристично за E2A правот се очекува позитивно да влијае на карактеристиките на суспензијата која ќе има улога на превлека во понатамошното испитување.



Слика 43. SEM/EDS анализа на E2P правот

Табела 11. Резултати од хемиската анализа (EDS) во точка на E2P правот

Елемент	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Σ
Spektar 1	51.85	2.98	16.95	20.06	1.16	6.00	1.00	100

Резултатите од хемиската анализа во точка (EDS) на E2P правот, Табела 11, го потврдуваат присуството на основните градивни елементи на глината како и присуството на Ti во сферично избраната честичка од прашкастиот систем.

По направената карактеризација на добиените TiO₂ импрегнирани композитни правови, согласно претходно наведената постапка во експерименталниот дел, беше пристапено кон формирање на фотокаталитички суспензии. Имајќи ја во предвид микроскопската распределба на големина на честици на импрегнираните правови, беше направено дополнително испитување на зета потенцијал (ζ) на добиените суспензии за да се утврди нивната стабилност. Добиените резултати се прикажани во Табела 12.

Табела 12. ζ -потенцијал на добиените правови, mV

Композитен прав	ζ -потенцијал, mV
E2A	37.7
E2P	34.7

Од добиените резултати во Табела 12, можеме да забележиме дека суспензијата подготвена од E2A прав има повисока вредност на зета потенцијалот, односно истата е со постабилни честици затоа што нивното одбивање е поинтензивно. Евидентно е дека претходно прикажаната распределба на големината на честици, Слика 37 и 38, има влијание на стабилноста на испитуваните суспензии, што претставува многу важен параметар при понатамошната примена на добиените правови како суспензии.

Суспензиите добиени со користење на 0.5g прав од E2A и E2P (согласно постапката опишана во експерименталниот дел) беа нанесени на трите типа минерални супстрати (порозен, високопорозен и непорозен) и беше пристапено кон нивна карактеризација.

9.6. Карактеризација на обложените минерални подлоги

9.6.1 Коефициент на капиларна апсорпција

Вредностите за коефициентот на капиларна апсорпција на вода се претставени во Табела 13, а истите се користат за проценка на капиларната апсорпција на вода за различните референтни и обложени со превлека подлоги. Примерокот CFA-R покажува највисока вредност на коефициентот на капиларна апсорпција на вода, што се должи на големата порозност која пак е резултат на присуството на летачката пепел [158,104]. Подлогата од прозорско стакло, WG, како непорозен материјал, покажува занемарливи вредности на коефициентот на капиларната апсорпција на вода.

По нанесување на превлеките врз минералните подлоги доаѓа до опаѓање на коефициентот на капиларна апсорпција на вода за сите примероци [105]. Ова намалување е релативно мало за CRT подлогата, додека CFA подлогата покажува изразито високи вредности и по нивно обложување со превлеки. Во однос на превлеките E2A и E2P заклучокот е дека нема значителни разлики помеѓу примероците обложени со двете превлеки. Примероците од прозорско стакло и по нанесување на превлеката покажуваат занемарливи вредности за коефициентот на капиларна апсорпција.

Табела 13. Коефициент на капиларна апсорпција на вода (A) за референтни минерални подлоги и за обложени подлоги.

Минтерален супстрат	A [kg/m ² min ^{1/2}]
Покривна керамида, CRT	
CRT-R	0.73
CRT-E2A	0.59
CRT-E2P	0.63
Композит глина – летачка пепел, CFA	
CFA-R	8.22
CFA-E2A	6.43
CFA-E2P	6.45
Прозорско стакло, WG	
WG-R	1.04x10 ⁻⁶
WG-E2A	1.03x10 ⁻⁶
WG-E2P	1.03x10 ⁻⁶

9.6.2 Површински карактеристики на минералните супстрати

Споредбата на површинските карактеристики (површинска рапавост и Vickers-ова микротврдина) пред и по обложување со превлеките (E2A и E2P) дава можност да се анализираат површинските промени кои што очигледно имаат големо влијание врз функционалните својства на обложените примероци.

Површинска рапавост

Површинската рапавост на референтните и обложените со превлека супстрати беше оценета преку вредностите на параметарот за површинска рапавост Ra, Табела 14.

По нанесувањето на превлеките се забележува пораст на површинската рапавост на супстратот од прозорско стакло, WG. Високата површинска рапавост на супстратите од композитен материјал (глина и летачка пепел), CFA и покривната керамида, CRT, предизвикува потешкотии при нанесувањето на превлеките врз нив. Согласно тоа, евидентни се занемарливите разлики за вредностите на површинската рапавост Ra помеѓу референтните и обложените со превлека супстрати [104].

Табела 14. Површинска рапавост (Ra параметар)

Минерален супстрат	Ra [μm]		
	Референтни и покриени со превлека супстрати	Супстрати со превлеку по тест за адхезија (со лента)	Супстрати со превлеку по тест со испирање со вода
Покривна керамида, CRT			
CRT-R	2.45	-	-
CRT-E2A	2.50	2.47	2.45
CRT-E2P	2.55	2.50	2.45
Композит глина и летачка пепел, CFA			
CFA-R	12.31	-	-
CFA-E2A	12.24	12.25	12.27
CFA-E2P	12.26	12.28	12.30
Прозорско стакло, WG			
WG-R	0.09	-	-
WG-E2A	0.21	0.18	0.09
WG-E2P	0.27	0.24	0.09

Микротврдина

Резултатите од Vickers-овиот тест за микротврдина (HV) прикажани во Табела 15, покажуваат незначително подобрување на микротврдината на супстратите по нивно обложување со двата типа на превлеки (E2A и E2P). Ова зголемување на микротврдината по нанесување на превлеките би можело, главно, да се припише на присуството на поголема количина кристални честички на обложените подлоги [105].

Табела 15. Vickers-ова микротврдина (HV)

Минерален супстрат	Vickers-ова микротврдина, HV		
	Референтни и покриени со превлека супстрати	Супстрати со превлеки по тест за адхезија (со лента)	Супстрати со превлеки по тест со испирање со вода
Покривна керамида, CRT			
CRT-R	45.0	-	-
CRT-E2A	45.8	45.5	45.5
CRT-E2P	45.5	45.3	45.3
Композит глина –летачка пепел, CFA			
CFA-R	13.3	-	-
CFA-E2A	13.7	13.5	13.7
CFA-E2P	13.4	13.4	13.4
Прозорско стакло, WG			
WG-R	453.0	-	-
WG-E2A	456.3	453.8	453.0
WG-E2P	455.7	453.5	453.0

9.6.3. Хидрофилност на супстратите и превлеките

Резултатите од средните вредности на иницијалниот контактен агол θ_{ci} за референтните подлоги (CRT-R, CFA-R and WG-R) и за обложените подлоги (CRT-E2A, CRT-E2P, CFA-E2A, CFA-E2P, WG-E2A and WG-E2P) се прикажани во Табела 16. Вредностите на θ_{ci} за референтните супстрати се пониски од 90° , што укажува на тоа дека применетите подлоги се хидрофилни. По обложувањето со превлеките (E2A/E2P) на подлогите, контактниот агол главно се намалува, што ја зголемува хидрофилноста на подлогите [104,105]. Вредностите на θ_{ci} за прозорското стакло како подлога се намалуваат за речиси 60% кога истата беше обложена со превлека. Исто така, треба да се истакне дека мерењата на

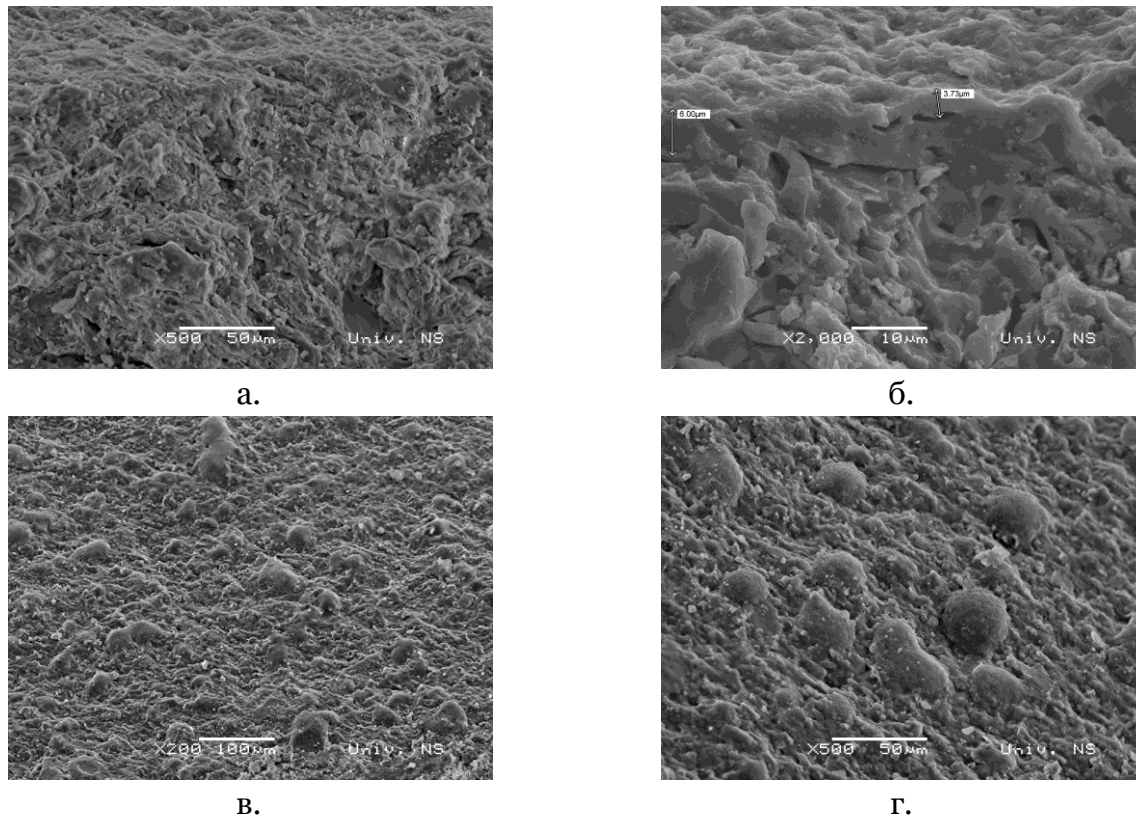
контактниот агол за CRT и WG подлогите беше направено со дестилирана вода додека за CFA примероците како работна течност беше користен глицерол. Согласно високите вредности за капиларна апсорпција на CFA подлогата, нанесените капки вода брзо пенетрираа во подлогата и притоа беше невозможно да се мери контактниот агол со користење на дестилирана вода како работен флуид. Превлеката добиена со импрегнација во атритор покажува повисока хидрофилност (помал контактен агол) од превлеката добиена со импрегнација во планетарна мелница, за сите користени супстрати.

Табела 16. Средна вредност на иницијалниот контактен агол θ_{ci}

Минерален супстрат	Среден иницијален контактен агол, θ_{ci} (°)
Покривна керамида, CRT	Вода како течен медиум
CRT-R	54.7
CRT-E2A	36.99
CRT-E2P	38.97
Композит глина –летачка пепл, CFA	Вода како течен медиум
CFA-R	52.56
CFA-E2A	35.29
CFA-E2P	37.92
Прозорско стакло, WG	Глицерол како течен медиум
WG-R	67.02
WG-E2A	27.40
WG-E2P	28.73

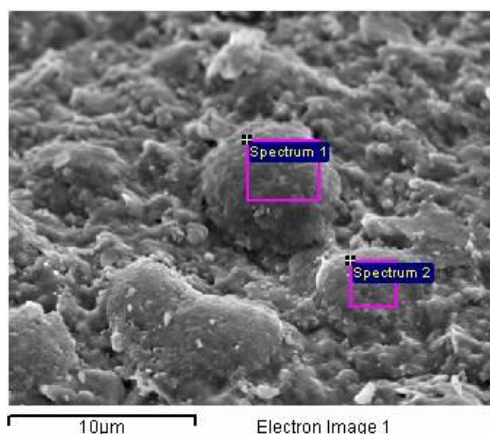
9.7. Микроструктура на превлеки од систем 3

Испитувањата со електронска микроскопија се направени за примероците од покривни керамици, CRT, обложени со превлеките E2A и E2P, при што е земено во предвид дека се работи за супстрат чија површинска порозност би можела да влијае на фотокаталитичката реакција. На Слика 44 прикажани се SEM микрографиите на CRF- E2A примероците.



Слика 44. SEM микрографији на супстрат со превлека, CRT-E2A (а- попречен пресек, бар 50 μ m; б – попречен пресек, бар 10 μ m; в- површина на супстратот, бар 100 μ m; г – површина на супстратот, бар 50 μ m).

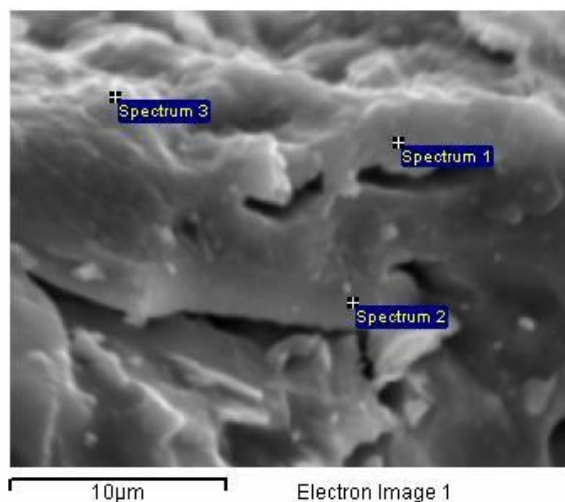
Од сликата 44 (а и б) може да се забележи хомогена дистрибуција на превлеката по попречниот пресек од CRT супстратот. На самата превлека евидентно е постоење на елогнирани пори со димензии од 3-15 μ m. SEM микрографиите кои ја опишуваат површината на превлеката, Слика 44 (в и г) покажуваат дека истата е хомогено дистрибуирана на површината од супстратот со евидентно присуство на региони (честички) со претежно сферичен облик и димензии од 10 до 30 μ m. На Сликата 45 и Табелата 17 прикажани се резултатите од хемиската анализа направена на ограничен мал регион (Спектар 1 и 2) од површината на сферичните региони (агломерати) од нанесената превлека, E2A. Евидентно е дека покрај присуството на глинената компонента, TiO₂ добро е инкорпориран во матрицата која ја сочинуваат сферичните региони (агломерати). Сликата 46, ја прикажува SEM/EDS анализата на попречниот пресек на превлеката направена во три точки (Спектар 1, 2 и 3). Евидентно е исклучиво малото присуство на TiO₂, а преовладуваат оксидите кои се присутни во глинената матрица (изразени преку елементарниот состав), Табела 18.



Слика 45. SEM/EDS анализа на превлеката CRT-E2A (површина на супстратот)

Табела 17. Резултати од EDS анализа на CRT-E2A превлеката (површина на супстратот)

Спектар	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Вкупно
Спектар 1	45.68	28.57	1.24		7.82	8.50	0.72	0.47	6.22	0.78	100.00
Спектар 2		50.31	1.88	0.60	13.68	18.10	1.16	3.82	8.93	1.51	100.00



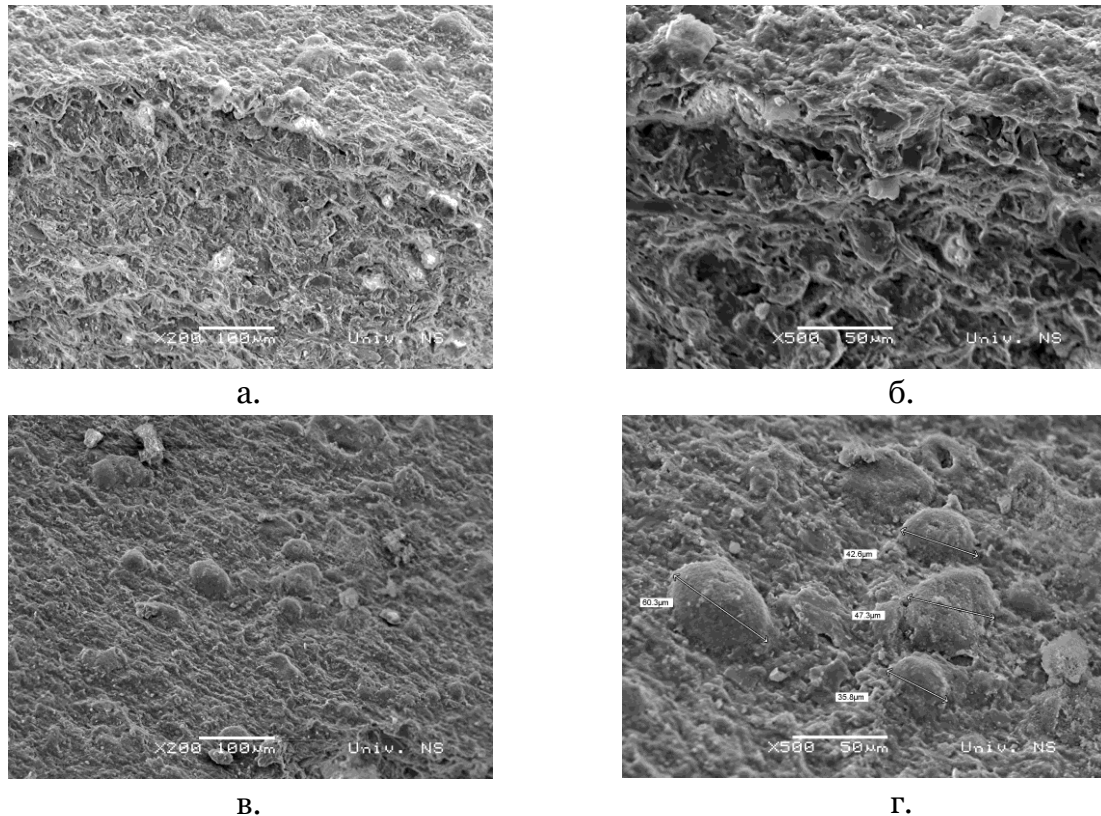
Слика 46. SEM/EDS анализа на превлеката CRT-E2A (напречен пресек)

Табела 18. Резултати од EDS анализа на CRT-E2A превлеката (напречен пресек)

Спектар	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Вкупно
Спектар 1		48.99	1.47	1.90	11.77	24.07	0.29	2.21	4.11	0.57	4.61	100.00
Спектар 2		45.06		7.60	13.04	15.55		1.86	0.59		16.31	100.00
Спектар 3	30.6	30.82	0.76	1.25	14.73	13.10		0.90	3.32	0.28	4.18	100.00

Врз основа на добиените резултати од SEM/EDS анализата на превлеката формирана од E2A правот, нанесена на CRT супстратот е констатирано присуство на Ti на површината на обложениот супстрат, Слика 45 и Табела 17. Врз основа на Слика 44б може да се заклучи дека формираната превлека има дебелина околу 6 μm .

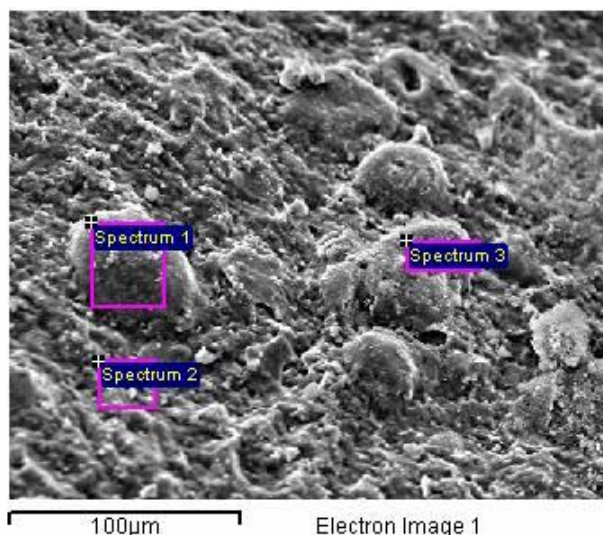
На Слика 47 прикажани се SEM микрографиите на CRF- E2P примероците.



Слика 47. SEM микрографии на супстрат со превлека, CRT-E2P, а- попречен пресек, бар 50 μm ; б –попречен пресек, бар 10 μm ; в- површина на супстратот, бар 100 μm ; г-површина на супстратот, бар 50 μm

Од сликата 47 (а и б) може да се забележи хомогена дистрибуција на превлеката по попречниот пресек од CRT супстратот. На самата превлека евидентно е постоење на елогнирани пори, главно, околу зрната, а кои се со димензии од 10-20 μm . SEM микрографиите кои ја опишуваат површината на превлеката, Слика 47 (в и г) покажуваат дека истата е хомогено дистрибуирана на површината од супстратот со евидентно присуство на региони (честички) со претежно сферичен облик и димензии од 36 до 60 μm . На Слика 48 и Табела 19 прикажани се резултатите од хемиската анализа направена на ограничен мал

регион (Спектар 1 и 3) од површината на сферичните региони (агломерати) од нанесената превлека, E2P, како и на самата превлека (Спектар 2). Евидентна е високата содржина на Ti на сферичната површина (агломерати) – Спектар 1 и 3, додека тоа не е случај на делот од површината означен со Спектар 2. Ti добро е инкорпориран во матрицата која ја сочинуваат сферичните региони (агломерати).



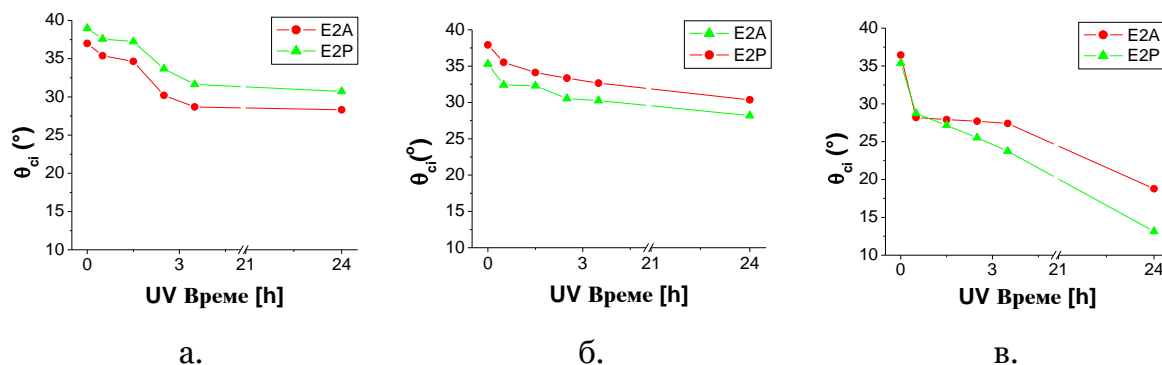
Слика 48. SEM/EDS анализа на превлеката CRT-E2P (површина на супстратот)

Табела 19. Резултати од EDS анализа на CRT-E2P превлеката (напречен пресек)

Спектар	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Fe	Вкупно
Спектар 1	44.71	1.68	16.14	18.63	1.49	0.50	14.78		2.08	100.00
Спектар 2	29.51		10.24	13.67		4.70	6.75		35.12	100.00
Спектар 3	24.93		5.98	13.51	2.14	1.32	40.68	1.44	9.99	100.00

9.8. Самочистечки и фотокаталитички својства на обложените минерални сурстрати со превлеку од систем 3

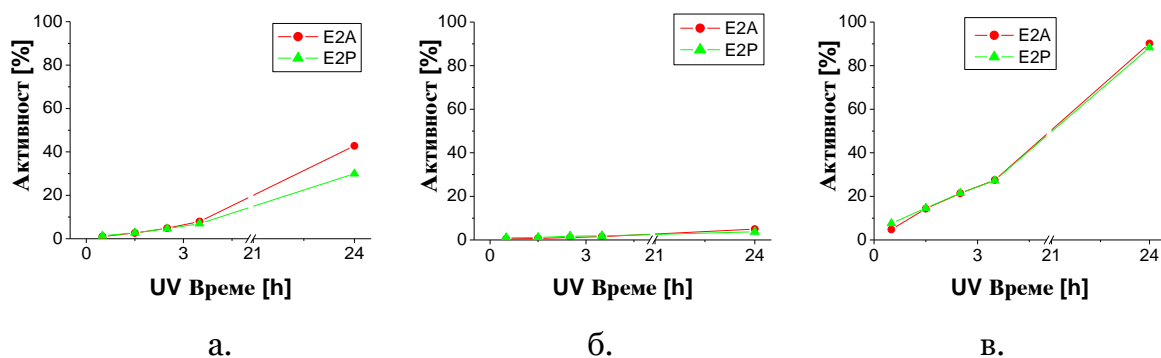
Самочистечките својства на обложените минерални подлоги се проценети со мерење на иницијалниот контактен агол во период на UV/VIS зрачење од 24h, Слика 49. Добиените вредности (намалување на иницијалниот контактен агол при UV/VIS зрачење) се во согласност со резултатите добиени од [104]. Овој факт го потврдува ефектот на самочистење на нанесените превлеку (E2A и E2P) на различните минерални подлоги.



Слика 49. Иницијален контактен агол на E2A и E2P нанесени врз: а- CRT подлога, б- CFA подлога и в- WG подлога; во функција од времето на UV/VIS зрачењето.

Резултатите од евалуацијата на фотокаталитичката активност врз основа на ефикасноста на деградација на RhB, под дејство на UV/VIS зрачење, се прикажани на Слика 50. Добиените резултати покажуваат значителна фотокаталитичка активност за превлеките E2A и E2P обложени на CRT и WG супстратите, но и нивна занемарлива активност кога истите се обложени на CFA супстратот (само 3.5% за E2P и 5% за E2A превлеката по 24h UV/VIS зрачење). Овој феномен е во директна корелација со површинските својства и порозитетот на супстратите, Табела 13, 14 и 15. Имено, високиот порозитет и високата капиларна апсорпција на водата на CFA супстратот, овозможува навлегување на активната суспензија длабоко во подлогата, оневозможувајќи активација под дејство на светлина во внатрешноста на истата. На оваа подлога останува само мала количина на суспензија која е депонирана на површината, а која е во можност за фотокаталитичка реакција. Очигледната ниска фотокаталитичка активност на превлеките обложени на CFA супстратот го прават овој супстрат несоодветен за понатамошни испитувања во однос на трајноста на превлеките. Супстратот од прозорско стакло (WG) како непорозен примерок покажува речиси иста фотокаталитичка активност кога истата е обложена со E2A или E2P превлека, за време од 24h на UV/VIS зрачење. За разлика од WG, при користење на CRT супстратот се јавува евидентна разлика помеѓу двата типа на превлеку. Имено, по 3,5h UV/VIS зрачење двете превлеку обложени на CRT супстратот покажуваат приближно иста активност, но по 24h UV/VIS зрачење активноста на E2A превлеката беше 42% повисока во однос на E2P превлеката. Согласно стандардот UNI 11259:2008 [167] и дадени литературни податоци во кои RhB е користен како модел полутант [168], за

фотокаталитички активни материјали се сметаат материјалите чија активност достигнува 20% по 4 h UV/VIS зрачење и 50% по 24 h UV/VIS зрачење. Земајќи го в предвид горенаведеното, двете превлеки (E2A и E2P) нанесени на WG супстратот може да се сметаат за фотокаталитички активни материјали, бидејќи покажале по 4h UV/VIS зрачење активност од 48% и 47%, соодветно, а по 24h UV/VIS зрачење нивната активност достигнува 90% и 88%, соодветно. E2A превлеката обложена врз CRT супстратот покажува активноста од 13% по 4 h, но по 24h нејзината ефикасност беше 43% со тенденција да се зголеми, потврдувајќи ги своите добри фотокаталитички карактеристики.



Слика 50. Фотокаталитичка активност на E2A и E2P превлеките нанесени на: а-покривна керамида (CRT), б-компитен материјал (CFA) и в-прозорско стакло (WG)

9.9 Трајност на фотокаталитичките превлеки од систем 3

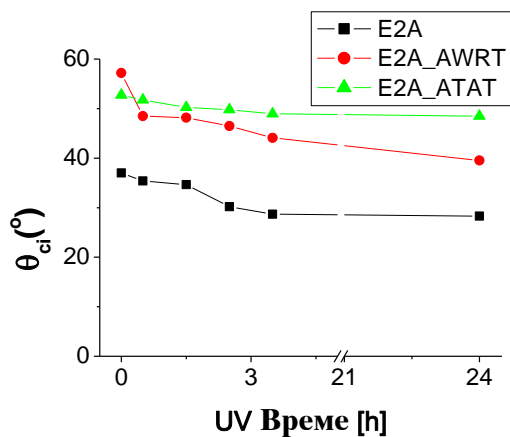
Резултатите од модифицираниот тест на атхезија со самолеплива лента, прикажани во Табела 20, покажуваат добра атхезиона постојаност согласно малата загуба на маса на обложените со превлеки супстрати од CRT и CFA. За разлика од овие две подлоги кај обложената подлога од порзорско стакло WG беше забележано многу позначителана загуба на маса што воедно значи и помала атхезиона постојаност.

Табела 20. Релативна загуба на маса ($\Delta m/S$) одредена со модифицираниот тест со самолепливи ленти

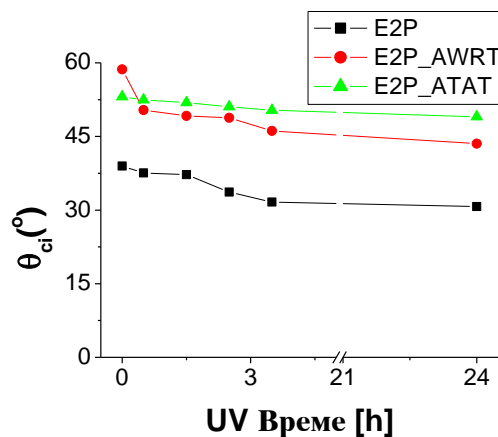
Минерален супстрат	Проба	$\Delta m/S$, [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
CRT	CRT-R*	77.7
	CRT-E2A	64.5
	CRT-E2P	65.7
CFA	CFA-R*	262
	CFA-E2A	248
	CFA-E2P	255
WG	WG-R*	18.2
	WG-E2A	26.8
	WG-E2P	30.4

* Со самолепливите ленти се отстранува депонираниот прав (атмосферската прашина)

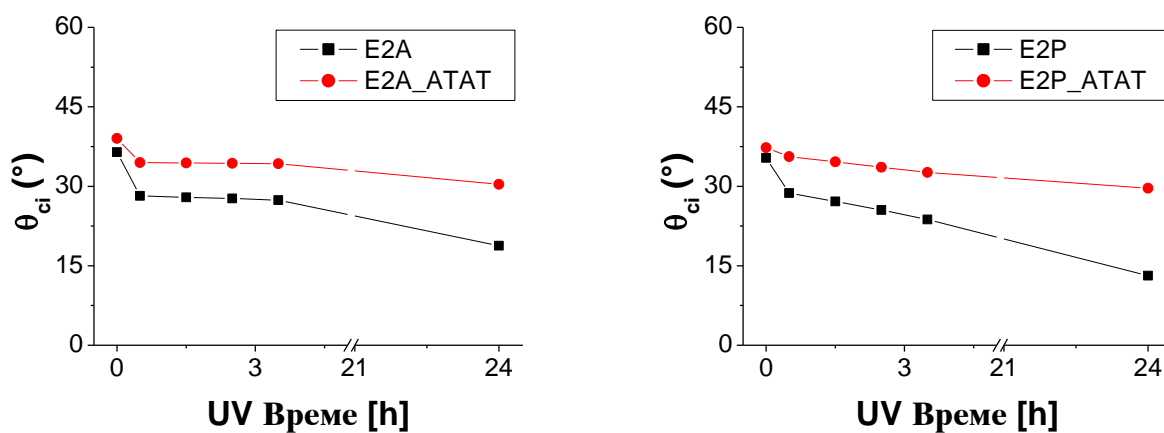
Во Табела 14 споредбено се прикажани вредностите за површинската рапавост (т.е. Ra параметарот) на трите типа референтни супстрати, како и рапавоста на обложените супстрати. Рапавоста на обложените подлоги беше определена пред и после испитувањето на нивната трајноста, тестирана со модифицираната атхезиона метода со самолепливи ленти и тестот на трајност при испирање со вода. Притоа не се појавуваа значителни промени во однос на рапавоста мерена пред и после тестовите за трајност за двата вида на подлоги CRF и CFA. Во случај кај превлеките кои беа нанесени на прозорското стакло, WG, и истите беа подложени на испирање со вода, доаѓа до значително намалување на рапавоста. Исто така, од добиените податоци за микротврдина, Табела 15, може да се забележи незначителен пад на мерените вредности за микротврдина на обложените подлоги по подложувањето на примероците на тестовите за трајност.



а.



б.



B.

Г.

Слика 51. Процена на ефикасноста на самочистење преку контактниот агол, а-*CRT-E2A*, б-*CRT-E2P*, в- *WG-E2A*, г- *WG-E2P* (каде: *E2A* и *E2P* – се обележувањата за превлеките; *AWRT*- означува после тестот со испирање со вода и *ATAT* – укажува на мерења после модифицираниот тест на атхезија со самолепливи ленти)

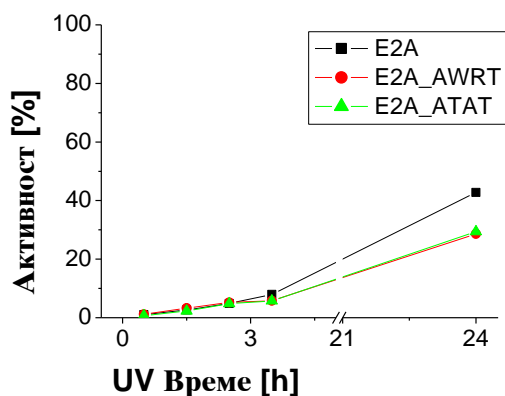
Резултатите за контактниот агол на обложената *CRT* подлога, во функција на времето на *UV/VIS* зрачењето, мерени пред и после соодветните тестови за трајност (испирање со вода и атхезија со самолепливи ленти), се прикажани на Слика 51 (а и б). Евидентен е значителен пораст на контактниот агол по тестот на трајност за двете превлеку (E2A и E2P) нанесени на *CRT* подлогата. Порастот на контактниот агол беше многу позначителен по испирањето со вода на двете превлеку обложени врз *CRT* супстратот, постигнувајќи ги своите максимални вредности на почетокот од експериментот т.е. при пократко време на *UV/VIS* зрачење.

Како резултат на многу малата постојаност при испирање со вода на E2A и E2P превлеките нанесени на прозорско стакло, *WG*, Табела 14, контактниот агол и ефикасноста на фотокаталитичката активност беа мерени само после атхезиониот тест на трајност со самолепливи ленти, Слика 51 (в и г). Притоа доаѓа до мало зголемување на контактниот агол мерен по атхезиониот тест со самолепливи ленти (без влијание на *UV/VIS* зрачење), но во текот на *UV/VIS* зрачењето беше забележано значително опаѓање на вредностите на контактниот агол.

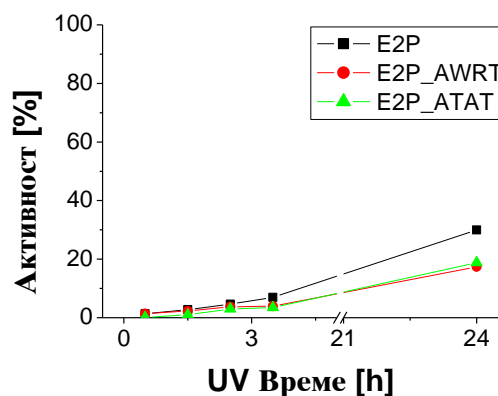
Зголемувањето на вредностите на контактниот агол за обложените *CRT* и *WG* супстрати по применетите тестови за трајност (без влијание на *UV/VIS*

зрачење) може да биде резултат на физичко отстранување на нанесените превлеки и на промена на морфологијата на површината во текот на извршените тестови за трајност. Сепак, постоењето на тренд на опаѓање на вредностите за контактниот агол како функција од UV/VIS зрачењето по направените тестови за трајност на анализираните превлеки, укажува на тоа дека сеуште постои значителна ефективност на самочистење.

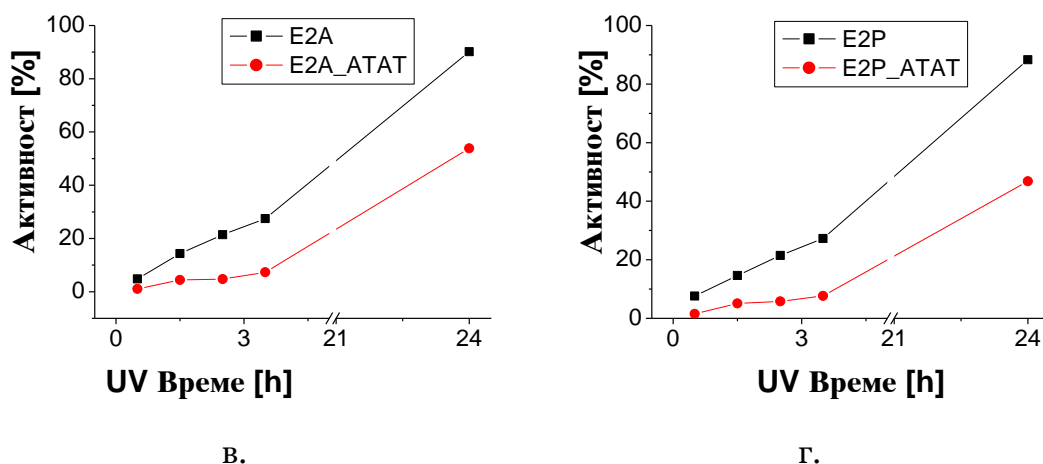
Резултатите од ефективноста на фотокаталитичка деградација на Родамин Б, RhB, со UV/VIS зрачење, пред и после соодветните тестови за трајност на обложените CRT и WG супстрати, се прикажани на Слика 52. Од добиените резултати евидентно е дека до 2,5 часа од UV/VIS зрачење фотокаталитичката активност беше речиси иста пред и после тестовите за трајност (испирање со вода и атхезиониот тест со самолепливи ленти) за обложениот CRT супстрат. Сепак, со зголемување на времето на UV/VIS зрачењето до 24h, фотокаталитичката активност опаѓа до 29% за CRT-E2A примероците после двата теста на трајност, додека уште поголемо намалување беше евидентирано за CRT-E2P примероците, односно до 17,5% после атхезиониот тест и 15,5% после тестот со испирање со вода. Во случај на WG-E2A и WG-E2P примероците, беше забележано многу позначително опаѓање на вредностите за фотокаталитичката активност по 24h UV/VIS зрачење, т.е. соодветно опаѓање на нивната активност до 54% и 47% после атхезиониот тест, (Слика 52 в и г).



а.



б.



Слика 52. Зависност на фотокаталитичката активност од времето на UV/VIS зрачење, а- CRT-E2A, б- CRT-E2P, в- WG-E2A, г- WG-E2P (каде E2A и E2P ги означуваат соодветните превлеки, додека AWRT- после тестот на испирање со вода, и ATAT- после модифицираниот тест за атхезија со самолеплива лента).

Согласно презентираниите резултати, би можеле да заклучиме дека двете превлеки поседуваат релативно добра постојаност кога истите се нанесени на CRT и WG подлоги. При тоа превлеката составена од E2A правот покажува за нијанса подобри фотокаталитички својства од онаа составена од E2P правот, пред и после двата користени тестови за трајност, што укажува на подобра компатибилност и стабилност со CRT и WG подлогите, што е во добра корелација со други објавени резултати [167,168,].

10. СИСТЕМ 4: КОМПОЗИТ ГЛИНА 3/TiO₂

Во овој систем користена е глината 3 како носач на фотокаталитички активната компонента – нано TiO₂.

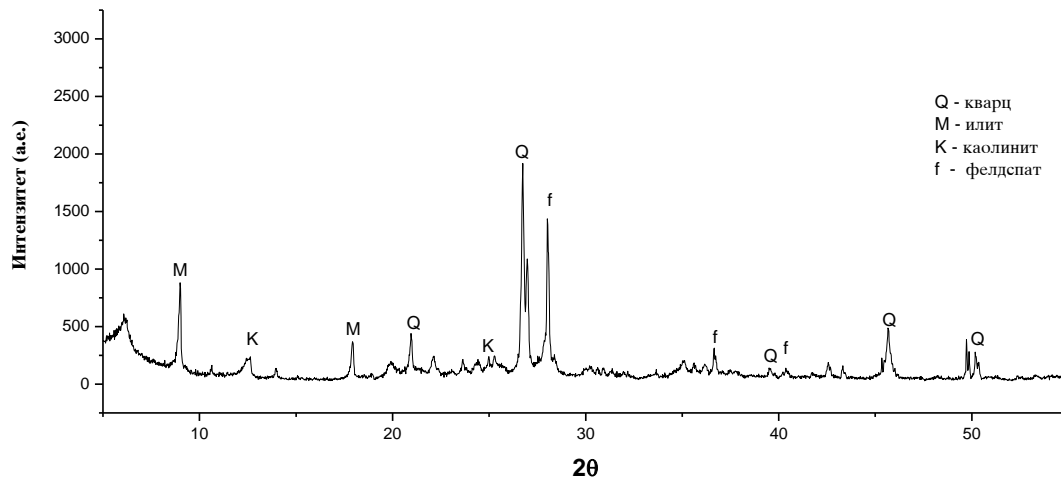
10.1. Карактеризација на глина 3

Хемискиот состав на глината 3 е даден во Табела 21. Од Табелата 20 може да се забележи дека во составот на глината најмногу се застапени SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ оксидите, додека во помала количина се застапени CaO, MgO, Na₂O и K₂O.

Табела 21. Хемиски состав на глината 3

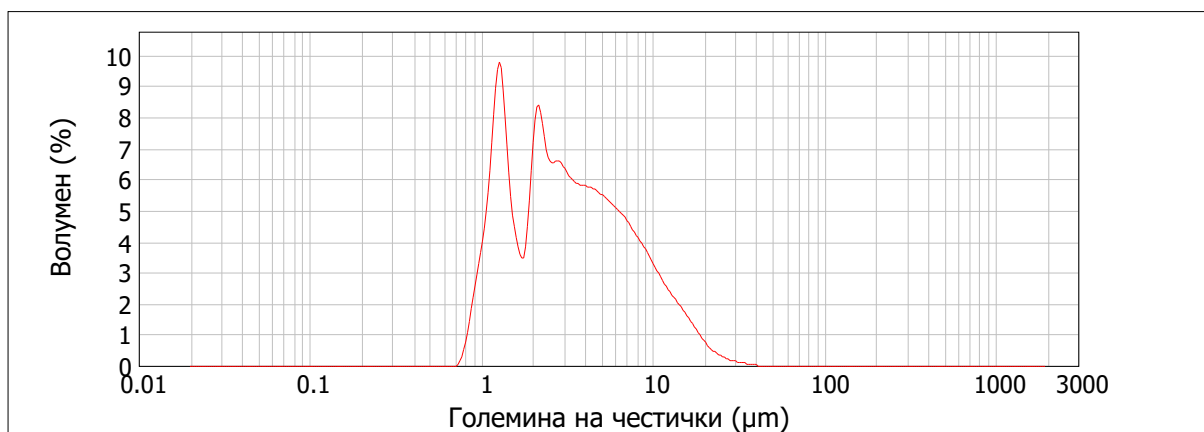
Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	з.ж	Вкупно
Глина	58.79	13.6	9.28	3.59	1.72	/	3.83	2.51	5.79	99.11

Минеролошкиот состав на глината 3 е претставен на рентгенограмот на Слика 53, од каде може да се забележи дека се присутни следните минерални фази: кварц, илит, каолинит и фелдспат.



Слика 53. Рентгенограм на глината 3

Дистрибуцијата на големината на честичките на глината е претставен на Слика 54, од каде може да се забележи дека глината има полимоделна дистрибуција на честичките во интервал од 1 до 60 μm , а најголема застапеност имаат честичките со големина од 1,2 и 2 μm .



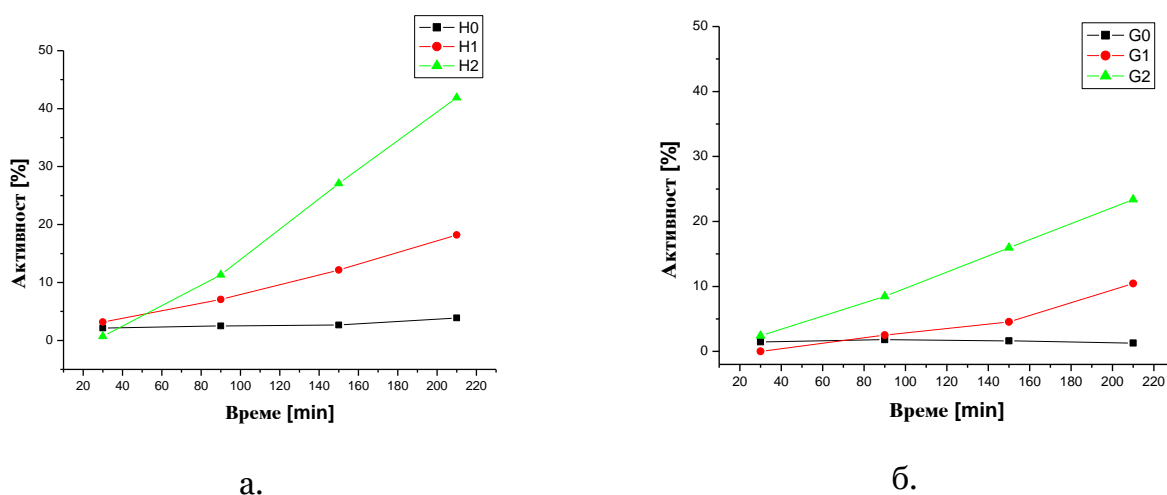
Слика 54. Дистрибуција на големина на честичките на глината 3

Глина со гранулација помала од 5 μm беше користена како носач за импрегнирање на нано TiO_2 (пред процесот на импрегнација со механичка активација).

10.2. Фотокаталитичка активност на систем 4 (глина 3/ TiO_2 композитни правови)

По извршеното импрегнирање со механичка активација на глината 3 со нано TiO_2 , се пристапи кон испитување на фотокаталитичката активност на добиените композитни правови.

Резултатите од испитуваната фотокаталитичка активност на добиените композитни правови од системот 4: глина3/ TiO_2 (G_0 , G_1 ; G_2 ; H_0 ; H_1 и H_2), добиени преку следење на фотокаталитичка деградација на RhB во текот на 210 min UV/VIS зрачење, се претставени на Слика 55 .



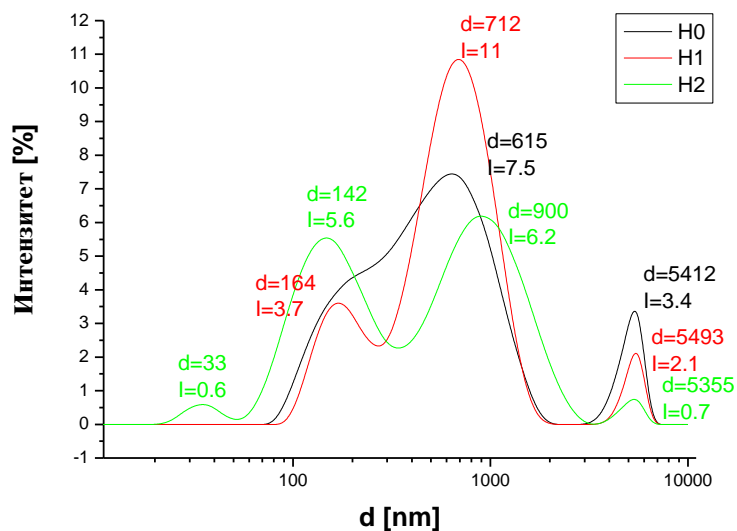
Слика 55. Фотокаталитичка активност на глина 3/ TiO_2 композитни правови: а- прашоци импрегнирани со TiO_2 во атритор: H_0 – глина 3, H_1 – глина 3/3 мас.% TiO_2 , H_2 – глина 3/10 мас.% TiO_2 ; б- прашоци импрегнирани со TiO_2 во планетарна мелница: G_0 – глина 3, G_1 – глина 3/3 мас.% TiO_2 , G_2 глина 3/10 мас.% TiO_2

Од добиените резултати евидентно е дека композитниот прав H_2 има највисока вредност на фотокаталитичка активност 42%. Овој композитен прав е добиен со користење на атритор за импрегнација на нано TiO_2 на глинениот носач. Учеството на TiO_2 во овој композит е 10 мас.%. Композитниот прав G_2 добиен со користење на 10 мас.% TiO_2 , импрегниран во планетарна мелница има фотокаталитичка активност 22%, што е блиска до вредноста за активност на прашкаститот систем H_1 (18%) добиен со импрегнација во атритор и содржина на нано TiO_2 од 3 мас.%. Фотокаталитичката активност на чистата глина која е користена како носач на TiO_2 е незначителна. Согласно добиените резултати за фотокаталитичка активност, Слика 55, може да се заклучи дека

импрегнацијата реализирана со атритор дава подобри резултати и затоа прашкастите системи (Н₀, Н₁ и Н₂) се предмет на понатамошно истражување.

10.3. Гранулометриски состав на систем 4 (глина 3/TiO₂ композитни правови)

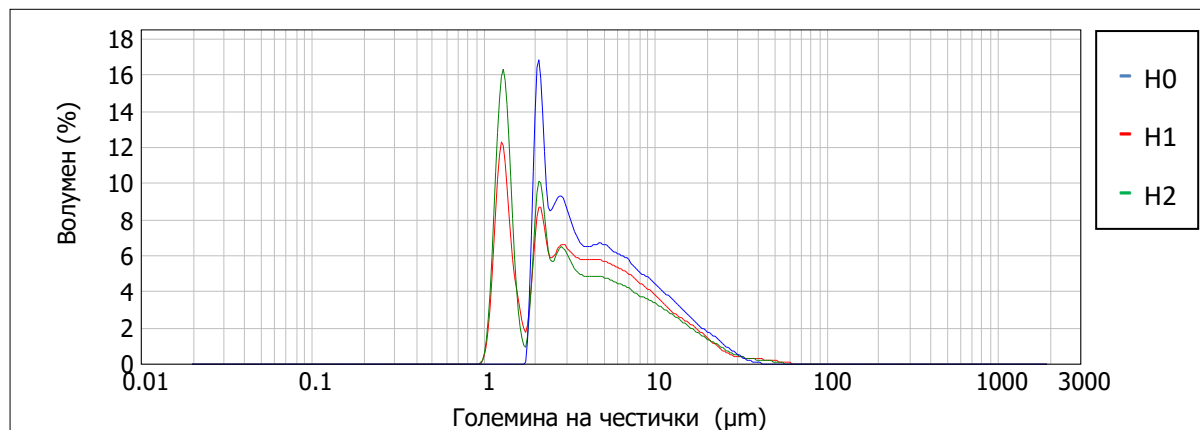
Распределбата на големината на честичките на глината 3 и на композитните правови, Н₁ и Н₂, е прикажана на Слика 56.



Слика 56. Распределба на големината на честичките на глината 3, Н₀ и на композитните правови, Н₁ и Н₂

Од прикажаните криви за распределба на големината на честичките, Слика 56, може генерално да заклучиме дека трите прашкасти системи се полидимензионални. Имено, глината 3, Н₀, има бимоделна распределба на големината на честичките каде преовладуваат честичките со димензии од 0.9 до 1.1 μm при максимална застапеност на честички со дијаметар од 0.615 μm . Максималната застапеност на честичките со дијаметар од 5.4 μm го карактеризираат вториот пик од бимоделната крива. Со механичкото импрегнирање на 3 мас.% TiO₂ (користење на атритор) доаѓа до намалување на големината на честичките и од бимоделна распределба преминува на тримоделна распределба на големина на честичките со максимална застапеност на честички со дијаметар од: 0.164, 0.712 и 5.5 μm . Четиримоделната распределба на големината на честичките со максимална застапеност на честички со дијаметар од: 33 nm, 142 nm, 900 nm и 5.35 μm е

добиена при импрегнација на 10 мас. % TiO_2 во атритор. Кај овој композитен систем, Н2, евидентна е малата присутност на честичките со микро димензии, а во однос на другите два системи (Н1 и Н0), преовладува застапеноста на честичките во нано димензии што потекнува од количината на импрегниран TiO_2 , како и од начинот на импрегнација (атритор). Овој феномен влијае позитивно на стабилноста, фотокаталитичката активност и останатите карактеристики на овој композитен прав.



Слика 57. Распределба на големината на честички за правовите Н0, Н1 и Н2, одредена со Malvern Mastersizer 2000 instrument.

Од прикажаната распределба на големина на честички за добиените прашкасти системи (Н0, Н1 и Н2), Слика 57, може да забележиме дека преовладуваат честчки со димензии од 1 до 2 μm карактеристични за прашкастите системи Н1 и Н2, додека покрупните честички со димензии до 10 μm се помалку застапени. Прашкастиот систем, Н0, се карактеризира со поголемо присуство на честички со димензии од 2 до 10 μm . Во Табела 22 се прикажани средните дијаметри на честичките, d_{50} , од каде може да се забележи дека композитниот прав Н2 се одликува со најниска вредност – 3.49 μm .

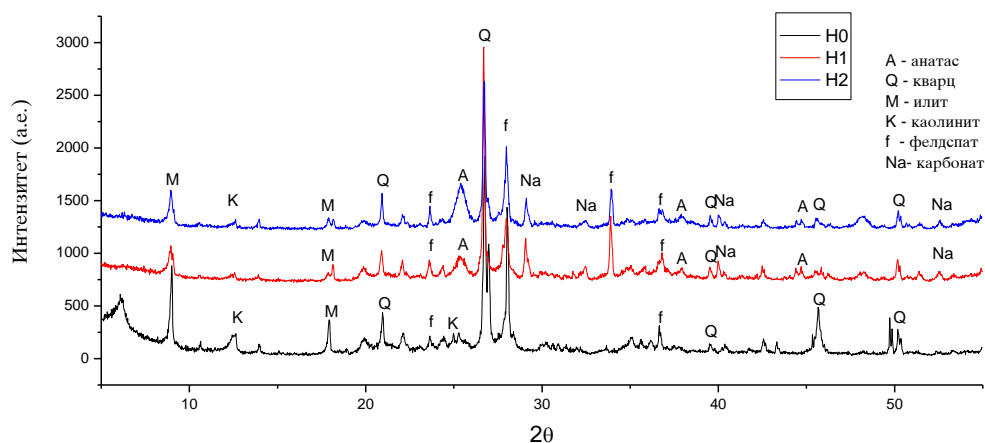
Табела 22. Средна големина на честички, d_{50} , μm

Композитни паравови	d_{50} , μm
Н0	3.49
Н1	3.93
Н2	4.20

10.4. Фазен состав на систем 4 (глина 3/ TiO_2 композитни правови)

Фазниот состав на глината 3, Н0, како и на композитните прашоци, Н1 и Н2, е претставен на Слика 58. Главно, како доминантни минерални фази се:

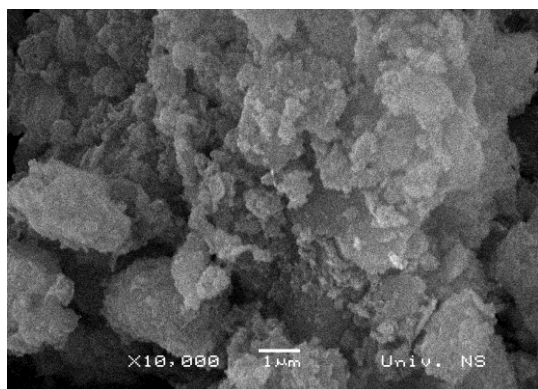
кварц, фелдспат, илит, каолинит и карбонати. Евидентираното присуство на Na_2CO_3 потекнува од процесот на механичка активација кој беше користен со цел да се одржи бараната рН вредност. TiO_2 – анатас е присутен и во двата композитни правови, Н1 и Н2, додека рутилната фаза на TiO_2 не е идентификувана.



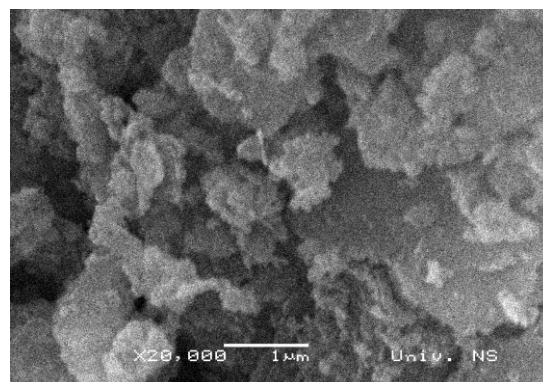
Слика 58. Рентгенограми на глината 3, Н0, и на композитните правови Н1 и Н2

10.5. Морфологија на правовите од систем 4 (глина 3/ TiO_2 композитни правови)

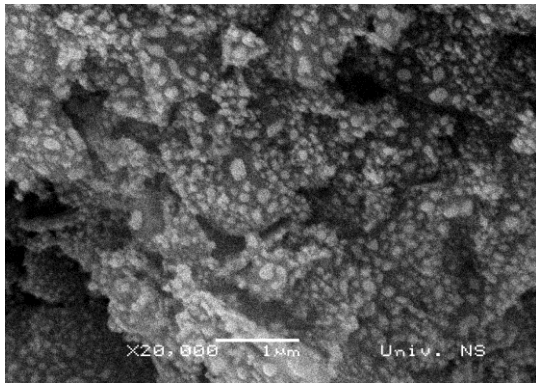
Морфологијата на глината 3, Н0, како и на композитниот прав Н2 се прикажани на Слика 59, а во Табела 23 даден е хемискиот состав во точка на композитниот прав Н2.



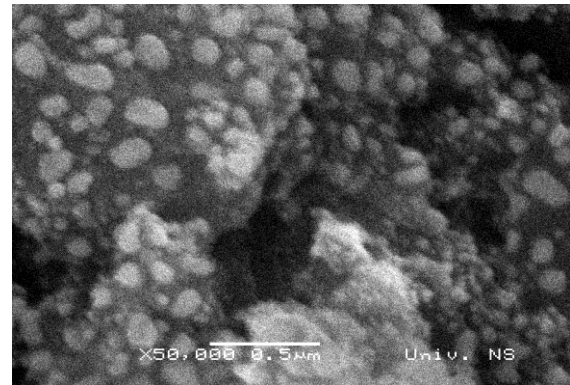
а.



б.



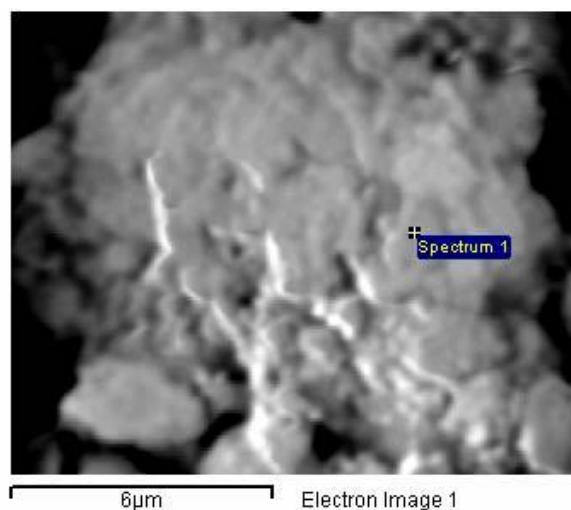
В.



Г.

Слика 59. SEM микрофотографији на морфологија на честичките од глината, Н₀, и композитниот прав Н₂, а- x 10 000, bar 1 μm; б- x 20 000, bar 1 μm за ист сегмент од Н₀ правот; в- x 20 000, bar 1 μm и г- x 50 000, bar 0.5 за различен сегмент од Н₂ правот

Од SEM микрофотографиите, Слика 59 (а и б) може да се види типичната морфологија на силикатен глинен материјал потврдено преку присуство на очекуваните елементи како: алуминиум-Al, силициум-Si, натриум-Na, калиум-K, манган-Mn, кислород-O и железо-Fe, кои беа регистрирани со EDS анализата, Слика 60. Евидентно е присуство на агломерати со димензии од 0.5 до 3 μm. На Слика 59 (в и г) евидентно е густото присуство на бели агломерати (со димензии < 0.2 μm) кои се хомогено дистрибуирани на површината од глинените супстрат. Со помош на реализираната хемиска анализа во точка (EDS – Спектар 1), Табела.23, се потврдува и присуството на TiO₂ на глинената површина кој е резултат на механичката импрегнација.



Слика 60. SEM/EDS анализа во точка на Н₂ правот

Табела 23. Резултати од хемиската анализа (EDS) во точка на Н2 правот

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe	Вкупно
Спектар 1	49.64	6.39	1.98	6.35	16.33	0.98	13.90	0.34	4.09	100

По направената карактеризација на композитни правови, Н1 и Н2, беше формирана фотокаталитичка суспензија со користење на композитниот прав Н2, согласно претходно наведената постапка во експерименталниот дел. Зета потенцијалот (ζ) на добиената суспензија е прикажан во , Табела 24.

Табела 24. Зета-потенцијал на композитниот прав Н2, mV

Композитен прав	ζ -потенцијал, mV
Н2	29.6

Од добиените резултати во Табела 24 можеме да забележиме дека суспензијата подготвена од Н2 композитен прав има пониска вредност на зета потенцијалот од претходно мерените Е2А и Е2Р суспензии (систем 3) што воедно ја прави помалку стабилна во однос на овие две суспензии. Оваа намалена стабилност, согласно вредноста за зета потенцијалот, може да биде резултат на распределбата на големината на честичките на почетните правови од кои се направени суспензиите, како и од самата природа на правовите, и истата би можела да се одрази во понатамошната примена на суспензиите.

Добиената суспензија со содржина на композитен прав Н2 беше нанесена на трите типа минерални супстрати (порозен, високопорозен и непорозен), а потоа се пристапи кон нивна карактеризација.

10.6. Карактеризација на обложените минерални супстрати

10.6.1 Коефициент на капиларна апсорпција

Вредностите за коефициентот на капиларна апсорпција на вода за различните супстрати: референтни и обложени со превлека формирана од суспензија која содржи композитен прав Н2 се претставени во Табела 25.

По нанесување на превлеките врз минералните супстрати, доаѓа до опаѓање на коефициентот на капиларна апсорпција на вода кај сите примероци [105]. Ова намалување на коефициентот на капиларна апсорпција е релативно мало за CRT супстратот по додавање на превлеката, додека CFA супстратот покажува

изразито високи вредности на капиларна апсорпција и по нивно обложување со превлеки, но сепак евидентно доаѓа до делумно намалување на вредноста за коефициентот на капиларна апсорпција на вода. Примероците од прозорско стакло и по нанесување на превлека покажуваат занемарливи вредности за коефициентот на капиларна апсорпција. При споредба на резултатите за коефициентите на капиларна апсорпција на различните супстрати по нивно обложување со превлеки од системот 3 (носач глина 2) и системот 4 (носач глина 3), може да се заклучи дека превлеката која го содржи композитниот прав Н₂ (систем 4) повеќе влијае на намалувањето на коефициентот на капиларна апсорпција на применуваните супстрати.

Табела 25. Коефициент на капиларна апсорпција на вода (А) за референтни минерални супстрати и за обложени минерални супстрати со превлека која содржи Н₂ композитен прав

Минтерален супстрат	А [kg/m ² min ^{1/2}]
Покривна керамида, CRT	
CRT-R	0.73
CRT-H ₂	0.54
Композит глина – летачка пепел, CFA	
CFA-R	8.22
CFA-H ₂	5.72
Прозорско стакло, WG	
WG-R	1.04x10 ⁻⁶
WG-H ₂	1.02x10 ⁻⁶

10.6.2. Површински карактеристики на минералните супстрати

Површинските карактеристики (површинска рапавост и Vickers-ова микротврдина) испитувани пред и по обложување со превлеката на база на композитниот прав Н₂, врз различните минерални супстрати овозможуваат следење на површинските промени кои влијаат врз функционалните својства на обложените примероци.

Површинска рапавост

Резултатите од испитувањата на површинската рапавост на референтните и покриените супстрати со превлеката (која содржи Н₂ композитен прав) се

прикажани во Табела 26. Од овие резултати се забележува незначителен пораст на површинската рапавост со нанесување на превлеката врз подлогата од прозорско стакло, WG, а кај CRT-H2 примерокот рапавоста исто така е зголемена. Кај CFA супстратот евидентно е незначително намалување на површинската рапавост по нанесување на превлеката (која го содржи композитното прав H2) што е резултат на релативно високата порозност на овој супстрат во однос на претходните два супстрата.

Табела 26. Површинска рапавост (R_a параметар)

Минерален супстрат	R_a [μm]		
	Референтни и покриени со превлека супстрати	Супстрати со превлеки по тест за атхезија (со лента)	Супстрати со превлеки по тест со испирање со вода
Покривна керамида, CRT			
CRT-R	2.45	-	-
CRT-H2	2.53	2.49	2.47
Композит глина и летачка пепел, CFA			
CFA-R	12.31	-	-
CFA-H2	12.25	12.27	12.28
Прозорско стакло, WG			
WG-R	0.09	-	-
WG-H2	0.20	0.17	0.09

Микротврдина

Резултатите од Vickers-овиот тест за микротврдина (HV) се прикажани во Табела 27 и истите покажуваат незначително подобрување на микротврдината на супстратите по нивно обложување со превлеката. Ова зголемување на микротврдината по нанесување на превлеките би можело, главно, да се препише на присуството на поголема количина кристални честички на обложените подлоги [105].

Табела 27. Vickers-ова микротврдина (HV)

Минерален супстрат	Vickers-ова микротврдина, HV		
	Референтни и покриени со превлека супстрати	Супстрати со превлеку по тест за атхезија (со лента)	Супстрати со превлеку по тест со испирање со вода
Глинена керамида, CRT			
CRT-R	45.0	-	-
CRT-H ₂	46.4	45.8	46.0
Композит глина – летачка пепел, CFA			
CFA-R	13.3	-	-
CFA-H ₂	13.6	13.5	13.6
Прозорско стакло, WG			
WG-R	453.0	-	-
WG-H ₂	455.5	455.0	453.0

10.6.3. Хидрофилност на супстратите и превлеките

Резултатите од средните вредности на иницијалниот контактен агол θ_{ci} за референтните подлоги (CRT-R, CFA-R и WG-R) и за обложените подлоги со превлека (CRT-H₂, CFA-H₂ и WG-H₂) се прикажани во Табела 28. Вредностите на θ_{ci} за референтните супстрати се пониски од 90°, што покажува дека применетите подлоги се хидрофилни. По нанесување на превлеката на супстратите, контактниот агол главно се намалува, што дополнително ја зголемува хидрофилноста на подлогите [104,105]. Вредноста на θ_{ci} за прозорското стакло како подлога се намалува за речиси 60% кога истата беше обложена со превлека. Исто така, треба да се истакне дека мерењата на контактниот агол за CRT и WG подлогите беше направено со дестилирана вода додека за CFA примероците како работна течност беше користен глицерол. Согласно високите вредности за капиларна апсорпција на CFA подлогата, нанесените капки вода инстантно пенетрираа во подлогата и притоа беше невозможно да се мери контактниот агол со користење на дестилирана вода како работен флуид.

Табела 28. Средна вредност на иницијалниот контактен агол θ_{ci}

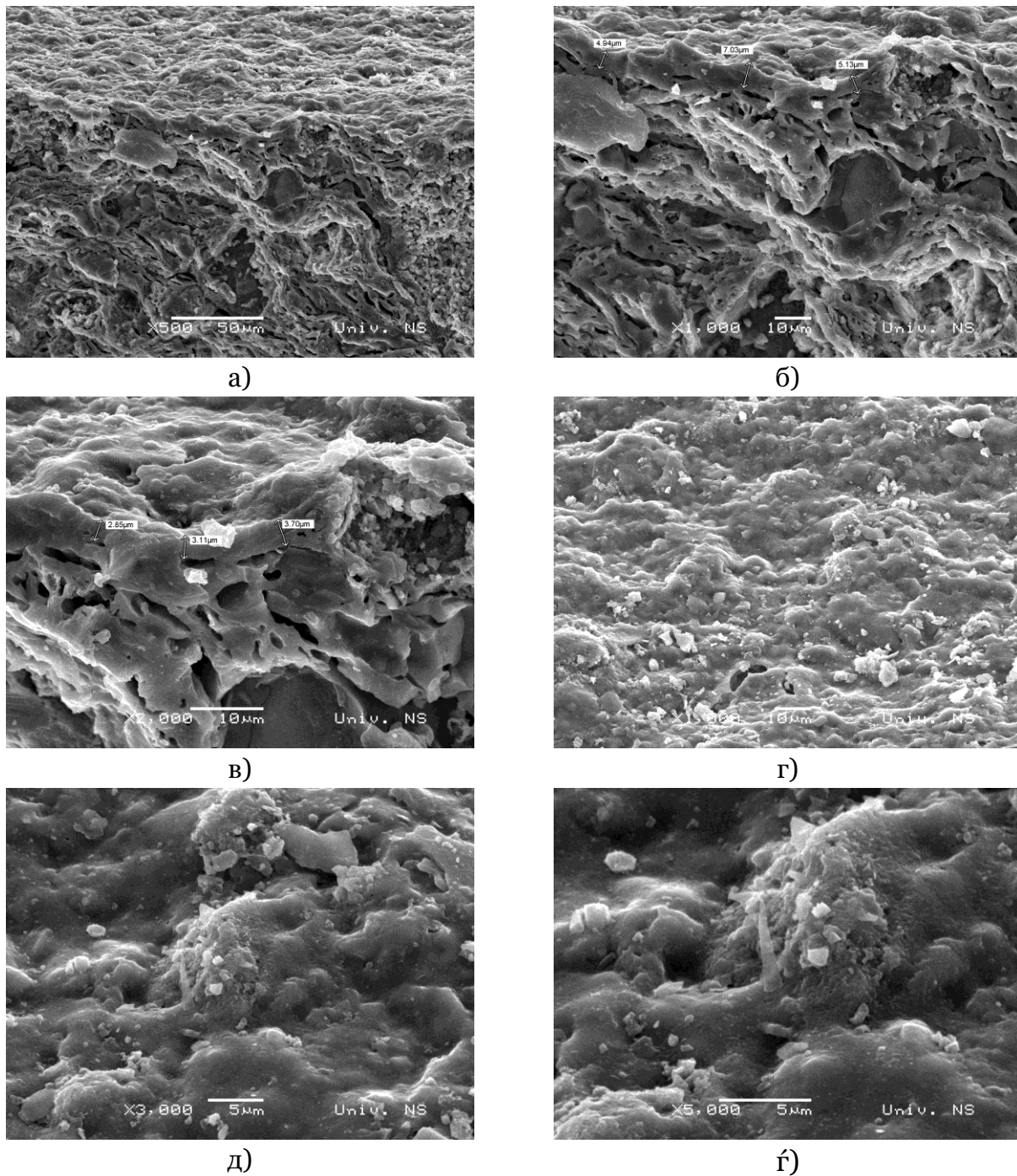
Минерален супстрат	Среден иницијален контактен агол, θ_{ci} (°)
Покривна керамида, CRT	Вода како течен медиум
CRT-R	54.7
CRT-H ₂	43.24
Композит глина –летачка пепл, CFA	Вода како течен медиум
CFA-R	52.56
CFA-E ₂ A	38.35
Прозорско стакло, WG	Глицерол како течен медиум
WG-R	67.02
WG-H ₂	28.13

10.7. Микроструктура на превлеки од систем 4

Микроструктурата е следена кај примероците од покривни керамида, CRT, обложени со превлеката на база на композитниот прав H₂, а при тоа земено е во предвид дека се работи за супстрат чија површинска порозност би можела да влијае на фотокаталитичката реакција. На Слика 61 (а,б,в) прикажани се SEM микрографиите кои претставуваат попречен пресек на CRF-H₂ примероците.

Евидентно е дека превлеката има одлична адхезија на CRT супстратот. Нејзината дебелина е варијабилна од 2 до 7 μm . Истата поседува добра густина во однос на порозниот супстрат. Во однос на попречниот пресек на CRF супстратот може да се види типична микроструктура карактеристична за синтерување во присуство на течна фаза. Евидентни се региони со течна фаза околу кои се присутни елонгирани пори (каверни) со димензии до 10 μm . Присутните зрна од супстратот по својата морфологија потсетуваат на зрна од кварц.

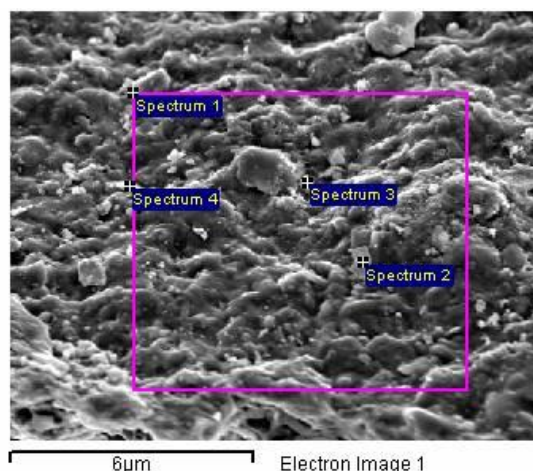
Превлеката на база на композитниот прав H₂ нанесена на CRT супстратот е хомогено дистрибуирана на површината, Слика 61 (г, д, ё).



Слика 61. SEM микрографији на попречен пресек на CRT-H2 примерокот (а-х 500, bar 50 μ m; б – дел од а, x 1000, bar - 10 μ m; в – дел од б, x 2000, bar - 10 μ m) и површина на обложената превлека на база на H2 композитниот прав на површината од CRT супстратот (г – x 1500, bar 10 μ m; д – x 3000, bar 5 μ m; е – x 1500, bar 10 μ m; ф – детал од б, x 5000, bar 5 μ m)

На Слика 62 и Табела 29 прикажани се резултатите од EDS анализата направена во повеќе точки (обележани како Спектар 1-4) од површината на превлеката. При тоа е утврдено присуството на повеќе елементи кои се

карактеристични за глината 3, како и присуството на Ti кој е хемиска основа на инкорпорираниот TiO₂.



Слика 62. SEM/EDS анализа на превлеката CRT-E2A (површина на супстратот)

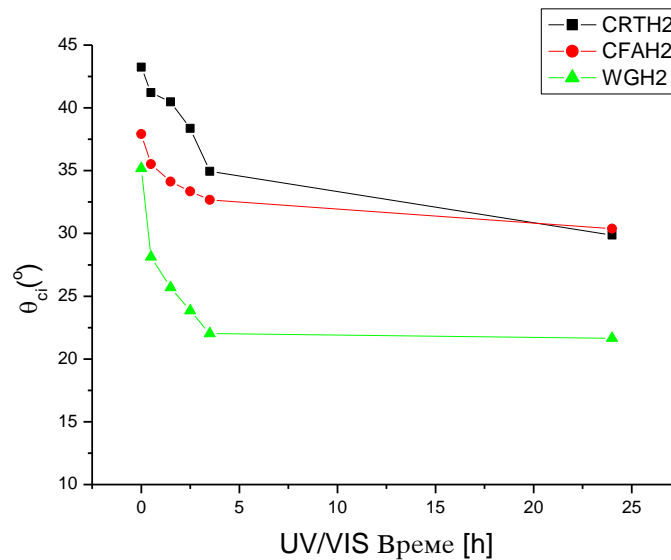
Табела 29. Резултати од EDS анализа на CRT-E2A превлеката (површина на супстратот)

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Вкупно
Спектар 1	41.46		2.34	11.21	24.47	1.91	7.38	2.20	8.74	100.00
Спектар 2	13.22		0.45	2.18	2.90	0.19	1.39	0.37	1.37	100.00
Спектар 3	53.53	1.40	2.81	10.03	18.76	2.14	4.28	2.08	4.97	100.00
Спектар 4	26.86		1.24	20.54	17.16	2.81	6.85	1.83	22.70	100.00

10.8. Самочистечки и фотокаталитички својства на обложените минерални супстрати со превлеку од систем 4

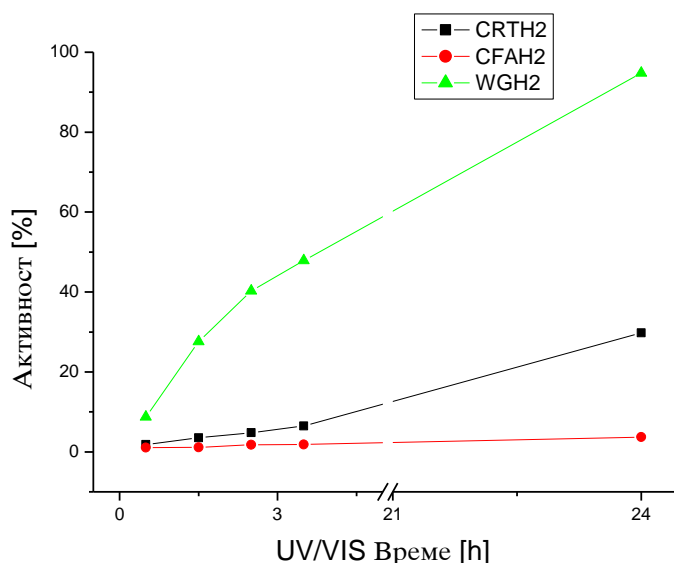
Самочистечките својства на обложените минерални супстрати се проценети со мерење на иницијалниот контактен агол при 24h UV/VIS зрачење, Слика 63. Добиените вредности (намалување на иницијалниот контактен агол при UV/VIS зрачење) укажуваат на добри самочистечки својства. Изразито намалување на иницијалниот контактен агол, θ , се забележува во првите 4h од UV/VIS зрачењето, а потоа помало намалување на контактниот агол е

забележано за CRT-H₂ и CFA-H₂, а за WG-H₂ примерокот практично е константна вредноста. Овој факт го потврдува ефектот на самочистење на нанесената превлека врз различните минерални подлоги.



Слика 63. Иницијален контактен агол на превлеката на база на H₂ композитен прав нанесена врз: CRT, CFA и WG супстраи како функција од времето на UV/VIS зрачењето.

Оценката на фотокаталитичката активност врз основа на ефикасноста на деградација на RhB, под дејство на 24h UV/VIS зрачење, е прикажана на Слика 64. Добиените резултати покажуваат значителна фотокаталитичка активност на превлеката обложена на WG подлогата (90% после 24h), мала активност кај CRT-H₂ (22% по 24h), и занемарлива активност кога истата е нанесена на CFA подлога. Овој феномен е во директна корелација со површинските својства и порозитетот на подлогите (Табела 25, 26 и 27). Имено, високиот порозитет и високата капиларна апсорпција на вода на CFA супстратот, овозможува навлегување на активната суспензија длабоко во подлогата, оневозможувајќи активација под дејство на светлина во внатрешноста на истата. На оваа подлога останува само мала количина од суспензијата која е депонирана на површината, а која овозможува фотокаталитичка реакција. Очигледната ниска фотокаталитичка активност на CFA подлогата обложена со превлеката на база на композитниот прав H₂, ја прави оваа подлога несоодветна за понатамошни испитувања во однос на трајноста на превлеката.



Слика 64. Фотокаталитичка активност на превлеката на база на H₂ композитниот прав нанесена на: покривна керамида (CRT), композитен материјал (CFA) и прозорско стакло (WG)

10.9. Трајност на фотокаталитичките превлеки од систем 4

Резултатите од модифицираниот тест на атхезија со самолеплива лента, прикажани се во Табела 30. Истите покажуваат добра атхезиона постојаност согласно малата загуба на маса на CRT и CFA супстратите на кои е нанесена превлеката на добиена од H₂ композитниот прав. За разлика од овие две подлоги, кај подлогата од порзорско стакло, WG, на која беше нанесена истата превлека беше забележано многу позначителана загуба на маса што воедно значи и помала атхезиона постојаност.

Табела 30. Релативна загуба на маса ($\Delta m/S$) одредена со модифицираниот тест со самолепливи ленти

Минерален супстрат	Проба	$\Delta m/S$, [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
CRT	CRT-R*	77.7
	CRT-H ₂	65.5
CFA	CFA-R*	262
	CFA-H ₂	250
WG	WG-R*	18.2
	WG-H ₂	27.7

* Со самолепливите ленти се отстранува депонираниот прав (атмосферската прашина)

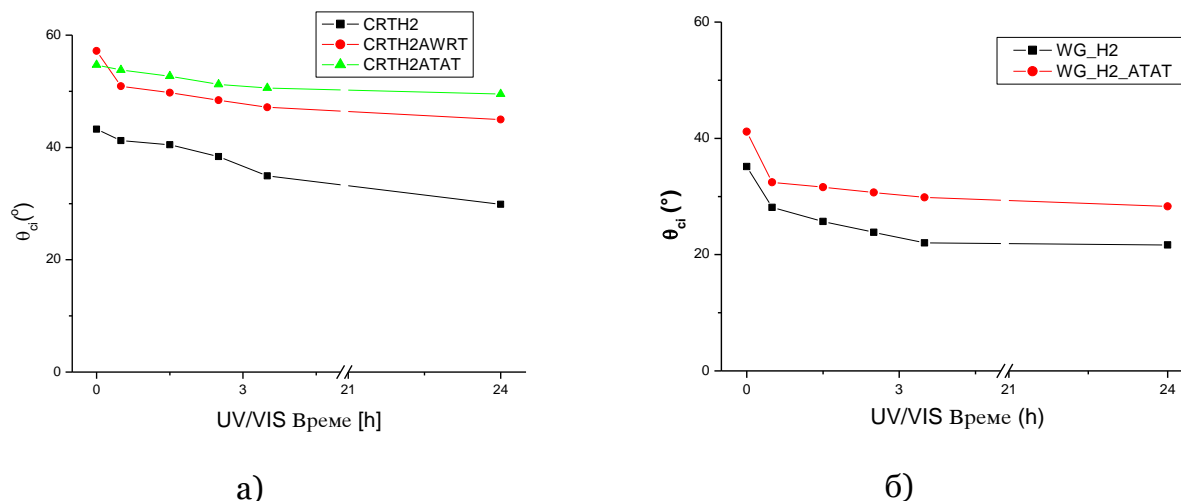
Во Табела 26 споредбено се прикажани вредностите за површинската рапавост (т.е. Ra параметарот) на трите типа референтни подлоги како и нивната рапавост по обложување со превлеката на база на H2 композитниот прав. Истата е определена пред и после испитувањата на нивната трајност (модифицираната атхезиона метода со самолепливи ленти и тестот на трајност при испирање со вода). Притоа не се појавуваа значителни промени во однос на рапавоста мерена пред и после тестовите за трајност за двата вида на подлоги CRF и CFA. Во случај кога превлеката беше нанесена врз подлога од прозорско стакло, WG, и истата беше подложна на испирање со вода, доаѓа до значителен пад на рапавоста. Од податоците прикажани во Табела 27, може да се забележи незначителен пад/константност на вредностите за микротврдина на обложените подлоги по подложувањето на примероците на тестовите за трајност.

Резултатите за контактниот агол на обложената CRT подлога како функција од времето на UV/VIS зрачење, мерени пред и после соодветните тестови за трајност (испирање со вода и атхезија со самолепливи ленти), се прикажани на Слика 65 (а и б). Се забележува значителен пораст на контактниот агол по тестот на трајност за превлеката нанесена на CRT подлогата. Порастот на контактниот агол беше поголем по испирањето со вода на превлеката обложена врз CRT супстратот, постигнувајќи ги своите максимални вредности на почетокот од експериментот т.е. при пократко време на UV/VIS зрачење.

Како резултат на многу малата постојаност при испирање со вода на превлеката нанесена на прозорско стакло, WG, Табела 28, контактниот агол и ефикасноста на фотокаталитичката активност беа мерени само после атхезиониот тест на трајност со самолепливи ленти, Слика 65 (б) и Слика 66 (б). Притоа доаѓа до мало зголемување на контактниот агол мерен по атхезиониот тест со самолепливи ленти (без влијание на UV/VIS зрачење), но во текот на UV/VIS зрачењето беше забележано значително опаѓање на вредностите на контактниот агол.

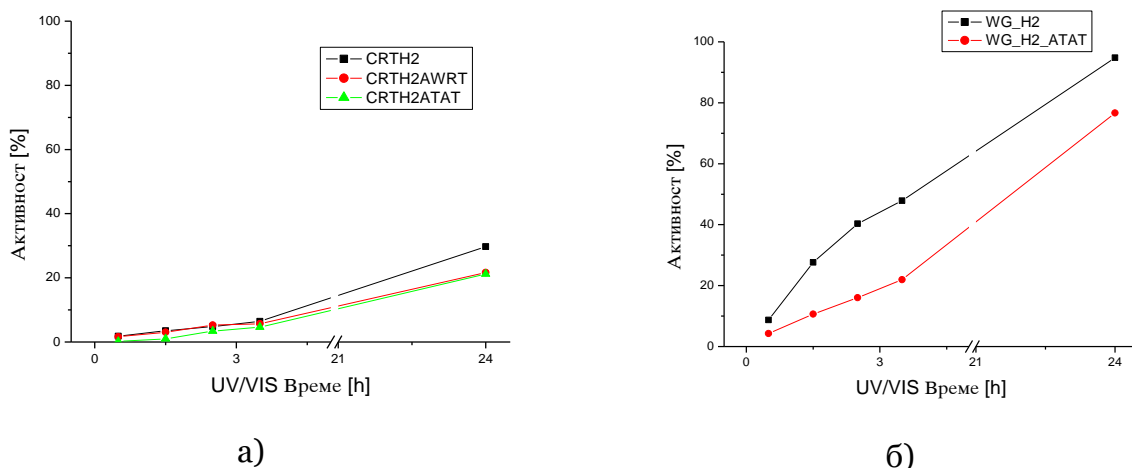
Зголемувањето на вредностите на контактниот агол за обложените CRT и WG супстрати по применетите тестови за трајност (без влијание на UV/VIS зрачење) може да биде резултат на физичко отстранување на нанесените превлеки и на промената на морфологијата на површината во текот на

извршените тестови за трајност. Сепак, постоењето на тренд на опаѓање на вредностите за контактниот агол како функција од времето на UV/VIS зрачење по направените тестови за трајност на анализираните превлеку, укажува на тоа дека сèуште постои значителна ефективност на самочистење.



Слика 65. Процена на ефикасноста на самочистење преку контактниот агол, а) CRT-H2 и б) WG-H2 (каде: CRTH2 и WGH2 – се обележувањата на супстратите обложени со превлеката на база на H2 композитниот прав; AWRT- означува после тестот со испирање со вода и ATAT – означува на мерења после модифицираниот тест на атхезија со самолепливи ленти)

Оценката за фотокаталитичка деградација на Родамин Б, RhB, со UV/VIS зрачење во тек на 24h, пред и после соодветните тестови за трајност на обложените CRT и WG супстрати, се прикажани на Слика 66. Од добиените резултати е евидентно дека до 3,5h UV/VIS зрачење фотокаталитичката активност беше речиси иста пред и после тестовите за трајност (испирање со вода и атхезиониот тест со самолепливи ленти) за обложениот CRT супстрат. Сепак, со зголемување на времето на UV/VIS зрачењето до 24h, фотокаталитичката активност опаѓа до 18% за CRT-H2 примероците после двата теста на трајност. Во случај на примероците од прзорско стакло обложени со превлеката, WG-H2, беше забележано многу позначително опаѓање на вредностите за фотокаталитичката активност по 24h од UV/VIS зрачењето, т.е. соодветно опаѓање на нивната активност до 77% после аплицираниот атхезионен тест, Слика 66 (б).



Слика 66. Зависност на фотокаталитичката активност од времето на UV/VIS зрачење, а. CRT-H₂, б. WG-H₂ (AWRT- после тестот на испирање со вода, и ATAT- после модифицираниот тест за адхезија со самолеплива лента).

Согласно презентираниите резултати би можеле да заклучиме дека превлеката формирана со композитниот прав H₂ поседува релативно добра постојаност кога истата е нанесена на CRT подлогата, што ја потврдува нејзината добра компатибилност и стабилност на оваа подлога.

ЗАКЛУЧОК:

Во оваа докторска дисертација согласно поставените цели, реализираните истражувања и дискусија на добиените резултати донесени се следните заклучоци:

-Синтетизирани се четири вида на превлеки на база на нано TiO_2 кој е носител на активна фотокаталитичка компонента, а како носачи користени се глини (природни и синтетизирана);

-Природните глини се со различно потекло (Полска, Србија и Македонија) и истите имаа различен хемиски и минеролошки состав т.е. глината од Полска беше од каолинитски вид, додека останатите две глини од Србија и Македонија беа илитски;

-Синтетизирана беше анјонска глина со користење на метод на копреципитација со што се доби слоест двоен хидроксид (LDH) на база на ZnAl ;

-Композитни материјали на база на глина (природна и LDH) и нано TiO_2 беа добиени со цел да се импрегнира нано TiO_2 на носач од глина;

-Импрегнација беше реализирана со вакуум испарување и механичко активирање (планетарна мелница) кај системот 1 (ZnAl-LDH/TiO_2) и механичко активирање (планетарна мелница и атритор) кај системите 2, 3 и 4;

- TiO_2 на глинените носачи беше импрегниран во количина од 3 и 10 мас.%, при што по реализираната карактеризација на добиените прашкасти системи од аспект, на фотокаталитичка активност, распределба на големина на честички, фазен состав и морфологија се заклучи дека количината од 10 мас.% TiO_2 кај сите синтетизирани прашкасти системи е оптимална;

-Во однос на начинот на импрегнација на нано TiO_2 на глинените носач, по реализираните истражувања во однос на распределбата на големината на честичките, фазниот состав, морфологијата и фотокаталитичката активност на добиените прашкасти системи може да се заклучи дека механичката активација реализирана во атритор (системи 2, 3 и 4) овозможува добивање на

мономоделни прашкасти системи или правови со тесна дистрибуција на честички со поголема кристализираност и поголема фотокаталитичка активност. Кај системот 1 (ZnAl-LDH/TiO₂) механичката активација во планетарна мелница покажа подобри резултати;

-Добиените композити правови на база нано TiO₂ и глина (систем 1:ZnAl-LDH/TiO₂; систем 2, 3, и 4) во количина од 0.5 g и растворени во 100 ml вода во присуство на средство за диспергирање беа користени за добивање на суспензии кои со спреј метод беа нанесени на минерални супстрати;

-Користени беа три вида минерални супстрати со различна порозност означени како порозен супстрат (керамида со коефициент на капиларна апсорпција на вода $A = 0.73 \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{-0.5}$), високо порозен супстрат (композит: глина – летачка пепел добиен во лабораториски усолви со користење на глина-60 мас.% и летачка пепел-40 мас.%, со коефициент на капиларна апсорпција на вода $A = 8.22 \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{-0.5}$) и непорозен супстрат (стакло со коефициент на капиларна апсорпција на вода $A = 1.04 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ min}^{-0.5}$). Површинските карактеристики (рапавост и Vickers-ова микро-тврдина) и хидрофилноста беа испитувани кај минералните супстрати пред и после нанесување на превлеките и тестовите за трајност на превлеките (испирање со вода и адхезиониот тест со самолепливи ленти);

-Формираната превлека, B2, од системот 1 нанесена на неоргански супстрат (покривна керамида) покажа фотокаталитичка активност од 17.57% после 3.5h UV/VIS зрачење и 62.16% после 24h UV/VIS зрачење. Фотокаталитичката активност по тестот за трајност (испирање со вода) беше незначително намалена на 10.09% после 3.5h UV/VIS зрачење и 54.26% после 24h UV/VIS зрачење ја потврдува добрата стабилност на синтетизираната превлека B2. Во однос на самочистечките особини на превлеката B2 евидентен е опаѓачки тренд на вредностите за контактниот агол после тестот за трајност (испирање со вода) со што се потврдува добрата постојаност и компатибилноста на синтетизираната B2 превлека со субстратот од покривна керамида.

-Формираната превлека, D2, од системот 2 нанесена на неоргански супстрат (покривна керамида) покажа фотокаталитичка активност од 19.23% после 3.5h UV/VIS зрачење и 70.49% после 24h UV/VIS зрачење. Фотокаталитичката

активност по тестот за трајност (испирање на вода) беше незначително намалена на 14.31% после 3.5h UV/VIS зрачење и 61.43% после 24h UV/VIS зрачење што укажува на добра стабилност на синтетизираната превлака D2. Оваа превлака ги исполнува двата услова дефинирани во стандардот UNI 11259:2008 и претставува потенцијален фотокаталитички материјал кој може да најде примена како превлака кај неоргански порозни супстрати.

-Формираните превлеку, E2A и E2P, од системот 3 беа нанесени на неоргански супстрати (покривна керамида-CRT, композит-CFA и стакло-WG). Двете превлеку (E2A и E2P) нанесени на WG супстратот покажаа по 4h UV/VIS зрачење активност од 48% и 47%, соодветно, а по 24h UV/VIS зрачење нивната активност достигна 90% и 88%, соодветно. E2A превлеката обложена врз CRT супстратот покажала активноста од 13% по 4h UV/VIS зрачење, но по 24 h UV/VIS зрачење нејзината ефикасност беше 43% со тенденција да се зголеми, потврдувајќи ги своите добри фотокаталитички карактеристики. Во однос на самочистечките особини кај двете превлеку евидентен е опаѓачки тренд на вредностите за контактниот агол при 24h UV/VIS зрачење, што го потврдува ефектот на самочистење кај трите минерални субстрати. По реализираните тестови за трајност (испирање со вода и адхезиониот тест со самолепливи ленти) на превлеките се заклучи дека двете превлеку поседуваат релативно добра постојаност кога истите се нанесени на CRT и WG супстрати. Имено, до 2,5h UV/VIS зрачење фотокаталитичката активност беше речиси иста пред и после тестовите за трајност за обложениот CRT субстрат. Со зголемување на UV/VIS зрачењето до 24h, фотокаталитичката активност опаѓа до 29% за CRT-E2A примероците после двата теста на трајност, додека уште поголемо намалување беше евидентирано за CRT-E2P примероците, односно до 17,5% после адхезиониот тест и 15,5% после тестот со испирање со вода. Кај WG-E2A и WG-E2P примероците, беше забележано многу позначително опаѓање на вредностите за фотокаталитичката активност по 24h UV/VIS зрачењето, т.е. соодветно опаѓање на нивната активност до 54% и 47% после аплицираниот адхезионен тест.

-Формираната превлека, H2, од системот 4 беше нанесени на неоргански супстрати (покривна керамида-CRT, композит-CFA и стакло-WG). Добиените

вредности за намалување на иницијалниот контактен агол при 24h UV/VIS зрачење укажуваат на добри самоочистечки особини на превлеката H₂ нанесена на трите минерални супстрати. Во однос на фотокаталитичка активност на превлеката H₂ нанесена на WG супстратот покажува висока вредност 90% после 24h UV/VIS зрачење, мала активност кај CRT-H₂ т.е. 22% по 24h UV/VIS зрачење, и занемарлива активност кога истата е нанесена на CFA подлога. Резултатите добиени за фотокаталитичка активност по тестовите за трајност на превлеката покажуваат дека до 3,5h UV/VIS зрачење фотокаталитичката активност беше речиси иста пред и после тестовите за трајност за обложениот CRT супстрат. Со зголемување на времето на UV/VIS зрачењето до 24h, фотокаталитичката активност опаѓа до 18% после двата теста на трајност. Кај превлеката нанесена на прзорско стакло, WG-H₂, беше забележано многу позначително опаѓање на вредностите за фотокаталитичката активност по 24h UV/VIS зрачење, т.е. соодветно опаѓање на нивната активност до 77% после аплицираниот адхезионен тест.

Генерално, заклучоците кои произлегуваат од докторската дисертација претставуваат значаен научен придонес во областа на материјалите кои поседуваат фотокаталитички и самоочистечки својства, а се на база на нано TiO₂ и глини (природни и синтетизирана) кои потенцијално може да најдат практична примена во градежништвото. Особено е значаен фактот што во оваа докторска дисертација се користени природни глини кои играат улога на носачи на активната компонента т.е. нано TiO₂, а кои се лесно достапни во природата, ефтини и немаат одреден пред третман (на пример термички) пред истите да бидат користени за овие цели. Изборот на природните глини (со различно потекло) како прекурсори за синтеза на превлеки со функционални особини ја потврдува уникатноста на оваа докторска дисертација.

ЛИТЕРАТУРА:

1. P. K. Wong, Photocatalysis: Preface, *J. Environ. Sci.* 60, 1-2, 2017
2. A. Fujishima, K. Honda, *Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor*, *Nature*, 238, 37-38, 1972
3. M. Shimohigoshi, Y. Saeki, *Research and applications of photocatalyst tiles*, *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu*, vol. 83, 683-689, 2003
4. S.H. Xiao, D.J. Wan, K. Zhang, Qu, H.B. J.F. Peng, *Enhanced photoelectrocatalytic degradation of ammonia by in situ photoelectrogenerated active chlorine on TiO₂ nanotube electrodes*, *J. Environ. Sci.* 50, 103–108, 2016
5. Q.Y. Wu, Y. Li, W.L. Wang, T. Wang, H.Y. Hu, *Removal of C.I. Reactive Red 2 by low pressure UV/chlorine advanced oxidation*, *J. Environ. Sci.* 41, 227–234, 2016
6. J.M. Huber, K.L. Carlson, O. Conroy-Ben, M. Misra, S.K. Mohanty, *Development of a field enhanced photocatalytic device for biocide of coliform bacteria*, *J. Environ. Sci.* 44, 38–44, 2016
7. W.J. Wang, G.C. Huang, J.C. Yu, P.K. Wong, *Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms*, *J. Environ. Sci.* 34, 232–247, 2015
8. H.L. Chen, Y.P. Peng, K.F. Chen, C.H. Lai, Y.C. Lin, *Rapid synthesis of Ti-MCM-1 by microwave-assisted hydrothermal method towards photocatalytic degradation of oxytetracycline*, *J. Environ. Sci.* 44, 76–87, 2016
9. S. Mohammadzadeh, M.E. Olya, A.M. Arabi, A. Shariati, M.R. Nikou Khosravi, *Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study*, *J. Environ. Sci.* 35, 194–207, 2015
10. K.Y. Chen, L.Z. Zhu, K. Yang, *Tricrystalline TiO₂ with enhanced photocatalytic activity and durability for removing volatile organic compounds from indoor air*, *J. Environ. Sci.* 32, 189–195, 2015a
11. K.Y. Chen, L.Z. Zhu, K. Yang, *Acid-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ from titanate nanotubes: Influence of acids on the photodegradation of gaseous toluene*, *J. Environ. Sci.* 27, 232–240, 2015b
12. H. Wang, G.D. Shi, X.S. Zhang, W. Zhang, L. Huang, Y. Yu, *In-situ synthesis of TiO₂ rutile/anatase heterostructure by DC magnetron sputtering at room temperature and thickness effect of outermost rutile layer on photocatalysis*, *J. Environ. Sci.* 60, 33–42, 2017
13. H. Li, L. Cao, C.J. Yang, Z.H. Zhang, B.G. Zhang, K.J. Deng, *Selective oxidation of benzyl alcohols to benzoic acid catalysed by eco-friendly cobalt thioporphyrzine*

- catalyst supported on silica-coated magnetic nanospheres*, J. Environ. Sci. 60, 84–90, 2017a
- 14.** G.F. Xiao, H.Y. Zeng, S. Xu, C.R. Chen, Q. Zhao, X.J. Liu, *Preparation of Ti species coating hydrotalcite by chemical vapor deposition for photodegradation of azo dye*, J. Environ. Sci. 60, 14–23, 2017
- 15.** S.M. Liu, D.L. Zhu, J.L. Zhu, Q. Yang, H.J. Wu, *Preparation of Ag-AgCl-doped TiO₂/sepiolite and its photocatalytic mechanism under visible light*, J. Environ. Sci. 60, 43–52, 2017
- 16.** M. Sboui, M.F. Nsib, A. Rayes, M. Swaminathan, A. Houas, *TiO₂-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation*, J. Environ. Sci. 60, 3–13, 2017
- 17.** C. Huang, Y.P. Ding, Y.W. Chen, P.W. Li, S.M. Zhu, S.B. Shen, *Highly efficient Zr doped-TiO₂/glass fiber photocatalyst and its performance in formaldehyde removal under visible light*, J. Environ. Sci. 60, 61–69, 2017
- 18.** F.Z. Li, J.S. Zhou, C. Du, W. Li, Y.Z. Wang, G.N. He, *Preparation and photocatalytic properties of porous C and N co-doped TiO₂ deposited on brick by a fast, one-step microwave irradiation method*, J. Environ. Sci. 60, 24–32, 2017b
- 19.** C.B. Özkal, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D. Mantzavinos, S. Meriç, *Removal of antibiotics in a parallel-plate thin-film-photocatalytic reactor: Process modelling and evolution of transformation by-products and toxicity*, J. Environ. Sci. 60, 114–122, 2017
- 20.** W.Z. Yin, X. Sun, W.Z. Wang, *Enhancement of photocatalytic efficiency by in situ fabrication of BiOBr/BiVO₄ surface junctions*, J. Environ. Sci. 60, 78–83, 2017
- 21.** S.S. Xue, H.B. He, Q.Z. Fan, C.L. Yu, K. Yang, W.Y. Huang, *La/Ce-codoped Bi₂O₃ composite photocatalysts with high photocatalytic performance in removal of high concentration dye*, J. Environ. Sci. 60, 70–77, 2017
- 22.** J.S. Wen, C.C. Ma, P.W. Huo, X.L. Liu, M.B. Wei, Y. Liu, *Construction of vesicle CdSe nano-semiconductors photocatalysts with improved photocatalytic activity: enhanced photo induced carriers separation efficiency and mechanism insight*, J. Environ. Sci. 60, 98–107, 2017
- 23.** D.K.L. Chan, J.C. Yu, Y.C. Li, Z.H. Hu, *A metal-free composite photocatalyst of graphene quantum dots deposited on red phosphorus*, J. Environ. Sci. 60, 91–97, 2017
- 24.** Z.C. Lian, D.L. Pan, W.C. Wang, D.Q. Zhang, G.S. Li, H.X. Li, *Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over photosystem II-enhanced Cu foam/Si-nanowire system*, J. Environ. Sci. 60, 108–113, 2017

- 25.** M. Thabit, H.L. Liu, J. Zhang, B. Wang, *Pd-MnO₂ nanoparticles/TiO₂ nanotube arrays (NTAs) photo-electrodes photocatalytic properties and their ability of degrading Rhodamine B under visible light*, J. Environ. Sci. 60, 53–60, 2017
- 26.** N. Shaham-Waldmann, Y. Paz, *Away from TiO₂: a critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water*, Materials Science in Semiconductor Processing, 42, 72-80, 2016
- 27.** F. Jovic I V.Tomasic, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu oneciscenog zraka*, Kem. Ind. 60(7-8) 387-403, 2011
- 28.** D.A. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials science, 46, 855-874, 2011
- 29.** A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Jr. *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, Chemical reviews, 95, 735-758, 1995
- 30.** M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S. Dunlop, J.W. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'shea, *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331-349, 2012
- 31.** S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, *New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 5, 2543-2554, 2014
- 32.** K. Hustert, R.G. Zepp, *Photocatalytic degradation of selected azo dyes*, Chemosphere, 24 335-342, 1992
- 33.** R. Ojani, J.-B. Raouf, E. Zarei, *Electrochemical monitoring of photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using TiO₂ thin film modified graphite electrode*, Journal of Solid State Electrochemistry, 16, 2143-2149, 2012
- 34.** K. Vinodgopal, I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *A photocatalytic approach for the reductive decolorization of textile azo dyes in colloidal semiconductor suspensions*, Langmuir, 10, 1767-1771, 1994
- 35.** K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Photochemistry of textile azo dyes. Spectral characterization of excited state, reduced and oxidized forms of acid orange 7*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 83, 141-146, 1994
- 36.** C. M. Teh, A. R. Mohamed, *Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review*, J Alloys Compd 509, 1648-1660, 2011
- 37.** M. A. Rauf, S.S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*, Chem Eng J 151, 10 - 18, 2009

- 38.** G. Shemer, Y. Paz, *Interdigitated electrophotocatalytic cell for water purification*, International Journal of Photoenergy, 2011
- 39.** L. Radonjic, *Struktura I osobine materijala, Knjiga 4, Elektronski osobine, sa engleskog prevela*, Tehnoloski fakultet, Novi Sad, 2000
- 40.** M. Mahadik, S. Shinde, V. Mohite, S. Kumbhar, K. Rajpure, A. Moholkar, J. Kim, C. Bhosale, *Photoelectrocatalytic oxidation of Rhodamine B with sprayed α -Fe₂O₃ photocatalyst*, Materials express, 3, 247-255, 2013
- 41.** J. Vinoth Kumar, K. Saravanakumar, P. Senthil Kumar, V. Muthuraj, *Visible Light Photocatalytic Activity of Rhombus Like α -Fe₂O₃ for Degradation of Organic Contaminants*, Energy and Environment Focus, 5, 222-228, 2016
- 42.** C.J. Chang, K.W. Chu, M.H. Hsu, C.Y. Chen, *Ni-doped ZnS decorated graphene composites with enhanced photocatalytic hydrogen-production performance*, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 14498-14506, 2015
- 43.** S. Pasternak, Y. Paz, *On the similarity and dissimilarity between photocatalytic water splitting and photocatalytic degradation of pollutants*, Chem. Phys. Chem, 14, 2059-2070, 2013
- 44.** V. Etacheri, G. Michlits, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *A Highly Efficient TiO₂-x C x Nanoheterojunction Photocatalyst for Visible Light Induced Antibacterial Applications*, ACS applied materials & interfaces, 5, 1663-1672, 2013
- 45.** W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, X. Zhao, *Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 216, 149-155, 2010
- 46.** C. Wu, L. Shen, Y.-C. Zhang, Q. Huang, *Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity*, Materials Letters, 65, 1794-1796, 2011
- 47.** L.-Y. Yang, S.-Y. Dong, J.-H. Sun, J.-L. Feng, Q.-H. Wu, S.-P. Sun, *Microwave-assisted preparation, characterization and photocatalytic properties of a dumbbell-shaped ZnO photocatalyst*, Journal of hazardous materials, 179, 438-443, 2010
- 48.** C. Tian, Q. Zhang, A. Wu, M. Jiang, Z. Liang, B. Jiang, H. Fu, *Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation*, Chemical Communications, 48, 2858-2860, 2012
- 49.** M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, *Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis*, Current Applied Physics, 13, 697-704, 2013

- 50.** J.-H. Sun, S.-Y. Dong, J.-L. Feng, X.-J. Yin, X.-C. Zhao, *Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for Methylene Blue degradation*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 335, 145-150, 2011
- 51.** C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, Y. Yu, *Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO powders*, Journal of alloys and compounds, 497, 373-376, 2010
- 52.** Y. Wang, R. Shi, J. Lin, Y. Zhu, *Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄*, Energy & Environmental Science, 4, 2922-2929, 2011
- 53.** X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Lv, Y. Sun, Y. Zhu, *Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization*, Langmuir, 29, 3097-3105, 2013
- 54.** H. Yan, J. Yang, G. Ma, G. Wu, X. Zong, Z. Lei, J. Shi, C. Li, *Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst*, Journal of Catalysis, 266, 165-168, 2009
- 55.** Q. Cai, Z. Hu, Q. Zhang, B. Li, Z. Shen, *Fullerene (C₆₀)/CdS nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability*, Applied Surface Science, 403, 151-158, 2017
- 56.** D. Samanta, T.I. Chanu, S. Chatterjee, *Citrus limetta juice as capping agent in hydrothermal synthesis of ZnS nanosphere for photocatalytic activity*, Materials Research Bulletin, 88, 85-90, 2017
- 57.** G.-J. Lee, S. Anandan, S.J. Masten, J.J. Wu, *Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation*, Renewable Energy, 89, 18-26, 2016
- 58.** A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I.P. Parkin, S.A. O'Neill, *Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 160 (3), 185-194, 2003
- 59.** A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*, Appl. Catal. B Environ. 7 (95), 49-63, 1995
- 60.** O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, C.A. Grimes, *Hydrogen sensing using titania nanotubes*, Sens. Actuators B Chem. 93 (1-3) 338-344, 2003
- 61.** A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surf. Sci. Rep. 63 (12), 515-582, 2008
- 62.** A.R. Boccaccini, U. Schindler, H. Kruger, *Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition*, Mater. Lett. 51, 225-230, 2001

- 63.** L. Cordero-Arias, S. Cabanas-Polo, H. Gao, J. Gilabert, E. Sanchez, J.A. Roether, D.W. Schubert, S. Virtanen, *Electrophoretic deposition of nanostructured-TiO₂/chitosan composite coatings on stainless steel*, RSCAdv. 3 (28), 11247–11254, 2013
- 64.** Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method*, Appl. Catal. B Environ. 54 (1), 51–58, 2004
- 65.** M. Kasibi, A. Zemzemi, B. Rachid, *Photocatalytic degradation of substituted phenols over UV irradiated TiO₂*, J. Photochem. Photobio. A: Chem., 159 (1), 61-70, 2003
- 66.** V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst*, Advanced Functional Materials, 21, 3744-3752, 2011
- 67.** Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis*, Applied Catalysis B: Environmental, 26, 207-215, 2000
- 68.** R. Bacsa, J. Kiwi, *Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid*, Applied Catalysis B: Environmental, 16, 19-29, 1998
- 69.** T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene*, Applied Catalysis A: General, 244, 383-391, 2003
- 70.** M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, *Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase*, Physical review letters, 96, 026103, 2006
- 71.** V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, *Preparation and characterization of Al₂O₃ supported TiO₂ catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium*, Materials chemistry and physics, 53, 217-224, 1998
- 72.** A. Sclafani, J. Herrmann, *Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions*, The Journal of Physical Chemistry, 100, 13655-13661, 1996
- 73.** Kumar SR, Asha CS, Vasudevan K, Suja R, Mukundan P, K.G.K. Warriar, *Phase transformation in sol-gel titania containing silica*, Mater Lett, 38:161-166, 1999
- 74.** S. Karvinen, *The effects of trace elements on the crystal properties of TiO₂*, Solid State Sciences;5:811-819, 2003

75. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry 32, 33–177, 2004
76. C.C. Wang, J.Y. Ying, *Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals*, Chem Mater; 11:3113-3120, 1999
77. G. Olivero, G. Ramis, G. Busca, V.S. Escribano, *Thermal stability of vanadia–titania catalysts*, J. Mater Chem;3:1239-1249, 1993
78. P.I. Gouma, P.K. DuttaM.J. Mills, *Structural stability of titania thin films*, Nanostruct Mater; 11:1231-1237, 1999
79. M. Stir, T. Traykova, R. Nicula, E. Burkel, C. Baethzt, M. Knapp, C. Lathe, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, *Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199, 59-63, 2003
80. Y. Xie, C. Yuan, *Characterization and photocatalysis of Eu^{3+} – TiO_2 sol in the hydrosol reaction system*, Mater Res Bull; 39:533-543, 2004
81. Y.V. Kolen'ko, A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov, *Synthesis of nanocrystalline TiO_2 powders from aqueous TiOSO_4 solutions under hydrothermal conditions*, Mater Lett;57:1124-1129, 2003
82. Y. Liu, X. Chen, *Black titanium dioxide for photocatalysis*, Semiconductors and semimetals, V97, 393-420, 2017
83. L. Cano-Casanova, A. Amoroso-Perez, M.Ouzziene, M.A. Lillo-Rodenas, M.C. Roman-Martinez, *One step hydrothermal synthesis of TiO_2 with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation*, Applied Catalysis B: Environmental, 220, 645-653, 2018
84. R. Campostrini, M. Ischia, L.J. Palmisano, *Pyrolysis study of sol–gel derived TiO_2 powders: Part III. TiO_2 -anatase prepared by reacting titanium(IV) isopropoxide with acetic acid*, Therm. Anal. Cal.;75:13-24, 2004
85. A. J. Haider, R.H. Anbari, G.R. Kadhim, C.T. Salame, *Exploring potential Environmental applications of TiO_2 Nanoparticl*, Energy Procedia 119, 332–345, 2017
86. K.T. Lim, H.S. Hwang, W. Ryoo, K.P. Johnson, *Synthesis of TiO_2 Nanoparticles Utilizing Hydrated Reverse Micelles in CO_2* , Langmuir;20:2466-2471, 2004
87. K. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, G. Madras, *Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO_2 with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity*, Langmuir; 20:2900-2907, 2004

- 88.** K. Nagaveni, G. Sivalingham, M.S. Hegde, G. Madras, *Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂*, Appl Catal B: Environ; 48:83-93, 2004
- 89.** S. Karuppuchamy, D.P. Amalnekhar, K. Yamaguchi, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *Cathodic Electrodeposition of TiO₂ Thin Films for Dye-Sensitized Photoelectrochemical Applications*, Chem Lett: 30 (1), 78-79, 2001
- 90.** A.C. Jones, P.R. Chalker, *Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides*, J Phys D—Appl Phys;36:R80, 2003
- 91.** R. Van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO₂*, J. Electrochem Soc; 144, 1723-1727, 1997
- 92.** P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, S. Kumazawa, *A pyrosol process to deposit large-area SnO₂:F thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells*, Solar Energy Mater Solar Cells;67:179-185, 2001
- 93.** A.B. Haugen, F. Madaro, L.P. Bjorkeng, T. Grande, M.A. Einarsrud, *Sintering of sub-micron K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ powders fabricated by spray pyrolysis*, Journal of the European Ceramic Society, 35 (5), 1449-1457, 2015
- 94.** R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller, *Synthetic TiO₂ nanoparticles mission from exterior facades into the aquatic environment*, Environ. Pollut. 156 (2), 233-239, 2008
- 95.** L. Reijndeser, *The release of the TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites*, Polym. Degrad. Stab. 94, 873-876, 2009
- 96.** D.B. Warheit, R.A. Hoke, C. Finlay, E.M. Donner, K.L. Reed, C.M. Sayes, *Development of a base set of toxicity tests using ultrafine TiO₂ particles as a component of nanoparticle risk management*. Toxicol Lett., 171(3): p. 99-110, 2007
- 97.** Y. Yu, *Preparation of nanocrystalline TiO₂-coated coal fly ash and effect of iron oxides in coal fly ash on photocatalytic activity*, Powder. Technol, 146 (1-2), 154-159, 2004
- 98.** H. Yahiro, T. Miyamoto, N. Watanabe, H. Yamaura, *Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO₂ supported on zeolites*, Catal Today, 120 (2), 158-162, 2007
- 99.** E. Puzenat, P. Pichat, *Studying TiO₂ coating on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry. Correlation with the self-cleaning efficacy*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 160, 127-133, 2003
- 100.** S. Rebilasová, K.K. Mamulová, V. Matějka, J. Tokarský, J. Kukutschová, L. Neuwirthová, P. ČAPKOVÁ, *Preparation, characterization and comparison of*

composites: kaolinite/TiO₂ and quartz/TiO₂, NANOCON'10 international conference, 2010 Czech. Republic

101. T. Vulic, M. Hadnadjev-Kostic, O. Rudic, M. Radeka, R. Marinkovic- Neducin, J. Ranogajec, *Improvement of cement-based mortars by application of photocatalytic active Ti-Zn-Al nanocomposites*, *Cement Concrete Comp*, 36, 121–127, 2013

102. N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, *Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support*, *Catalysis Today*, 101, 323-329, 2005

103. R. Potela, B. Sanchez, J.M. Coronado, R. Candal, S. Suarez, *Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal*, *Catalysis Today*, 129, 223-230, 2007

104. O. Rudic, D. Rajnovic, D. Cjepa, S. Vucetic, J. Ranogajec: *Investigation of the durability of porous mineral substrates with newly designed TiO₂-LDH coating*, *Ceramics International* 41, 9779–9792, 2015

105. O. Rudic, J. Ranogajec, T. Vulic, S. Vucetic, D. Cjepa, D. Lazar, *Photo-induced properties of TiO₂/ZnAl layered double hydroxide coating onto porous mineral substrates*. *Ceramics International*, 40(7) 9445-9455, 2014

106. M.N. Chong, V. Vimonses, S. Lei, S.; Jin, C. Chow, C. Saint, *Synthesis and characterization of novel titania impregnated caolinite nano-photocatalyst*. *Micropor. Mesopor. Mat.* 117, 233-242, 2009

107. L. Yuan, D. Huang, W. Guo, Q. Yang, J. Yu, *TiO₂/montmorillonite nanocomposite for removal of organic pollutant*, *Applied Clay Science*,. 53(2): p. 272-278, 2011

108. B. Szczepanik, *Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review*. *Applied Clay Science*,. 141: p. 227-239, 2017

109. K. Tennakone, C.T.K. Tilakratne, I.R.M. Kottagoda, *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films*, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 87 (2), 177-179, 1995

110. N.F. Zainudin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Development of supported TiO₂ photocatalyst based adsorbent for photocatalytic degradation of phenol*, in *Proceedings of the International Conference on Environment (ICENV '08)*, 2008 Penang, Malaysia

111. A.P. Xagas, E. Androulaki, A. Hisika, P. Falaras, P. *Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂ films*, *Thin Solid Films* 357 (2), 173-178, 1999

112. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications*, Tokyo kbc, 1999

- 113.** Y. Ma, J.B. Qiu, J.A. Cao, Z.S. Guan, J.N. Yao, *Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates*, Chemosphere, 44(5): p. 1087-1092, 2001
- 114.** J. Yu, X. Zhao, *Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films*. Materials Research Bulletin, 35(8): p. 1293-1301, 2000
- 115.** T. Vulić, *Gline kao katalizatori*, monografija, Zadužbina Andrejević, Beograd, 2008
- 116.** D. Evans, R. C. T. Slade, *Structural aspects of layered double hydroxides*, Struct Bond 119, 1-87, 2006
- 117.** S. A. Naman, Z.A.A. Khammas, F. M. Hussein, *Photo-oxidative degradation of insecticide dichlorovos by a combined semiconductors and organic sensitizers in aqueous media*, J Photochem Photobiol A: 153, 229-236, 2002
- 118.** A. Vaccari, *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*, Catal Today, 41, 53 – 71, 1998
- 119.** S. Miyata, *The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties i: the systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻*, Clays and Clay Miner, 23, 369-375, 1975
- 120.** W. Reichle, S. Kang, D. Everhardt, *The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral*, J Catal 101, 352-359, 1986
- 121.** Y. F Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, W. S. Seo, K. Koumoto, *Surface Precipitation of Highly Porous Hydrotalcite-like Film on Al from a Zinc Aqueous Solution*, Langmuir 22, 3521-3527, 2006
- 122.** S. Miyata, *Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition*, Clays and Clay Mineral. 28, (1) 50-56, 1980
- 123.** M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, *A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry*, J. Phys. Chem. 100, 8527-8534, 1996
- 124.** M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, *Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides*, J. Phys. Chem. 100, 8535-8542, 1996
- 125.** J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. Evans, X. Duan, *Preparation of Layered Double Hydroxides*, Struct. and Bond. 119, 89-119, 2006
- 126.** M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*, Catal Today 77, 299 – 314, 2003

- 127.** D. Tichit, M. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone, *Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites*, J Catal 151, 50-59, 1995
- 128.** Miyata, *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*, Clay Clay Miner.;31:305-11, 1983
- 129.** F. Leroux, J.P. Besse, *Layered Double Hydroxide/polymer nanocomposites*, Clay surfaces: Fundamentals and applications. London: Elsevier; 459-95, 2004
- 130.** Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D.G. Evans, X. Duan X. *Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps*. Chem Mater., 14, 4286-91, 2002
- 131.** E. Geraud, V. Prevot, J. Ghanbaja, F. Leroux, *Macroscopically ordered hydrotalcite-type materials using self - assembled colloidal crystal template*, Chem Mater., 18,238-240, 2006
- 132.** L.P.F. Benício, R.A. Silva, J.A. Lopes, D. Eulálio, R.M.M. dos Santos, L. A. de Aquino, L. Vergütz, R.F. Novais, L.M. da Costa, F.G. Pinto, J. Tronto, *Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture*, R. Bras. Ci. Solo, 39,1-13, 2015
- 133.** T. Vulic, *Strukturna i katalitička svojstva sintetičkih, termičkih aktiviranih Mg-Al-Fe anjonskih glina*, doktorska dizertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2006
- 134.** A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse, *Anionic clays: Trends in pillaring chemistry*. Expanded Clays and Other Microporous Solids, 108-69, 1992
- 135.** V. Srdic, *Procesiranje novih keramicki materijala*, Tehnoloski fakultet, Univerzitet u Novom Sadu 2014
- 136.** U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds – characterisation and properties of the obtained materials*, Eur. J. Inorg. Chem. 143, 1439–1446, 1998
- 137.** Q. Wang, S.V. Tang E. Lester, D. O'hare, *Synthesis of ultrafine layered double hydroxide (LDH) nanoplates using a continuous-flow hydrothermal reactor*. Nanoscale, 5:114-7, 2013
- 138.** K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, *Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review*, Water Res. 42, 1343–1368, 2008
- 139.** M. Ogawa, S. Asai, *Hydrothermal synthesis of layered double hydroxide – deoxycholate intercalation*, Chem. Mater. 12, 3253–3255, 2000

- 140.** A. Smalenskaite, D. E. L. Vieira, A. N. Salak, M. G. S. Ferreira, A. Katelnikovas, A. Karieva, *A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted Mg—Al layered double hydroxides with luminescence properties*, Applied Clay Science 143, 175-183, 2017
- 141.** E.L. Crepaldi, J.B. Valim, *Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações*, Quim Nova, 21, 300-11, 1998
- 142.** S.P. Newman, W. Jones, *Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests*, New J Chem, 22, 105-15, 1998
- 143.** E. M. Serwicka, K. Bahranowski, *Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals*, Catal Today, 90, 85-92, 2004
- 144.** R. Bastiani, I. V. Zonno, I. A. V. Santos, C.A. Henriques, J.L.F. Monterio, *Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites*, Brazilian J Chem Eng, 2, 193-202, 2004
- 145.** X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, *From Layered Double Hydroxides to ZnO-based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product*, Chem Mater 22 (13), 3933–3942, 2010
- 146.** M. Sajid, C. Basheer, *Layered double hydroxides: emerging sorbent materials for analytical extractions*, TrAC Trends Anal. Chem. 75, 174–182, 2016
- 147.** S. He, Z. An, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Layered double hydroxide-based catalysts: nanostructure design and catalytic performance*, Chem. Commun. 49, 5912, 2013
- 148.** I. Nicotera, K. Angjeli, L. Coppola, A. Enotiadis, R. Pedicini, A. Carbone, D. Gournis, *Composite polymer electrolyte membranes based on Mg–Al layered double hydroxide (LDH) platelets for H₂/air-fed fuel cells*, Solid State Ionics 276, 40–46, 2015
- 149.** L. Li, W. Gu, J. Chen, W. Chen, Z.P. Xu, *Co-delivery of siRNAs and anti-cancer drugs using layered double hydroxide nanoparticles*, Biomaterials 35, 3331–3339, 2014
- 150.** C. Li, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents*, Small 10, 4469–4486, 2014
- 151.** M. Sajid, *Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: a review of features, advancements and applications*, Anal. Chim. Acta 965, 36–53, 2017
- 152.** A. Patzko, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, *ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution*, Colloids Surf A: 265, 64-72, 2005

- 153.** K. M. Parida, N. Baliarsingh, B. Patra, J. Das, *Copperphthalocyanine immobilized Zn/Al LDH as photocatalyst under solar radiation for decolorization of methylene blue*, J Mol Catal A: Chem 267, 202-208, 2007
- 154.** E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertnes, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, *Zn-Al layered doublehydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic application*, Micropor. Mesopor. Mat. 113 (1-3), 296-304, 2008
- 155.** F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J.L. Fernández, R. Gómez, *Improved photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LDH materials*, Top. Catal. 54 (1-4), 257-263, 2011
- 156.** S. Chakrabarti, B. K. Dutta, *Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst*, J Hazard Mater, B112, 269-278, 2004
- 157.** A. Folli, *TiO₂ photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self cleaning effect and air pollution mitigation*, University of Milan, ITALY, 2010
- 158.** E. Fidanchevska, V. Jovanov, B. Angjusheva, V. Srebrenkoska, *Composites based on fly ash and clay*, The 27-th Conference of the Israel Nuclear Societies, February, 11-13, 2014. Dead Sea Israel
- 159.** SRPS U.M8.300, *Determination of the Capillary Water Absorption of Building Material and Coatings*, 1985
- 160.** F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Photoassisted degradation of dye pollutants in aqueous TiO₂ dispersions under irradiation by visible light*, J. Mol. Catal.A-Chem.120 [1-3] 173-178, 1997
- 161.** A. Fujisjima, X.T. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches*. Cr Chim, 9(5-6): 750-760. 2006
- 162.** T. Marolt, A. Sever-Skapin, J. Bernard, P. Zivec, M. Gaber, *Photocatalytic activity of anatase-containing facade coatings*, Surf.Coat. Technol. 206, 1355-1361, 2011
- 163.** M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin, A. Radosavlajevic-Mihajlovic, *Termal and photocatalytic behavior of TiO₂/LDH nanocomposites*, J. Term. Anal. Calorim. 111 (2), 1155-1162, 2013
- 164.** R. Saravanan, E. Thirumal, V.K. Gupta, N. Narayanan, A. Stephen, *The photocatalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures*, J. Mol. Liq. 177, 294-401, 2013
- 165.** M. Reli, K. Koci, V. Matějka, P. Kovár, L. Obalová, *Effect of calcination temperature and calcination time on the kaolinite/TiO₂ composite for photocatalytic reduction of CO₂*. Geo Science Engeneering LVIII (4), 10-22, 2012

- 166.** V. Jovanov, O. Rudic, J. Ranogajec, E. Fidanchevska, *Synthesis of nanocomposite coating based on TiO₂/ZnAl layer double hydroxides*, *Materiales de Construcción*, 67(325): p. 112, 2017
- 167.** UNI 11259:2008. Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders – Dodamina test method. Ente nazionale italiano di unificazione; 2008
- 168.** I. Cassar, A. Beeldens, N Pimpinelli, G.L. Guerrini. *Photocatalysis of cementous materials*, International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials – TDP 2007, RILEM Publications SARI, 131-45, 2007