

Priprema, karakterizacija i testiranje heterogenih fotokatalizatora

Perić, Anamaria

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:501955>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

ANAMARIA PERIĆ

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Anamaria Perić**

Predala je izrađen završni rad dana: 7. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Filip Car, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 12. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Anamaria Perić

**PRIPREMA, KARAKTERIZACIJA I TESTIRANJE HETEROGENIH
FOTOKATALIZATORA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv.prof.dr.sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv.prof.dr.sc. Vanja Kosar

dr.sc. Filip Car

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK

Područje heterogene fotokatalize istražuje primjenu fotokatalizatora, često u obliku čvrstih materijala, kako bi se potaknule kemijske reakcije pod utjecajem svjetlosti. Cilj ovog preglednog rada bio je ocijeniti učinkovitost fotokatalizatora u razgradnji onečišćivala u vodi te pružiti bolji uvid u mehanizme reakcija i utjecaj različitih parametara na procese fotorazgradnje. Glavnina istraživanja proširen je na optimiranje procesa sinteze heterogenih fotokatalizatora, s posebnim naglaskom na primjene TiO₂ fotokatalizatora vezanog na perlitnom nosaču. Kroz upotrebu različitih tehnika karakterizacije, istraživane su strukturne karakteristike fotokatalizatora, uključujući morfologiju, kristalnu strukturu te površinska i optička svojstva. Istraživanje značajno pridonosi produbljenom razumijevanju mehanizama fotokatalitičkih reakcija, pružajući smjernice za unapređenje učinkovitosti ovih procesa.

Ključne riječi: Heterogena fotokataliza, TiO₂, perlit, karakterizacija

ABSTRACT

In the field of heterogeneous photocatalysis, the use of photocatalysts, often in the form of solid materials, to initiate chemical reactions under the influence of light is being explored. The aim of this review was to evaluate the efficiency of photocatalysts in the degradation of pollutants in water and to provide a better understanding of the reaction mechanisms and the influence of different parameters on photocatalytic degradation processes. The main part of the research was extended to the optimization of the synthesis of heterogeneous photocatalysts, with a particular focus on the application of TiO₂ photocatalysts immobilized on perlite supports. Through the use of various characterization techniques, the structural features of the photocatalysts have been investigated, including morphology, crystal structure, and surface and optical properties. This research contributes significantly to a deeper understanding of photocatalytic reaction mechanisms and provides insights to improve the efficiency of these processes.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, TiO₂, perlite, characterization

Hvala svima koji su bili moj svjetionik tijekom ovog putovanja prema Završnom radu. Posebna zahvala mom mentoru, izv.prof.dr.sc. Vanji Kosaru, na njegovoj podršci, strpljenju i stručnom vodstvu.

Također, veliko hvala mojim bližnjima na bezuvjetnoj podršci, ljubavi i vjeri u mene. Vaša podrška bila je ključna za moj uspjeh. Ovaj rad nije samo moj, već i vaš, i ponosno dijelim ovu slatku nagradu s vama.

Sadržaj	
1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Podjela fotokatalize.....	2
2.2. Fotokatalizatori i njihova podjela	2
2.3. Titanijev dioksid (TiO ₂).....	4
2.4. Mehanizam fotokatalize.....	6
2.5. Modifikacija TiO ₂ dopiranjem	8
2.6. Kinetika reakcije.....	9
2.7. Parametri koji utječu na proces fotokatalize	9
3. PREGLEDNI DIO	12
3.1. Nosači fotokatalizatora	12
3.2. Metode pripreme i imobilizacije heterogenih fotokatalizatora	13
3.2.1. Sol-gel metoda.....	13
3.2.2. Hidrotermalna sinteza	16
3.2.3. Piroliza raspršenja plamenom	17
3.2.4. Metode impregnacije.....	18
3.3. Karakterizacija heterogenog fotokatalizatora TiO ₂ na perlitnom nosaču	20
3.3.1. Strukturna karakterizacija	20
3.3.2. Morfološka karakterizacija	25
3.3.3. Fizička karakterizacija površine TiO ₂ /Perlit materijala:	29
3.3.4. Kemijska karakterizacija TiO ₂ /perlita.....	31
4. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO	34
4.1. Prednost korištenja fotokatalizatora TiO ₂ u industriji	34
4.2. Usporedba metoda pripreme heterogenog fotokatalizatora TiO ₂ na perlitnom nosaču	35
4.3. Testiranje fotokatalitičke aktivnosti TiO ₂ na perlitnom nosaču	37
5. ZAKLJUČAK.....	40
6. SIMBOLI.....	41
7. LITERATURA:	43

1.UVOD

Industrije kao što su kemijska, tekstilna, naftna i plinska, godišnje ispuštaju ogromne količine opasnih otpadnih voda, što ima štetan utjecaj na morski život, ljude i biljni svijet. Tradicionalne metode uklanjanja onečišćenja obuhvaćaju fizičke, kemijske i biološke procese, ali su se pokazale nedovoljno učinkovitim za razgradnju posebno postojanih organskih onečišćivala. Fotokatalitička aktivnost poluvodiča TiO_2 , otkrivena 1972. godine, pokazala se kao vrlo učinkovita metoda za razgradnju čak i najteže uklonjivih onečišćivala. U usporedbi s tradicionalnim metodama, fotokataliza ima mnoge prednosti. Tako, recimo, može potpuno razgraditi boje i kemikalije u CO_2 i H_2O , čak i one vrlo stabilne spojeve koji su otporni na druge procese razgradnje. Također, fotokataliza sposobna djelovati pri normalnim temperaturama i tlaku te ne zahtijeva poseban izvor kisika. Fotokatalitički procesi predstavljaju perspektivno područje za učinkovito uklanjanje organskih onečišćivala, doprinoseći očuvanju okoliša i održivom razvoju.^[1]

Fotokataliza je područje istraživanja koja ima veliki potencijal za razvoj održivih i ekološki prihvatljivih metoda. Međutim, trenutno se ekološki prihvatljive metode uglavnom oslanjaju na upotrebu skupih kompleksa plemenitih metala i organskih boja koje se ne mogu reciklirati, što može predstavljati ograničenje za širu primjenu. Da bismo prevladali ove izazove, sve veći naglasak se stavlja na razvoj heterogenih fotokatalizatora kao obećavajuće alternative u fotokatalizi pomoću vidljive svjetlosti. Jedna od ključnih prednosti heterogenih poluvodiča je njihova održivost i mogućnost recikliranja. Za razliku od skupih kompleksa plemenitih metala, heterogeni poluvodiči mogu se obnoviti i ponovno koristiti u procesu fotokatalize koja smanjuje troškove i negativan utjecaj na okoliš.^[2]

Interes za fotokatalizu u posljednjim godinama usmjeren je na upotrebu poluvodičkih materijala kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih i anorganskih tvari iz okoline u vodenim i plinskim sustavima. Ova tehnologija se primjenjuje u očuvanju okoliša, obrade pitke vode te u industriji i zdravstvu. Poluvodič TiO_2 s oksidacijskom sposobnošću organskih i anorganskih tvari u zraku i vodi putem redoks procesa izazvao je širok interes kemičara, fizičara, materijalnih znanstvenika i inženjera koji istražuju njegova karakteristična svojstva i katalizu. Postao je važan materijal u mnogim praktičnim primjenama i komercijalnim proizvodima zbog svoje inertnosti u kemijskom okruženju i dugotrajne fotostabilnosti.^[3]

2. OPĆI DIO

Riječ „fotokataliza“ grčkog je porijekla te označava kombinaciju dviju riječi, a to su "foto" (što znači svjetlo) i "kataliza" (što znači razbijanje, razgradnja). Općenito, ovaj se pojam koristi u svrhu opisivanja procesa u kojem se svjetlost koristi za poticanje fotokatalizatora i ubrzanje kemijske reakcije. Drugim riječima, fotokataliza je proces fotoinducirane reakcije koja se ubrzava u prisutnosti katalizatora (poluvodiča).^[4]

2.1. Podjela fotokatalize

Homogene reakcije su reakcije u kojima su reaktant i fotokatalizator u istoj fazi, dok se heterogena fotokataliza odnosi na reakcije u kojima su reaktant i fotokatalizator u različitim fazama. Homogena fotokataliza se često koristi u organskoj katalizi i sintezi. Fotokatalizator se obično nalazi u otopini zajedno s reaktantima. Ovi fotokatalizatori su obično kompleksni spojevi ili organske tvari koje se mogu aktivirati ili regenerirati putem fotokemijskih procesa. Homogena fotokataliza, u usporedbi s heterogenom fotokatalizom, često se karakterizira većom aktivnošću i selektivnošću. Heterogene reakcije koriste čvrste fotokatalizatore, kao što su poluvodiči, koji se obično nalaze na površini materijala. Reaktanti se adsorbiraju na površinu fotokatalizatora, a fotokataliza se odvija kada se apsorbira svjetlost odgovarajuće energije. Heterogeni katalizatori se lako mogu odvojiti i ponovno koristiti. Heterogena fotokataliza se primjenjuje u područjima zaštite okoliša, pročišćavanja voda te samoodrživih sustava energije. Kombiniranje prednosti homogene i heterogene katalize spajanjem topivih katalizatora na netopive nosače je obećavajući pristup, ali to dodaje složenost katalitičkom sustavu i često smanjuje aktivnost i selektivnost katalizatora pa čak i dovodi do potpunog gubitka aktivnosti. Suprotno "konvencionalnoj" katalizi (kataliza prijelaznih metala, organska kataliza ili Lewisova kiselinska kataliza), fotokataliza vidljivim svjetlom odvija se posredstvom transfera elektrona ili energije kako bi se stvorili reaktivni međuproizvodi supstrata ili reagensa, bez izravnog sudjelovanja katalizatora.^[2]

2.2. Fotokatalizatori i njihova podjela

Fotokatalizatori su u pravilu poluvodički materijali koji su bazirani na ionima prijelaznih metala. Poluvodič se obično opisuje kao materijal s električnom otpornošću u rasponu od 10^{-2} do $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Alternativno tomu, može se definirati kao materijal čija zabranjena zona, odnosno prostor zabranjene zone leži između nula i četiri elektronvolta. Naziv zabranjena zona predstavlja energetska jaz između valentne vrpce (eng. valent bond, VB) i

vodljive vrpce (eng. conduction band, CB) u poluvodiču ili izolatoru. To je područje energija u kojem nema dostupnih elektronskih stanja, pa se elektroni ne mogu slobodno kretati. Materijali s nultom zabranjenom zonom su metali ili poluvodiči, dok se oni s zabranjenom zonom većom od 3 eV češće nazivaju izolatori. Poluvodiči se javljaju u mnogim različitim kemijskim sastavima s raznolikim kristalnim strukturama. Mogu biti elementarni poluvodiči, poput Si, ugljika u obliku C₆₀ ili nanocjevčica i selen (Se), ili binarnih spojeva poput galij-arsenida (GaAs). Manji organski spojevi, poput poliacetilena (CH)_n, također su poluvodiči.^[5]

U kontekstu fotokatalize, poluvodiče se također mogu podijeliti na binarne i ternarne spojeve temeljem njihovih fotokatalitičkih svojstava i primjena. Podjela poluvodiča na binarne i tercijske spojeve temeljena na njihovim fotokatalitičkim svojstvima omogućuje istraživačima proučavanje i optimiranje različitih materijala za specifične fotokatalitičke primjene. Binarni i tercijski fotokatalizatori su temeljito proučavani te se primjenjuju u okolišu, razgradnji onečišćujućih tvari, procesu razdvajanja vode i proizvodnji solarnih goriva, među ostalim primjenama. Binarne fotokatalizatore čine spojevi koji se sastoje od dviju kemijskih elemenata. Uobičajeni binarni fotokatalizatori su titanijev dioksid (TiO₂), cinkov oksid (ZnO), kadmijev sulfid (CdS) i volframov trioksid (WO₃). Navedeni materijali pokazuju fotokatalitičku aktivnost kada su izloženi svjetlu, omogućujući generiranje valentnih elektronskih parova i poticanje različitih fotokatalitičkih reakcija.^[6]

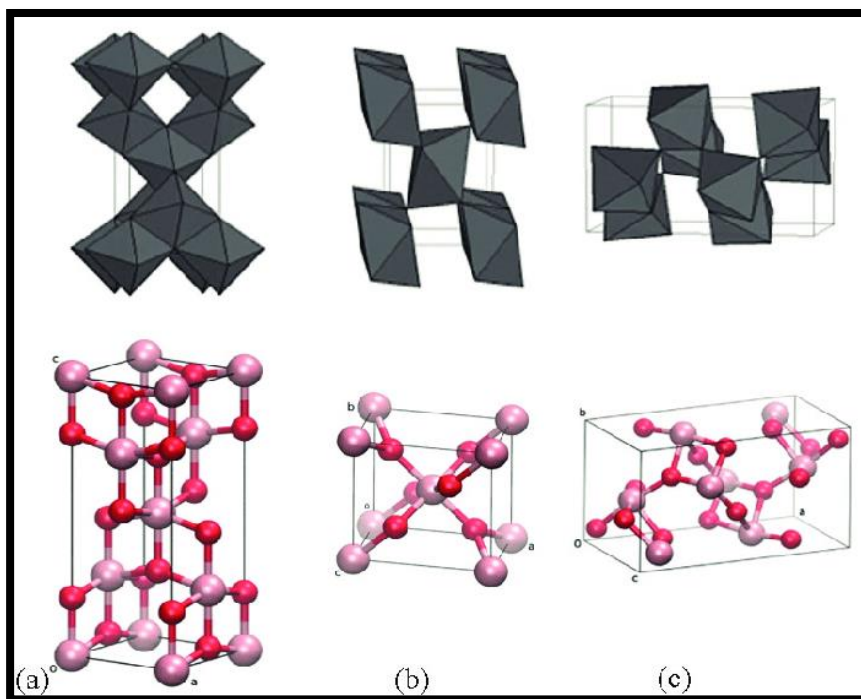
UV zračenje se široko koristi za aktivaciju poluvodiča kako bi se generirao par nositelja naboja, emitirajući fotone ispod valne duljine od 390 nm, što može potaknuti elektronske prijelaze u nekoliko materijala kao što su TiO₂, ZnO, SnO₂, SrTiO₃, CeO₂, WO₃, Fe₂O₃, CdS i ZnS. Istaknuti materijali posjeduju potrebne karakteristike potrebne za fotokatalizu: prikladne energetske širine zabranjene zone za apsorpciju UV svjetlosti; netoksična priroda; niska cijena; stabilnost prema foto-koroziji; kemijska fotostabilnost. Također, imaju prikladnu elektroničku strukturu koja promovira odvajanje naboja, karakteriziranu visokoenergetskom zauzetom vrpcom (VB) i nezauzetom vrpcom niske energije (CB). Neke nečistoće ili defekti u kristalnoj rešetki (npr. prisutnost Ti³⁺ iona u TiO₂) odgovorni su za dodatne elektronske razine (donatori ili akceptori) smještene unutar zabranjene zone poluvodiča. Tercijski fotokatalizatori sastoje se od tri kemijska elementa i omogućuju dodatno podešavanje fotokatalitičkih svojstava i poboljšanu učinkovitost u usporedbi s binarnim spojevima. Najaktivniji fotokatalizatori pod vidljivom svjetlošću uključuju vanadate (BiVO₄, Ag₃VO₄, InVO₄), volframate (Bi₂WO₆), indanate (MIn₂O₄, gdje je M = Ca, Sr, Ba), bizmutate (CaBi₂O₄) i niobate (InNbO₄).^[7]

2.3. Titanijev dioksid (TiO₂)

Najčešći katalizator koji se koristi u području fotokatalize je TiO₂. Već dugo se koristi kao bijeli pigment i može se dobiti iz različitih izvora kao što su ilmenit (FeTiO₃), perovskit (CaTiO₃) i titanit (CaTiSiO₅). Iznimno je mehanički, termalno i kemijski stabilan. Ima visoku temperaturu taljenja od 1855 °C i netopljiv je u vodi, HNO₃, HCl i razrijeđenoj H₂SO₄. No, može se otapati u vrućoj koncentriranoj H₂SO₄ i HF. Izvješća o upotrebi TiO₂ kao fotokatalizatora potječu još iz 1921. godine kada je Renz s Luganskog sveučilišta izvijestio o djelomičnom smanjenju titana tijekom osvjetljenja sunčevom svjetlošću u prisutnosti glicerola. Također, 1929. godine, Keidel je otkrio da se boje koje su prilično stabilne na svjetlosti i teško se raspadaju mogu razgraditi kada su adsorbirane na litopon ili bijelo olovo u kontaktu s TiO₂. Navedeni TiO₂ se još imenuje kao fotosenzibilizator ili fotopromotor jer poboljšava proces apsorpcije svjetlosti u reakcijama. Titanijev dioksid se smatra izvrsnim fotokatalizatorom zbog svojih iznimnih svojstava kao što su visoka aktivnost, niska cijena, fotostabilnost te netoksičnost.^[3]

Atomski mrežni sustav ima jednako puno elektronskih nivoa koliko i atomi u mreži, a preklapanje atomskih orbitala proteže se kroz cijeli materijal. Navedeni energetske pojasevi su ključni za objašnjavanje mnogih fizikalno-kemijskih svojstava i fotokatalitičkog ponašanja. Materijal je izuzetno učinkovit u procesima oksidacije i redukcije. Oksidacija organskih molekula i redukcija O₂ mogu se istovremeno odvijati na njegovoj površini.^[8]

Postoji u nekoliko kristaliničkih oblika, poznatih kao polimorfi. Najčešći oblici TiO₂ su anatas i rutil, ali može se naći kao brukit. Brukit je manje stabilan kristalini oblik koji je često prisutan pri visokoj temperaturi i tlaku. Anatas je jedan od stabilnijih kristaliničkih oblika titanijeva dioksida pri nižim temperaturama te ima tetragonalnu kristalnu strukturu i ima visoku fotokatalitičku aktivnost zbog svoje strukture. Rutil je stabilan kristalini oblik koji prevladava na višim temperaturama. Također, ima tetragonalnu kristalnu strukturu.^[9]



Slika 2.3. Kristalne strukture TiO₂: (a) anatas, (b) rutil, i (c) brukit.

Na slici 2.3. prikazana su sva tri oblika TiO₂. Kationi titana (Ti⁴⁺) vežu se za šest aniona kisika (O²⁻), formirajući oktaedre nazvane "TiO₆". Anatas i rutil imaju četvrtastu geometriju, dok brukit ima pravokutnu. U rutilu je struktura "TiO₆" oktaedra malo izobličena, dok je kod anatasase izobličenije znatno veće. U rutilnoj strukturi svaki oktaedar je okružen s deset sličnih oktaedara; s druge strane, anatas je u kontaktu s osam susjednih oktaedara. Razmaci između atoma variraju u različitim fazama titanijevog dioksida. Dok su veze Ti-Ti produljene u anatazi, veze Ti-O su kraće nego u rutilu. Strukturne razlike u fazama TiO₂ utječu na gustoću i energetske nivoe samog dioksida.^[10]

Široko se koristi u farmaceutskoj industriji, kozmetici, proizvodnji katalizatora, bojama, sredstvima za zaštitu od sunca i u solarnim stanicama. Ovaj materijal ima različite primjene, kao što je korištenje kao sušilo, punilo ili katalizator.^[3]

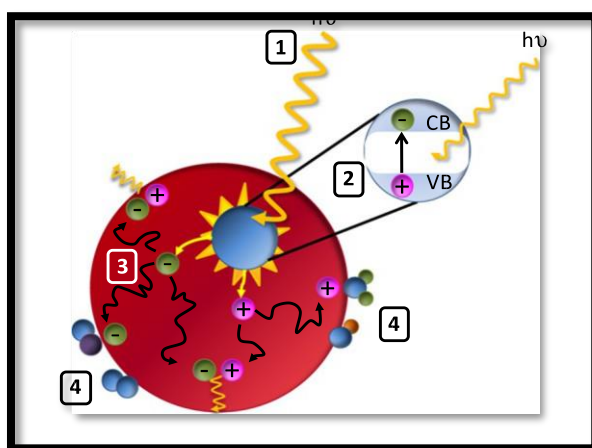
Njegove najvažnije primjene kao fotokatalizatora uključuju samočišćeće premaze za vanjske i unutarnje primjene, samosterilizirajuće materijale za uporabu u kupaonicama, bolnicama i medicinskim materijalima, te uređaje za generiranje električne energije poput fotovoltičkih stanica temeljenih na TiO₂, točnije solarnih stanica osjetljivih na boju.^[8]

2.4. Mehanizam fotokatalize

Fotokatalitičke reakcije, odnosno oksidacija i redukcija donora i akceptora, događaju se na sučelju između poluvodiča i plinovite ili tekuće sredine ili u njoj blizini u tekućini. [11]

Mehanizam uključuje najmanje pet odvojenih koraka i obuhvaća: difuziju reaktanata do površine poluvodiča, adsorpciju reaktanata na površinu poluvodiča, reakciju na površini poluvodiča, desorpciju produkata s površine poluvodiča i difuziju produkata s površine poluvodiča. Postoje dva puta putem kojih se OH radikali mogu formirati - reakcija šupljine u valencijskom pojasu s adsorbiranim H₂O ili s površinskim OH grupama na fotokatalizatoru.[3]

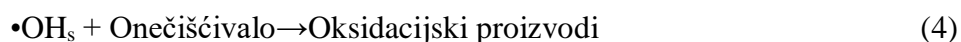
Reakcije započinju apsorpcijom fotona s odgovarajućom energijom koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone fotokatalizatora.[4]



Slika 2.4. Shematski prikaz ozračenog čestice fotokatalizatora. [7]

Na slici 2.4. je prikazana apsorpcija svjetlosti koja je povezana sa svojstvima različitih sustava je prvi korak u fotokatalitičkoj reakciji, pri kojoj dolazi do formacije elektron-šupljina. Čvrsta faza koja je fotokatalizator, odnosno poluvodički materijal, raspršena je u kontaktu s tekućim medijem te apsorpira foton kako bi stvorila par elektrona i šupljina koji se reduciraju, odnosno oksidiraju, dvije odgovarajuće vrste prisutne u tekućini. Oksidacijska i redukcijska sučelja su fotogenerirane šupljine stvorene u valentnoj vrpici, h^+_{VB} , i fotogenerirani elektron u vodljivoj vrpici, e^-_{CB} . Ako se h^+_{VB} , slobodna i delokalizirana u kristalnoj rešetki, difundira na površinu i vrši oksidaciju (jednadžba (2)), odvija se izravna fotokataliza. Ukoliko oksidativna reakcija zahtijeva formiranje skupine OH_s na površini fotokatalizatora, mehanizam se naziva neizravna fotokataliza (jednadžbe (3)–(5)). OH_s skupine u jednadžbi (3) se tumače kao šupljine zarobljene na površini. U indirektnoj fotokatalizi, $\bullet OH_s$ skupine mogu oksidirati onečišćenja na površini (jednadžba (4)), ili alternativno nakon desorpcije i otapanja kao slobodne čestice

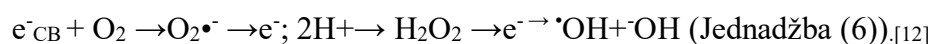
$\bullet\text{OH}_{\text{slobodan}}$ (jednadžba (5)). Direktna fotokataliza očekuje se u sustavima s jakom adsorpcijom onečišćenja na površini fotokatalizatora, što omogućuje bolju interakciju, dok bi se indirektna fotokataliza više događala ako postoji slaba adsorpcija onečišćenja. [11]

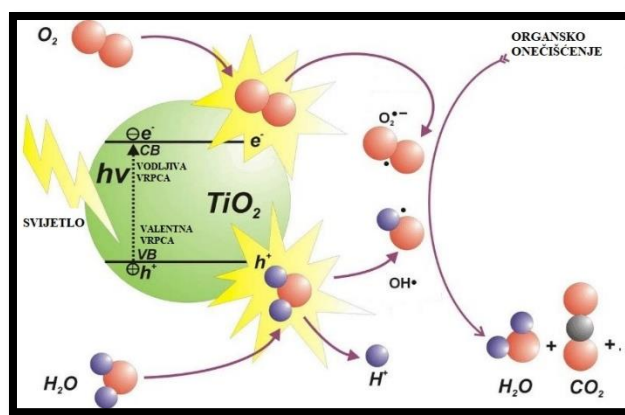


Tokom apsorpcije fotona dolazi do separacije naboja jer elektron iz valentne vrpce (VB) fotokatalizatora, prelazi u vodljivu vrpcu (CB), prilikom čega se stvara šupljina h^+ u valentnoj ljusci (VB). Pobuđeni elektron može reagirati s elektronskim akceptorima poput kisika koji se nalazi na površini poluvodiča ili je otopljen u vodi reducirajući ga u superoksidni radikal anion $\text{O}\bullet$. Elektron u pobuđenom stanju također može reducirati prisutni supstrat. Također, šupljina može oksidirati organsku molekulu i formirati R^+ , ili reagirati s OH^- ili H_2O , oksidirajući ih u $\bullet\text{OH}$ radikale.[4]

Oksidacija se može dogoditi ili putem neizravne oksidacije reakcijom s površinski vezanim hidroksil radikalom $\bullet\text{OH}$. Proizvedeni površinski hidroksilni radikali sadrže ogromnu moć za oksidaciju onečišćivala i stoga ih potpuno mineraliziraju. [1]

Elektronička interakcija s površinom, odnosno grupacije $\bullet\text{OH}_s$ u jednadžbi (3) tumače se kao površinski zadržane šupljine. Identificirane su dvije vrste čistača za šupljine: duboki čistači koje su dugotrajni i neaktivni te plitki čistači u termičkom aktivnom ravnotežnom stanju s h^+_{VB} i visokim oksidacijskim potencijalom. Nadalje, u indirektnoj fotokatalizi, grupacije $\bullet\text{OH}_s$ mogu oksidirati onečišćivala na površini (Jednadžba (4)), ili nakon desorpcije i otapanja kao slobodne vrste, $\bullet\text{OH}_{\text{slobodan}}$ (Jednadžba (5)). Očekuje se izravna fotokataliza u sustavima s snažno adsorbiranim onečišćivalom na površini fotokatalizatora, uspostavljajući dobru interakciju, dok bi indirektna fotokataliza uglavnom nastala ako je slaba adsorpcija onečišćivala.





Slika 2.6. Shematski prikaz međudjelovanja fotokatalitičke obrade, dizajna reaktora i materijala te mehanizma fotokatalitičke reakcije. [3]

Proizvedeni hidroksil radikali su glavne oksidirajuće i reaktivne vrste s vrlo kratkim vijekom trajanja i oksidacijskim potencijalom od 2,8 V. Stoga se ovi proizvedeni hidroksil radikali vrlo brzo reagiraju s organskim spojevima supstrata i molekulama boje kako bi ih potpuno mineralizirali na vrlo neselektivan način. [1]

2.5. Modifikacija TiO₂ dopiranjem

Titanijev dioksid (TiO₂) smatra se najperspektivnijim fotokatalizatorom za oksidaciju organskih onečišćenja u otpadnim vodama. Međutim, konvencionalni TiO₂ fotokatalizator može se aktivirati samo pod UV-zračenjem zbog svoje široke zabranjene zone (npr. $E_g \approx 3,2$ eV za anatas), što rezultira niskom učinkovitošću fotoelektronskog prijelaza. Stoga je mogućnost proširenja mogućnosti djelovanja TiO₂ u području vidljivog svjetla i iskorištavanje većeg dijela sunčevog spektra postala tema velikog interesa u znanstvenoj zajednici. Jedan od najčešćih i najperspektivnijih pristupa rješavanju tog problema je dopiranje nečistoćama. [13]

Dopiranje na TiO₂ tehnika je koja se koristi za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti ovog materijala. Dopiranje može uključivati korištenje metala ili nemetala s ciljem produženja fotokatalitičke aktivnosti na niže energetske ekscitacije.

Dopiranje metalnim ionima, poput Fe³⁺ i Cr³⁺, dovodi do umetanja energetskih nivoa nečistoća između vodljive i valentne vrpce TiO₂. Ovi energetski nivoi omogućuju da elektroni mogu biti potaknuti nižom energijom fotona nego što je to potrebno čistom TiO₂. Međutim, dopiranje metalnim ionima može dovesti do brze rekombinacije naboja i smanjenja difuzijskog puta i vijeka trajanja elektrona, što rezultira smanjenom kvantnom učinkovitošću. Dopiranje nemetalima, poput N, C i S, također se koristi za poboljšanje fotokatalitičke učinkovitosti TiO₂. Uvođenje ovih nemetalnih elemenata kao energetskih nivoa nečistoća iznad valentne vrpce

TiO₂ može rezultirati poboljšanim stehiometrijskim defektima koji pomažu u povećanju fotokatalitičke aktivnosti. Postoji nekoliko posljedica i utjecaja dopiranja na TiO₂. Metalno dopiranje može dovesti do rekombinacije naboja i smanjenja difuzijske duljine i vijeka trajanja elektrona, što smanjuje kvantnu učinkovitost. Nekoliko studija ukazuje na to da dopiranje stvara strukturne defekte koji mogu biti izvor rekombinacije naboja.

Ukratko, dopiranje na TiO₂ može imati različite posljedice i utjecaje ovisno o vrsti dopiranja i uvjetima. Metalno dopiranje može dovesti do rekombinacije naboja i smanjenja učinkovitosti, dok nemetalno dopiranje može poboljšati fotokatalitičku aktivnost. Važno je uzeti u obzir različite faktore prilikom odabira i optimiranja dopanata kako bi se postigla željena poboljšana fotokatalitička aktivnost na TiO₂.^[3]

2.6. Kinetika reakcije

Analiza kinetike fotokatalitičke reakcije perlit/TiO₂ katalizatora pokazala je da se reakcija prati kinetički model pseudo-prvog reda. Kinetika fotokatalitičkih reakcija predložena je da slijedi Langmuir–Hinshelwood model, koji je prikazan jednadžbom (7).

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = \frac{k_r k C_R}{1 + K C_R} \quad (7)$$

gdje je r_R brzina reakcije (razgradnja otopine R), C_R je koncentracija otopine, t je vrijeme reakcije, a k_r i K su reakcijske i adsorpcijske konstante povezane s otopinom. Kada je koncentracija niska, član $K C_R$ je često zanemariv, a prividna brzina reakcije će pratiti model pseudo-prvog reda. Integracija jednadžbe (7) pod ovim pretpostavkom uz početni uvjet $C_R = C_{R0}$ pri $t = 0$, gdje je C_{R0} početna koncentracija supstrata, a k_{app} je prividna brzina reakcije prvog reda te rezultira dobivamo logaritmirani oblik Langmuir-Hinshelwoodovog modela: ^[14]

$$\ln \left(\frac{C_{R0}}{C_R} \right) = k_{app} * t \quad (8)$$

2.7. Parametri koji utječu na proces fotokatalize

- Koncentracija fotokatalizatora

Veće koncentracije katalizatora pružaju veći broj aktivnih mjesta i stoga viših stupnjeva generacije reaktivnih radikala. Međutim, višak katalizatora može imati negativne učinke zbog

aglomeracije čestica i povećanja neprozirnosti otopine, što smanjuje efektivni intenzitet zračenja.

- Stabilnost fotokatalizatora

Fotokatalizator mora biti otporan na fotokoroziju, stabilan u različitim uvjetima reakcije i sposoban djelovati učinkovito pri ponovljenom ili dugotrajnom korištenju.

- Dodavanje vanjskih oksidansa/elektronskih akceptora

Ujedinjenjem oksidansa/elektronskih akceptora u fotokatalitičke procese je važno zbog povećanja učinkovitosti i brzine razgradnje procesa pročišćavanja onečišćenih vodenih otopina jer dolazi do rekombinacije elektron-šupljina u fotokatalizatoru.

- Intenzitet svjetlosti:

Stvaranje elektronskih parova i inicijacija fotokemijske reakcije ovise o intenzitetu svjetlosti. Kada se intenzitet svjetlosti poveća, povećava se i generacija fotona i elektronskih parova. Ova interakcija s jakom svjetlošću potiče bržu reakciju.

- Prisutnost otopljenog kisika:

Kisik može poboljšati ili ometati fotodegradaciju ovisno o mehanizmu i smjeru reakcije. Potiče generaciju oksidacijskih radikala koji su odgovorni za razgradnju onečišćujućih tvari. Prisutnost otopljenog kisika može smanjiti intenzitet svjetlosti u reaktoru, djelujući kao "unutarnji filter". Međutim, ne utječe na adsorpciju onečišćujućih tvari na površini materijala koji se koristi kao katalizator Također je primijećeno da je kisik važan reaktant koji sudjeluje u sukcesivnim reakcijama, posebno u procesu otvaranja prstena u razgradnji nusprodukata. [7]

- pH vrijednost:

Reakcije razgradnje izuzetno su osjetljive na pH mješavine fotokatalitičke reakcije. Ovisnost brzine reakcije o pH vrijednosti nastaje zbog toga što pH kontrolira adsorpciju organskog spoja na površinu fotokatalizatora, te se stoga razgradnja reakcija oslanja na ionizacijsko stanje i na naboj površine fotokatalizatora i onečišćujućeg spoja.

- Površina i morfologija:

Fotokatalitička aktivnost poluvodičkih katalizatora ovisi o njihovim površinskim i strukturnim svojstvima. To uključuje specifičnu površinu, kristalnu kompoziciju, poroznost, veličinu čestica i gustoću površinskih hidroksilnih skupina. Primjerice, kontrola morfologije uzoraka može prilagoditi aktivnost katalizatora. Također, površinska svojstva, poput rasporeda

atoma i koordinacije na površini, imaju važnu ulogu u adsorpciji reaktanata, raspodjeli elektrona i reaktanata te desorpciji produkata. Stoga se posebna pažnja posvećuje površinskoj površini, poroznosti i kristalnosti katalizatora kako bi se postigla poboljšana fotoaktivnost.

- Utjecaj temperature:

Temperatura ima značajan utjecaj na fotokatalitičku degradaciju organskih boja i spojeva. Previsoka ili preniska temperatura može promijeniti tijek reakcije. Visoka temperatura može uzrokovati promjenu udjela otopljenog kisika u uzorcima, što utječe na brzinu degradacije reakcije. Također, visoke temperature mogu uzrokovati odstranjivanje organskih spojeva s površine fotokatalizatora, što smanjuje brzinu reakcije.

- Koncentracija onečišćavala:

Ima važan utjecaj na brzinu razgradnje boja i opasnih kemikalija. Povećanje koncentracije boje obično povećava brzinu razgradnje, ali nakon određene kritične koncentracije dolazi do smanjenja brzine. To se može objasniti time da molekule boje ometaju UV-vidljive zrake prije nego što dosegnu površinu katalizatora. Međutim, koncentracija katalizatora može se prilagoditi kako bi se postigla optimalna adsorpcija i razgradnja organskih spojeva. Tipične koncentracije u istraživanjima su u rasponu od 10 do 200 mg/L, što je slično koncentracijama onečišćivala u stvarnim otpadnim vodama.^[1]

3. PREGLEDNI DIO

3.1. Nosači fotokatalizatora

Nosači su materijali koji se koriste kako bi se podržale i povećale karakteristike aktivnih tvari poput katalizatora, u ovom slučaju TiO_2 . Nosači poboljšavaju disperziju katalizatora, povećavaju površinu i omogućuju bolji kontakt između reaktanata i katalizatora. Postoje dvije glavne vrste nosača koji se koriste za imobilizaciju TiO_2 : porozni nosači i keramički nosači. Porozni nosači uključuju materijale poput perlita, zeolita, aluminosilikata i aktivnog ugljena. Ovi materijali imaju veliku specifičnu površinu i poroznu strukturu, što omogućava efikasnu adsorpciju TiO_2 i potiče učinkovite reakcije. S druge strane, keramički nosači, kao što su aluminijev oksid (alumina) i cirkonijev oksid (cirkonija), također su popularni za imobilizaciju TiO_2 . Ovi materijali su iznimno stabilni na visokim temperaturama te se često koriste u industrijskim okruženjima.^[1]

- Perlitni nosač

Perlit je porozni materijal sastavljen od aluminosilikata s jedinstvenim karakteristikama kao nosač aktivnih materijala. Ima hrapavu površinu i nisku gustoću, što ga čini pogodnim za pakiranje cilindričnih reaktora bez povećanja ukupne težine sustava. Perlit se koristi kao nosač za imobilizirane fotokatalizatore u UV reaktorima, posebno za razgradnju onečišćivala. Fotokatalitički procesi koji koriste komercijalne TiO_2 i TiO_2 -dopirane katalizatore, uključujući one koji su vezani na perlitu, pokazali su obećavajuće rezultate u uklanjanju hlapljivih organskih spojeva poput benzena, toluena, etilbenzena i ksilena. Fotokatalitička aktivnost fotokatalizatora podržanih na perlitu ovisi o koncentraciji onečišćivala i intenzitetu zračenja. Perlit ima i druge primjene poput adsorpcije boja i kao nosač za premazane fotokatalitičke materijale.^[15]

Perlit je vulkansko staklo s kemijskom formulom $(\text{SiO}_2)_3 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, a njegova posebnost leži u tome da se znatno širi, čak 4-20 puta, kada se zagrije. Ovaj proces stvaranja visoko porozne strukture čini ga izuzetno korisnim u različitim aplikacijama. To mu daje jedinstvenu karakteristiku da može plivati na površini vode zbog iznimno niske gustoće, čak i nakon premazivanja s TiO_2 česticama. Granule titanijeva dioksida prekrivene perlitom mogu se koristiti kao fotokatalizatori koji plivaju na vrhu onečišćenih vodenih otopina, omogućujući izravan kontakt s otopinom i izvorom zračenja. Ova svojstva eliminiraju potrebu za upotrebom pumpi ili filtracijom, olakšavajući njihovu uporabu u kontinuiranim procesima s niskom brzinom protoka.^[14]

3.2. Metode pripreme i imobilizacije heterogenih fotokatalizatora

Ove napredne metode pripreme i imobilizacije omogućuju stvaranje fotokatalizatora s poboljšanom fotokatalitičkom aktivnošću. Ovakvi materijali pokazuju veliki potencijal u različitim područjima, uključujući obradu otpadnih voda, gdje se koriste za učinkovitu razgradnju onečišćujućih tvari pod utjecajem svjetlosti. [16]

Priprema dobro definiranih fotokatalizatora je neophodna kako bi se identificirale i razjasnile kemijske značajke fotogeneriranih elektrona i šupljina, otkrile vrste reakcijskih međuprodukata te objasnili mehanizmi reakcije na molekularnoj razini. [17]

3.2.1. Sol-gel metoda

Sol-gel je metoda kemijske obrade u tekućem mediju, također poznata kao kemijsko taloženje otopina. Proces se sastoji od nekoliko koraka koji se izvode u sljedećem kronološkom redoslijedu: hidroliza i polikondenzacija, formiranje gela, sazrijevanje, sušenje, sinteriranje i kristalizacija. [8]

Nakon hidrolize i polikondenzacije, stvara se sol, u kojoj su polimeri ili fine čestice dispergirane. Daljnje reakcije povezuju čestice, pretvarajući sol u mokr gel koji sadrži vodu i otapala. Sušenjem gela dobiva se suhi gel, a grijanjem gela na visokim temperaturama proizvode se gusti oksidni materijali. [16]

Sol-gel metoda se koristi u tankom filmu taloženja kako bi se pripremio tanki sloj materijala na odgovarajućem supstratu (perlitnom nosaču) ili prethodno deponiranom sloju. Sol-gel proces omogućuje kontrolu mikrostrukture taloženog filma, uključujući volumen pora, veličinu pora i površinu. [18]

Ova metoda koristi alkoksidi, organske/neorganske soli, metalne okside i druge soli u kemijskoj reakciji u tekućoj fazi. Sol-gel proces osigurava izvrsnu kemijsku konzistentnost i mogućnost dobivanja jedinstvenih metastabilnih struktura pri niskim temperaturama reakcije. Reakcija u tekućoj fazi poboljšava jednolikost proizvoda, a proces se može izvoditi pri normalnim uvjetima. Koncentracija reaktanata, temperatura i vrsta otapala utječu na kvalitetu konačnog proizvoda. [19]

Sol-gel metoda se koristi za sintezu mezoporoznog TiO₂ materijala. Proces uključuje hidrolizu i kondenzaciju odgovarajućih titanijevih spojeva kako bi se formirao koloidni sustav ili sol. Zatim se sol gelira kako bi se dobila gelatinozna struktura. Nakon toga, gel se podvrgava

kalciniranju, tj. zagrijavanju na određenoj temperaturi kako bi se uklonila voda i organske tvari te kako bi se formirala čvrsta kristalna struktura TiO_2 materijala. Perlitni nosač je efikasan nosač odabran svoje sposobnosti plutanja i kemijske stabilnosti.[20]

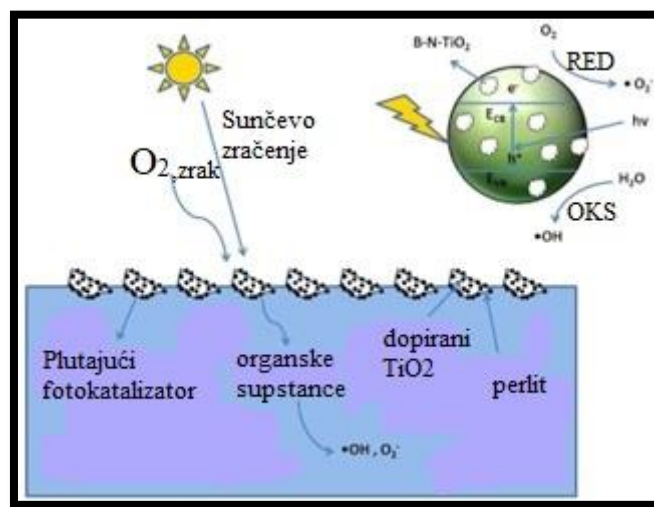
- Uvjeti kalciniranja za dobivanje željenih svojstava TiO_2 materijala u sol-gel procesu

Kalciniranje je ključni korak u sol-gel metodi jer omogućuje pretvorbu geliranog materijala u stabilnu, čvrstu i kristalnu strukturu. Ovaj proces također može utjecati na veličinu i oblik formiranih TiO_2 čestica, kao i na njihova svojstva poput površine, strukture pora i kristalne faze. Stoga, pravilno podešavanje parametara kalciniranja može biti ključno za dobivanje željenih svojstava TiO_2 materijala u sol-gel procesu. Pri proizvodnji TiO_2 čestica, visoke temperature kalciniranja su neophodne kako bi se promijenila kristalna struktura TiO_2 koja posjeduje fotokatalitičku aktivnost. Nakon kalciniranja pri različitim temperaturama, moguće je promijeniti specifičnu površinu, veličinu čestica i ostala svojstva TiO_2 . Tanki filmovi formirani uranjanjem (engl. dip coating) ili vrtnjom (engl. spin coating) koriste minimalnu količinu sirovina te se brzo mogu obraditi bez pucanja, rješavajući tako većinu nedostataka sol-gel procesa. Ova metoda također omogućuje obradu velikih supstrata te ravnomjerno premazivanje obje strane ravnotežnih i simetričnih supstrata poput cijevi, šipki i vlakana koji su teže tretirati konvencionalnim postupcima premazivanja.[13]

- Pripremanje perlitskog nosača s mezoporoznim TiO_2 katalizatorom primjenom sol-gel metode

Sol-gel metoda koristi se za sintezu plutajućeg tipa mezoporoznog TiO_2 katalizatora na perlitskom nosaču. Ova metoda omogućuje dobivanje materijala s visokom specifičnom površinom, dobrom raspodjelom pora i mogućnošću kontroliranja svojstava površine. Plutajući tip mezoporoznog TiO_2 katalizatora na perlitskom nosaču, prikazan na slici 3.2., ima nekoliko važnih ishoda i prednosti. Korištenjem sol-gel metode, moguće je dobiti materijal s većom specifičnom površinom i volumenom pora. To omogućuje veću površinu za reakciju i apsorpciju štetnih tvari te povećava učinkovitost katalizatora. Plutajući tip mezoporoznog TiO_2 katalizatora na perlitskom nosaču pokazuje dobru termičku stabilnost i otpornost na hidrotermalne uvjete. Navedeni iskaz ukazuje da će katalizator zadržati svoje strukturne i funkcionalne osobine čak i pri visokim temperaturama i u prisutnosti vode. Sol-gel metoda omogućuje kontrolirano oblikovanje i organizaciju pora u katalizatoru. Ovo je važno jer omogućuje bolju raspodjelu i pristup reaktivnih mjesta, što rezultira povećanom učinkovitošću katalizatora. Ovaj tip TiO_2 katalizatora na perlitnom nosaču omogućuje modifikaciju površine

kako bi se postigle specifične interakcije s ciljanim supstratima. Modifikacija površine može poboljšati selektivnost, adsorpcijske osobine i katalitičku aktivnost materijala. Ukratko, sol-gel metoda je odabrana kao pogodan postupak za sintezu plutajućeg mezoporoznog TiO₂ katalizatora na perlitnom nosaču zbog svoje sposobnosti da stvori materijal s visokom specifičnom površinom, organiziranim porama, termičkom stabilnošću i mogućnošću modifikacije površine. Takav katalizator ima potencijalnu primjenu u fotokatalizi i obradi organskih otpadnih voda zbog svoje učinkovitosti u razgradnji štetnih tvari pod utjecajem vidljive svjetlosti.



Slika 3.2. Slikoviti prikaz plutajućeg optimiziranog mezoporoznog fotokatalizatora obloženog ekspanziranim perlitom. [21]

- Utjecaj strukture TiO₂ na sol-gel proces

Praškasti TiO₂ je često korišten u fotokatalizi, no njegova sinteza može rezultirati poluvodičima ili mikrokristalnim materijalima. Ključni parametri za fotokatalitičku aktivnost su specifična površina (S_s) i veličina čestica TiO₂. Povećanjem specifične površine povećava se broj aktivnih mjesta i adsorpcija onečišćenja, što poboljšava učinkovitost procesa. Da bi se povećala površina, predlaže se sinteza poroznog TiO₂ uz dodatak surfaktanata ili tvari koje potiču stvaranje pora. Kao zamjena za praškasti fotokatalizator, sve se više zagovara imobilizacija poluvodiča na podloge kako bi se postigli kontinuirani procesi i eliminirali troškovi filtracije. [22]

- Kombinacija perlitnog nosača i dopiranja fotokatalizatora

Perlitni nosač je idealan za učinkovit prijenos i kontakt između TiO_2 fotokatalizatora i organskih makromolekula, zahvaljujući svojoj visokoj specifičnoj površini i veličini pora. Ovo omogućuje postizanje visoke reaktivnosti i učinkovitosti fotokatalizatora. Dodavanje nečistoća (npr. bor i dušik) u TiO_2 dodatno poboljšava fotokatalitičku aktivnost i apsorpciju vidljive svjetlosti, suženjem zabranjene zone i povećanjem fotoaktivnosti u UV i vidljivom svjetlu. Sol-gel metoda primijenjena na perlitnom nosaču omogućuje efikasnu pripremu homogenog premaza TiO_2 fotokatalizatora, uz precizno kontrolirane sinteze i fino podešavanje svojstava materijala. Kombinacija perlitnog nosača i sol-gel metode osigurava bolju raspodjelu i vezanje TiO_2 fotokatalizatora na površini nosača, povećavajući površinu kontakta između katalizatora i tvari koje se fotokatalitički razgrađuju. Ovaj pristup također donosi stabilnost i mogućnost recikliranja fotokatalizatora tijekom višekratne uporabe, čineći TiO_2 materijal praktičnim i učinkovitim za fotokatalitičke procese.[21]

3.2.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza odnosi se na heterogene reakcije za sintezu anorganskih materijala u vodenim medijima iznad okolne temperature i tlaka.[23]

Hidrotermalna metoda je vrlo korisna za kontrolu morfologije TiO_2 fotokatalizatora. Može se prilagoditi hidrotermalni proces kako bi se dobili TiO_2 materijali s posebnim morfologijama kao što su zrnasti oblik, cvjetasta struktura i mikrosferične čestice. Zrnasti oblik se dobiva sintezom TiO_2 fotokatalizatora na perlitnom nosaču.[24]

Omogućava otapanje reaktanata koji su inače slabo topljivi, stvarajući komplekse u otopini uz pomoć vode ili soli. Ova metoda je temeljito proučena u geološkim znanostima i pronašla je primjene u različitim područjima. Pruža prednosti u odnosu na konvencionalne sintetske metode. Omogućuje sintezu spojeva s elementima u neobičnim oksidacijskim stanjima i proizvodnju materijala s kontroliranim mikrostrukturom. Hidrotermalna sinteza kombinacija je kemijskih reakcija i transportnih procesa. Uključuje dodavanje visoko topljivih transportnih tvari, topljivih soli, radi poboljšanja topljivosti slabo topljivih spojeva s visokim točkama taljenja. Ovaj pristup se koristi u nanošenju tankih filmova sprejnom tehnikom, gdje se prvobitna otopina raspršuje na supstrat kako bi se formirao premaz. Upotreba hidrotermalne sinteze proširila je razumijevanje geoloških procesa, pridonijela industrijskim primjenama poput hidrometalurgije te pružila uvide u sintezu materijala. Njene jedinstvene mogućnosti i prednosti čine je vrijednim alatom u području sinteze krutih tvari.[25]

Hidrotermalna analiza koja se koristi za pripremu TiO_2 na perlitu podrazumijeva korištenje vode kao otapala te visokih temperatura i tlaka. U ovom postupku, perlit se tretira hidrotermalno kako bi se osigurala interakcija između perlitnog supstrata i TiO_2 prekursora. Hidrotermalna analiza omogućuje kontrolirani rast i taloženje TiO_2 na površini perlitnog supstrata. Visoka temperatura i tlak u hidrotermalnom okruženju potiču kemijske reakcije između prekursora i perlitnog supstrata, rezultirajući formiranjem TiO_2 nanostrukture na perlitu. Ovaj postupak omogućuje dobivanje homogenih TiO_2 /perlit kompozita s poboljšanim svojstvima. Interakcija između TiO_2 i perlitnog supstrata doprinosi povećanoj adsorpcijskoj sposobnosti, većoj specifičnoj površini i boljoj fotokatalitičkoj aktivnosti kompozita. TiO_2 /perlit kompoziti dobiveni hidrotermalnom analizom mogu se primijeniti u raznim područjima, kao što su fotokataliza, pročišćavanje vode i zraka od onečišćenja, solarni paneli i drugi napredni materijali. Hidrotermalna analiza predstavlja jednostavan i učinkovit postupak za pripremu TiO_2 na perlitu, omogućujući kontrolu morfoloških i strukturnih svojstava dobivenih kompozita. Ovaj postupak može biti koristan u istraživanjima vezanim uz razvoj novih fotokatalitičkih materijala i primjenu perlitnog supstrata kao nosača za TiO_2 nanočestice.

- Priprema hidrotermalnom analizom

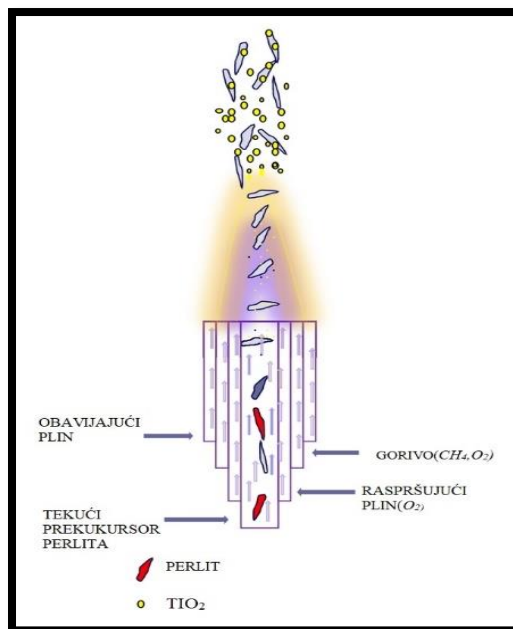
Priprema TiO_2 hidrotermalnom metodom uključuje korištenje odgovarajućeg prekursora (npr. titanijevog tetraklorida) i hidrotermalne obrade pod određenim uvjetima. Prvo se priprema otopina prekursora, koja se može dobiti otapanjem odgovarajuće tvari u odgovarajućem otapalu. Zatim se dodaje odgovarajući reagens ili regulira pH vrijednost kako bi se postigla optimalna reakcijska sredina. Nakon miješanja i potrebnih postupaka obrade (poput pranja i sušenja), dobiveni materijal podvrgava se hidrotermalnoj obradi pod određenim temperaturama i vremenima. Ovisno o potrebama, mogu se provesti dodatne analize poput rendgenske difrakcije, mikroskopije ili spektroskopije radi karakterizacije materijala. Na kraju, pripremljeni TiO_2 može se koristiti u različitim aplikacijama, kao što je fotokataliza ili kao aditiv u drugim materijalima. Nadalje, perlit se može pripremiti hidrotermalnom metodom sličnim postupkom, pri čemu se koristi odgovarajući prekursor za perlit .[26]

3.2.3. Piroliza raspršenja plamenom

Piroliza raspršenja plamenom (engl. Flame Spray Pyrolysis) je metoda sinteze nanočestičnih materijala: Koristi se za proizvodnju nano čestica različitih materijala, uključujući fotokatalizatore poput TiO_2 . U FSP metodi, plamen se koristi kako bi potaknuo kemijske reakcije prekursora, tj. kemijskih spojeva koji služe kao izvor materijala. Brza je i

fleksibilna metoda jer omogućuje brzu sintezu i kontrolu nad veličinom, oblikom i strukturom nano čestica.

Nakon reakcija u plamenu, nastale nano čestice kondenziraju se i talože na površini nosača, stvarajući željeni materijal. FSP se koristi u različitim područjima nanotehnologije, uključujući proizvodnju fotokatalizatora, solarne ćelije, senzore plina, fotonaponske uređaje i druge nanomaterijale. Visoka kontrola svojstava materijala: Moguće je prilagoditi FSP postavke kako bi se dobili materijali s određenim svojstvima, kao što su faza, veličina i poroznost čestica. Industrijska primjena: FSP je učestala metoda u industrijskim postupcima jer omogućuje visokoučinkovitu proizvodnju materijala s malom potrošnjom energije.



Slika 3.3. Shematski prikaz uređaja za pirolizu raspršivanja plamena.^[28]

3.2.4. Metode impregnacije

Ova inovativna metoda ima veliku važnost u području fotokatalize, jer omogućuje izradu visoko učinkovitih materijala za razgradnju zagađivača u vodi i zraku. Prvi korak u procesu je disperzija TiO_2 praha u etanolu, osiguravajući ravnomjernu distribuciju čestica. Ovaj korak je ključan za postizanje visoke aktivnosti fotokatalizatora, jer dobra disperzija omogućuje veću aktivnu površinu između fotokatalizatora i onečišćujućih tvari. Nakon disperzije, dodaje se razrijeđena dušična kiselina kako bi se osigurala homogenost suspenzije. Kiselina djeluje kao sredstvo za stabilizaciju i održavanje oblika suspenzije. Takva struktura suspenzije

olakšava ravnomjernu disperziju titanijevog dioksida i povećava površinu izloženu svjetlosti. Kao nosač koriste se perlitske granule s visokom poroznošću i sposobnošću plutanja na površini vode. Perlit pruža stabilnu podlogu za fotokatalitičke čestice, omogućujući jednostavno rukovanje i primjenu fotokatalizatora u različitim okruženjima. Nakon što su perlitske granule natopljene suspenzijom, odvajaju se filtracijom iz otopine, a zatim slijedi sušenje i kalciniranje kako bi se postigla stabilnost i optimalna kristalna struktura fotokatalizatora. Kalciniranje doprinosi promjeni fizičkih i kemijskih svojstava materijala te poboljšava fotokatalitičku aktivnost. Ova praktična metoda depozicije i kalciniranja omogućuje učinkovitu pripremu TiO_2 /perlit fotokatalizatora koji se može primijeniti u različitim uvjetima i za razgradnju različitih vrsta zagađivača, pridonoseći održivim rješenjima zaštite okoliša.[27]

Impregnacija je metoda koji omogućava ravnomjerno raspoređivanje ili zasićenje materijala, poput TiO_2 , unutar poroznog nosača kao što je perlit. U ovom slučaju, perlit se koristi kao nosač i impregnira s otopinom ili suspenzijom TiO_2 . Taj postupak omogućava da TiO_2 bude ravnomjerno raspoređen na površini perlitnih granula, kao i unutar njihovih pora. Ima značajnu ulogu u poboljšanju svojstava materijala, posebno fotokatalitičkih svojstava. Impregnacijom se postiže veća površinska raspodjela TiO_2 čestica na nosaču, što rezultira povećanom površinom izloženom svjetlosti i većom mogućnošću interakcije s onečišćujućim tvarima. Impregnacija ima brojne prednosti. Tehnički je jednostavan za primjenu, jer uključuje jednostavno ravnomjerno nanošenje TiO_2 na nosač. Osim toga, impregnacija je ekonomski povoljna jer zahtijeva relativno malu količinu materijala za postizanje željenog rezultata. Također, generira malo otpada tijekom postupka, što ga čini ekološki prihvatljivim. Optimalni parametri sinteze važni su za postizanje visoke učinkovitosti katalizatora. Veličina čestica aktivnih metalnih oksida, njihova dostupnost i raspodjela na nosaču ključni su faktori koji određuju učinkovitost katalizatora. Potrebno je pažljivo odabrati uvjete impregnacije kako bi se osiguralo ravnomjerno raspoređivanje TiO_2 čestica na perlitu. Važno je napomenuti da se u nekim slučajevima primjećuje loša disperzija TiO_2 katalizatora kada se koriste nitrati kao početni sastojci za dobivanje fotokatalizatora TiO_2 . Ova pojava je slabo istražena i postoji malo konsenzusa među autorima o njenim uzrocima. Jedno objašnjenje sugerira da se loša disperzija može dogoditi tijekom sušenja, kada se čestice redistribuiraju i neravnomjerno rasporede na nosaču.[29]

Metoda impregnacije perlitnog nosača koristi se za vezanje TiO_2 fotokatalizatora na površinu perlitnog materijala. Ovaj postupak je ključan za pripremu materijala koji će se koristiti u kontinuiranom fotokatalitičkom tretmanu bioaerosola. Prije same impregnacije,

potrebno je pripremiti radnu otopinu TiO_2 . Otopina TiO_2 prekursora se priprema miješanjem odgovarajućih kemikalija uz stalno miješanje kako bi se postigla homogena smjesa. Nakon formiranja suspenzije, perlitni nosač se pažljivo dodaje u smjesu. Važno je osigurati temeljito miješanje kako bi se osiguralo ravnomjerno raspoređivanje TiO_2 na površini perlitnog nosača. Nakon što se perlit impregnira s TiO_2 prekursorom, postupak se nastavlja ispiranjem perlitnog nosača s destiliranom vodom. Ovaj korak je važan kako bi se uklonili eventualni nevezani materijali i nečistoće. Nakon ispiranja, perlit se suši kako bi se uklonila vlaga i pripremio za daljnju karakterizaciju. Impregnacija perlitnog nosača s TiO_2 fotokatalizatorom omogućuje postizanje visoke površinske koncentracije fotokatalitičkih mjesta na materijalu. Ova visoka koncentracija fotokatalitičkih mjesta omogućuje efikasnu razgradnju bioaerosola pod utjecajem svjetlosti. TiO_2 djeluje kao katalizator koji potiče stvaranje hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$) u prisutnosti UV svjetlosti. Hidroksilni radikali su visoko reaktivni i sudjeluju u razgradnji i oštećenju mikrobnih stanica koje se nalaze u bioaerosolu.^[30]

3.3. Karakterizacija heterogenog fotokatalizatora TiO_2 na perlitnom nosaču

Karakterizacija TiO_2 /Perlit sustava igra ključnu ulogu u razumijevanju njihovih strukturnih, morfoloških, kemijskih i optičkih svojstava. Nanočestice ovog fotokatalizatora imaju jedinstvene karakteristike koje su od vitalnog značaja za razvoj i optimiranje fotokatalitičkih performansi. Poznavanje ovih svojstava omogućuje nam dublje razumijevanje mehanizama fotokatalitičkih reakcija i interakcije materijala s nosačem perlitom. Karakterizacija pruža temelje za uspješan dizajn i razvoj naprednih fotokatalitičkih materijala s primjenama u pročišćavanju vode i zraka, fotokatalitičkoj degradaciji organskih onečišćenja te konverziji energije.^[31]

3.3.1. Strukturna karakterizacija

- Rendgenska difrakcija-XRD

XRD se koristi za određivanje kristalne strukture TiO_2 na perlitnom nosaču. Ova analitička metoda analizira raspršenu rendgensku svjetlost kako bi se dobili difrakcijski obrasci koji se zatim koriste za identifikaciju kristalnih faza i određivanje njihove orijentacije. Uzorak se bombardira rendgenskim zrakama, a reflektirane zrake se detektiraju i koriste za dobivanje informacija o raspodjeli kristalnih plohe i njihovim međusobnim udaljenostima u uzorku.

U slučaju TiO_2 , XRD se često koristi za određivanje fazne kompozicije (anatase, rutile, brukite) i veličine kristalita. Za analizu XRD uzoraka TiO_2 premaza na perlitu ili drugim

nosačima, uzorci se obično moraju usitniti kako bi se dobio fin i gladak prah prikladan za analizu. Intenziteti difrakcijskih vrhova u XRD uzorcima mogu se koristiti za kvantitativno određivanje udjela različitih faza, poput anatase i rutile, koristeći odgovarajuće matematičke modele i metode izračuna. Primjerice, udio rutile u uzorcima podržanih katalizatora može se izračunati na temelju intenziteta vrhova za anatasu i rutile u XRD uzorcima. Osim toga, XRD podaci mogu se koristiti za procjenu veličine kristalita primjenom Scherrerove formule. Ova formula omogućuje procjenu prosječne veličine kristalita na temelju širine vrhova u XRD spektru. Važno je napomenuti da XRD analiza može pružiti informacije o strukturi, faznom sastavu i veličini kristalita TiO₂ premaza, ali ne pruža detaljne informacije o morfologiji ili mikrostrukturnim svojstvima materijala.^[14]

Scherrerova formula, prikazana jednadžbom (9), koristi se za procjenu veličine zrna kristalne faze na temelju XRD podataka

$$L = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (9)$$

L je veličina zrna (u smjeru difrakcije)

K je Scherrerov faktor (tipično se koristi vrijednost između 0.9 i 1)

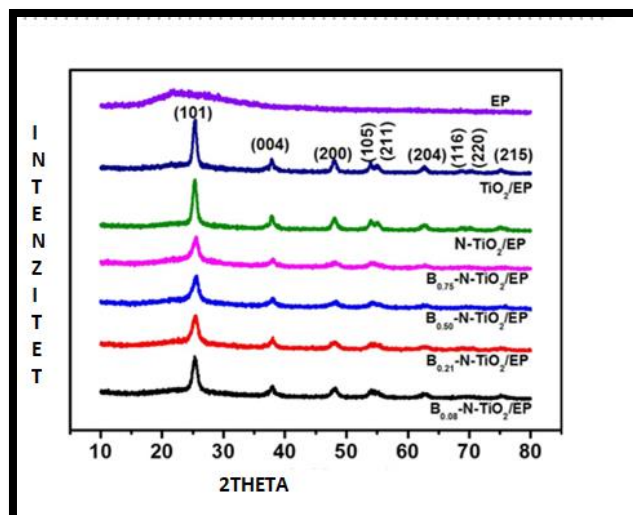
λ je valna duljina X-zraka (obično izražena u nanometrima)

β je puna širina na polovici maksimuma (engl. full width at half maximum, FWHM) vrha difrakcije (u radijanima)

θ je kut difrakcije

Scherrerova formula se može koristiti za procjenu veličine zrna kristalne faze u materijalima poput TiO₂ na perlitu. Kada se TiO₂ nanosni sloj nanese na perlit kao nosač, XRD analiza se može koristiti za karakterizaciju kristalne faze TiO₂ i procjenu veličine zrna. U Scherrerovoj formuli, valna duljina X-zraka (λ) odnosi se na valnu duljinu koja se koristi za XRD analizu, a širina vrha difrakcije (β) odnosi se na širinu difrakcijskog vrha koji se pripisuje TiO₂ kristalima. Kut difrakcije (θ) odnosi se na kut pod kojim se pojavljuje difrakcijski vrh.^[32]

a)Rezultat dopiranja TiO₂/perlit fotokatalizator dušikom i borom



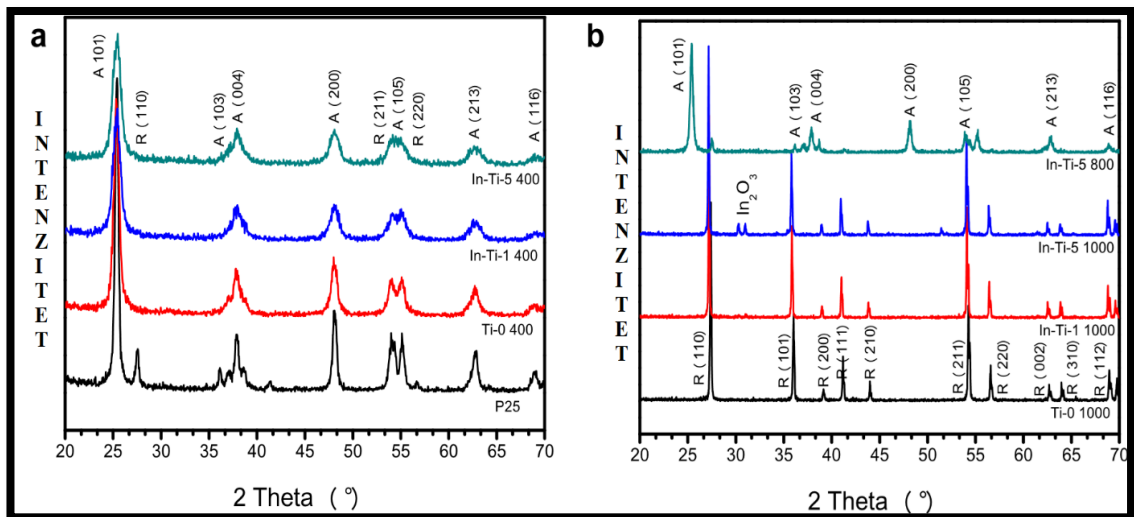
Slika 3.4. XRD uzorci i odgovarajući difrakcijski vrhovi za (a) B0.08–N–TiO₂/EP, (b) B0.21–N–TiO₂/perlit, (c) B0.51–N–TiO₂/perlit, (d) B0.75–N–TiO₂/perlit, (e) N–TiO₂/perlit, (f) TiO₂/perlit.

Izvorni perlit služi kao kontrola.

Slika 3.4. daje prikaz XRD uzorka u slučaju dopiranja TiO₂/perlit fotokatalizatora dušikom i borom u kojem se istraživalo se kako prisutnost borona (B) u TiO₂/perlit materijalu utječe na njegovu BET površinu. Kroz eksperimente su otkrili da dodavanje borona povećava BET površinu materijala. [13]

b) Rezultati dopiranja TiO₂ materijala s različitim sadržajem indija (In-Ti-1, In-Ti-5)

Fotokatalizator se radi boljih rezultata fotokatalitičke aktivnosti dopirao sa indijem. Rezultati ovog istraživanja ukazuju na to da prisutnost indija može značajno poboljšati fotokatalitičke performanse TiO₂ materijala. Indij-dopirani TiO₂ pokazuje veću sposobnost razgradnje organskih onečišćujućih tvari, poput etilbenzena, posebno kada je izložen UV-A zračenju. Ovo otkriće ima potencijalnu primjenu u različitim fotokatalitičkim procesima i može biti korisno u tretiranju otpadnih voda i zraka koji sadrže organske onečišćujuće tvari. Prikazani rezultati mogu se koristiti u raspravi o važnosti dopiranja TiO₂ s indijem u fotokatalitičkim procesima. Također, rasprava bi se mogla usmjeriti na moguće primjene indij-dopiranog TiO₂ u razgradnji organskih onečišćujućih tvari u različitim okolišnim uvjetima. Važno je naglasiti da je indijem dopirani TiO₂ pokazao značajno poboljšanje u fotokatalitičkoj aktivnosti, što potiče daljnje istraživanje ovog materijala za praktične primjene u ekološkom inženjerstvu i zaštiti okoliša.



Slika 3.5. XRD uzoraka sol-gel poluvodiča na temperaturi: (a) 400°C, (b) 1000°C.

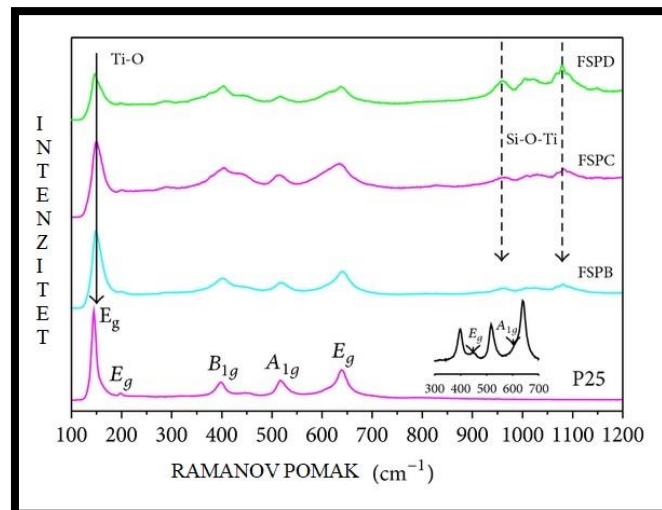
Analiza rendgenske difrakcije (XRD) potvrdila je da je glavna kristalna faza za sve materijale anataza. Analiza je prikazana na slikama 3.5.a) i 3.5.b). Kod komercijalnog TiO₂ materijala P25 također su uočeni vrhovi koji odgovaraju kristalnoj fazi rutila. Rezultati su pokazali da kod većeg sadržaja indija dobivamo manje kristalite. To sugerira da doping TiO₂ s In³⁺ ionima može usporiti rast kristala, što rezultira većom specifičnom površinom modificiranih oksida TiO₂. Materijali In-Ti-1 i In-Ti-5 bili su sinterirani na 1000 °C kako bi se izdvojio In₂O₃ koji je dopiran ili čestice raspršene na površini TiO₂. XRD analiza je pokazala vrhove povezane s In₂O₃ (anatasa) i rutile TiO₂ fazama. Očuvanih 85.4% anatase na 800 °C ukazuje na termičku stabilnost indija koji se veže za titanij, čime se održava struktura TiO₂. [15]

- Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je tehnika koja se koristi za analizu materijala osvjetljavanjem materijala monokromatskim svjetlom. Ramanova spektroskopija nudi prednosti kao što su minimalna priprema uzorka, prenosivost i mogućnost istraživanja infracrvenih prijelaza koristeći vidljivo svjetlo. Široko se koristi u područjima kao što su forenzika, autentifikacija umjetnina i kontrola kvalitete farmaceutskih proizvoda. Ramanov signal je slab, ali se može pojačati kroz rezonantno Ramanovo raspršivanje ili površinski pojačani Ramanov signal (SERS). SERS, koji koristi hrapave površine plemenitih metala, omogućuje detekciju pojedinačnih molekula i ima primjene u medicinskoj dijagnostici i analizi hrane.[33]

Primjenom Ramanove spektroskopije možemo karakterizirati TiO₂/perlitni kompozit, u kojem se mogu uočiti razni odzivi:

- Promjena u vrhovima faze rutila u TiO₂ /perlitnim uzorkom jer dolazi do smanjenja te faze zbog nestanka ramena najčešće na 600 cm⁻¹ te proširenja anatase oko 400 cm⁻¹
- Dolazi do pomicanja najnižeg vibracijskog signala anatase prema većim valnim brojevima
- Vrhovi s vibracijskim signalima Si-O-Ti u TiO₂/perlitnim kompozitima ukazuje na formiranje veza između TiO₂ fotokatalizatora i perlitnog supstrata.
- Ramanovi pikovi na 144 cm⁻¹ (*E_g*), 197 cm⁻¹ (*E_g*), 399 cm⁻¹ (*B_{1g}*), 516 cm⁻¹ (*A_{1g}* + *B_{1g}*), i 640 cm⁻¹ (*E_g*) potvrđuju prisutnost anataze TiO₂.



Slika 3.6. Ramanova spektroskopija za različite uzorke koji sadrže TiO₂ i perlit.

Primjenom Ramanove spektroskopije možemo karakterizirati TiO₂/perlitni kompozit, u kojem se mogu uočiti razni signali. Na slici 3.6. se prikazuje pojava vrhova na 950 cm⁻¹ i 1080 cm⁻¹ koji su povezani s vibracijskim modovima Si-O-Ti. To ukazuje na formiranje veza između TiO₂ fotokatalizatora i perlitne podloge tijekom postupka FSP (flame spray pyrolysis) obrade. [28]

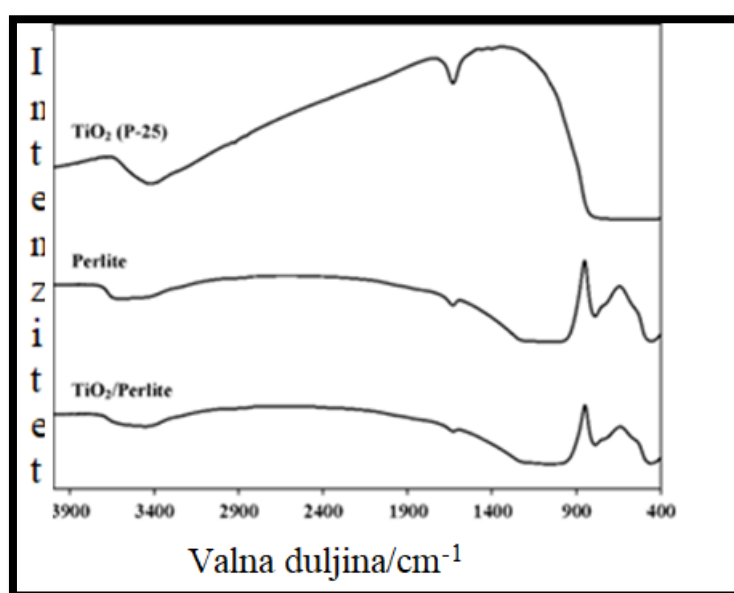
- FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom (engl. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) je analitička tehnika koja se koristi za identifikaciju kemijskih veza i funkcionalnih skupina prisutnih u različitim materijalima. Radi mjerenja kako različite

molekule apsorbiraju infracrvenu svjetlost pri određenim valnim duljinama. Analizom rezultirajućeg infracrvenog spektra znanstvenici mogu dobiti uvide u sastav i strukturu tvari, bez obzira jesu li organske ili anorganske. FTIR se koristi kako bi se razumjela molekulska struktura uzoraka, pomažući istraživačima da identificiraju i karakteriziraju različite spojeve.^[34]

Ovdje se opisuje kako su prikazani spektri infracrvene spektroskopije (FTIR) za tri različite tvari: TiO₂, perlit i TiO₂/perlit fotokatalizator. FTIR je tehnika koja se koristi za analizu molekularnih vibracija u tvarima. Slika 3.7. prikazuje FTIR spektre TiO₂, perlita i TiO₂/perlit fotokatalizatora. IR spektar TiO₂ u rasponu od 400 do 4000 cm⁻¹ slaže se s eksperimentalnim podacima. Signal na 1635-1645 cm⁻¹ predstavlja neasocirane molekule H₂O na površini TiO₂. Signal na 3800-2500 cm⁻¹ ukazuje na veliku količinu adsorbirane H₂O i površinskih OH grupa na površini TiO₂.

Također, IR spektar perlita nije isti kao IR spektar TiO₂/perlit zbog razlike pikova na 500-800 cm⁻¹, što ukazuje na prisutnost TiO₂ na perlitu. Intenzitet vrhova na 820-880 cm⁻¹, koji su povezani s Si-OH vezama, je smanjen u usporedbi s analizom samo perlitnih granula. To ukazuje da su TiO₂ čestice učinkovito nalijepljene na površinu perlitnih granula.

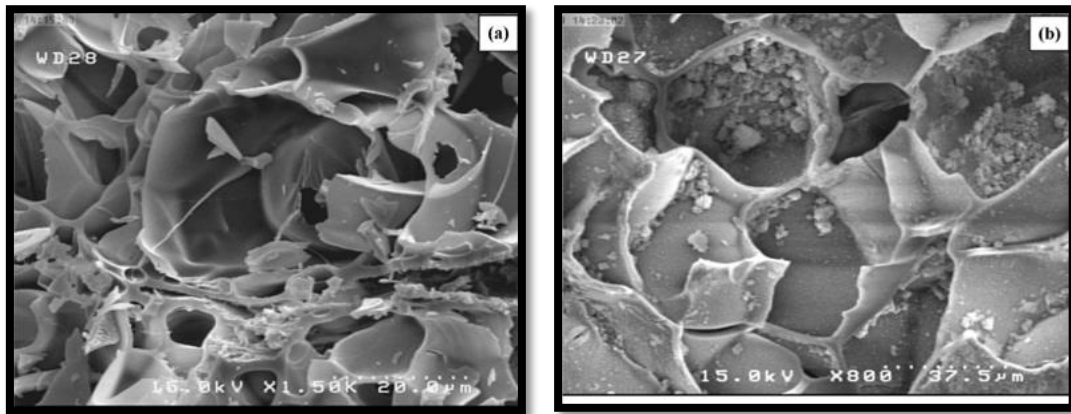


Slika 3.7. FTIR spektar TiO₂ (P-25), perlita i TiO₂/perlit fotokatalizatora. ^[27]

3.3.2. Morfološka karakterizacija

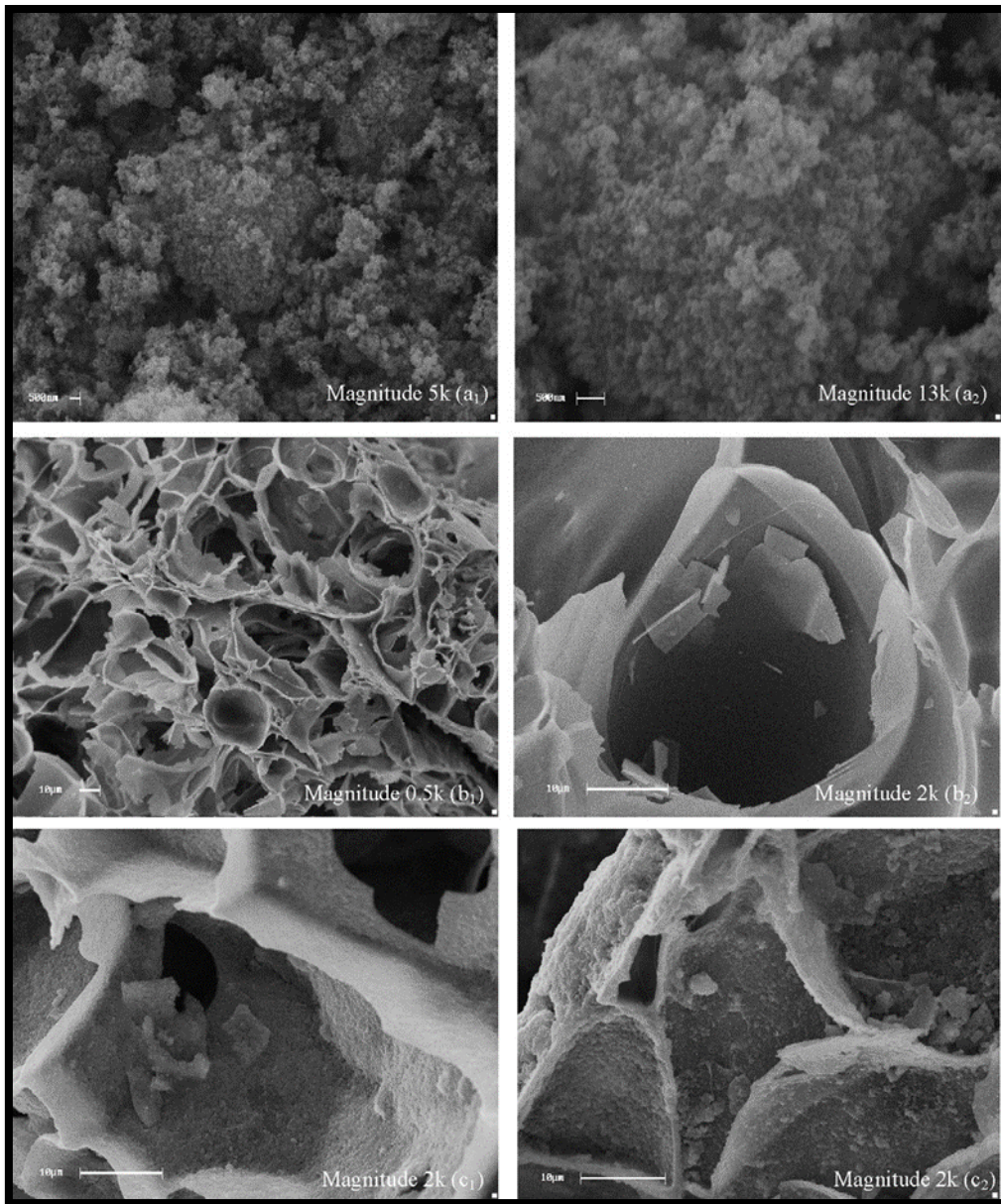
SEM može biti kratica za skenirajući elektronski mikroskop. SEM je vrsta mikroskopa koji koristi usmjereni snop elektrona za skeniranje površine uzorka. Ovaj mikroskop bilježi informacije o interakciji između elektrona i uzorka, stvarajući uvećanu sliku. Mogućnosti SEM-a uključuju mogućnost uvećanja slike do 2 milijuna puta.^[35]

SEM omogućuje vizualizaciju površine TiO_2 na perlitu s visokom razlučivošću. Ova tehnika koristi snop elektrona za skeniranje površine uzoraka i stvaranje detaljnih slika koje prikazuju oblik, veličinu i raspored čestica TiO_2 . Slike površine perlita potvrđuju visoku poroznost granula perlita kao dobru podlogu za titan dioksid. Parametar temperature kalciniranja utječe na veličinu zrna TiO_2 u kompozitu TiO_2 /perlita, dok nema značajan utjecaj na morfologiju TiO_2 kod čeličnih vlakana i stakla.[15]



Slika 3.8. Skenirajući elektronski mikroskop s primjenom poljske emisije (FESEM) (a) perlitnih granula i (b) nakon imobilizacije TiO_2 .

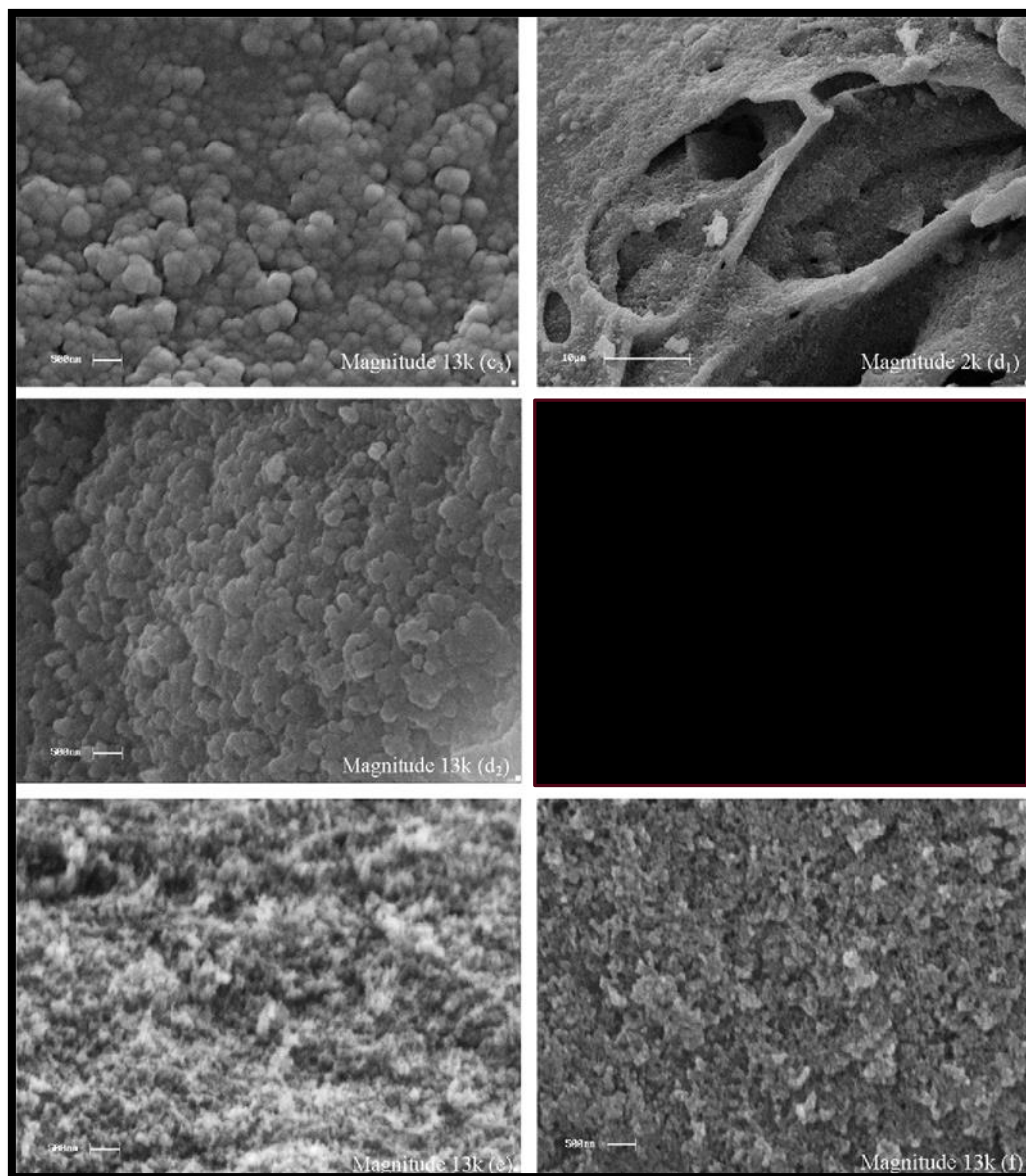
Površinska morfologija TiO_2 /perlit fotokatalizatora istražena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije s primjenom poljske emisije (FESEM), kako je prikazano na slici 3.8. Slika perlitnih granula korištenih kao nositelja prikazana je na slici 3.8. (a) Ova slika jasno pokazuje da perlitne granule posjeduju visoko mezoporoznu strukturu. Slika 3.8. (b) prikazuje površinu perlitnih granula nakon što su na njih imobilizirane TiO_2 nanočestice. Premaz TiO_2 nanočestica je uglavnom raspoređen na vanjskim površinama perlitnih granula s raspršenim nakupinama TiO_2 . [27]



Slika 3.9. SEM slike čistog TiO₂ (a1 i a2); perlita (b1 i b2); TiO₂/perlit prije upotrebe (c1, c2 i c3); TiO₂/perlit nakon upotrebe (d1 i d2); TiO₂/čelična vlakna (e); TiO₂/staklo

Usporedba perlitnog nosača sa drugim vrstama nosača se prikazuje na slici 3.7. gdje su fotokatalizatori bili podvrgnuti procesu kalciniranja tijekom 30 minuta na različitim temperaturama: 450°C za perlite, 350°C za čelična vlakna i također 350°C za staklo. Na slici se jasno vidi struktura površine katalizatora. Slike površine granula potvrđuju da su perlitske granule visoko porozne i stoga se pokazuje kao dobra podloga za titanijev dioksid. Kada je riječ o katalizatorima obloženim čeličnim vlaknima i staklom, njihova morfologija titanijevog dioksida ostaje gotovo nepromijenjena u usporedbi s neobloženim TiO₂ česticama (vidljivo na slikama 3.9. a1, a2, e i f). Odnosno, nanošenje čeličnog vlakna i stakla ne mijenja značajno

veličinu i oblik TiO_2 nanokristala. Međutim, kada se radi o TiO_2 /perlit kompozitnim katalizatorima, primjećuje se značajna razlika u odnosu na druge nosače. Konkretno, nakon kalciniranja na $450\text{ }^\circ\text{C}$ veličina TiO_2 nanokristala unutar perlitske matrice izgleda veća nego kod kalciniranja na $350\text{ }^\circ\text{C}$. Ovi podaci ukazuju na to da više temperature kalciniranja, poput $450\text{ }^\circ\text{C}$, dovode do povećanja veličine nanokristala TiO_2 unutar perlitskog kompozita. Ova informacija je značajna jer nam pomaže razumjeti kako proces kalciniranja utječe na morfologiju i veličinu nanokristala TiO_2 u različitim konfiguracijama katalizatora.



Slika 3.9. (nastavak)

Na temelju ovih slika, može se zaključiti da perlitski nosač pokazuje potencijal kao dobar nosač za TiO_2 katalizator, budući da se TiO_2 nanokristali dobro prijanjaju na njegovu visoko poroznu površinu. S druge strane, katalizatori obloženi čeličnim vlaknima i staklom ne

pokazuju značajne promjene u morfologiji nanokristala, što sugerira da bi TiO₂ na tim nosačima također mogao biti stabilno prisutan i djelovati kao učinkovit katalizator. [14]

3.3.3. Fizička karakterizacija površine TiO₂/Perlit materijala:

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza je tehnika fizičke karakterizacije koja pruža kvantitativne podatke o specifičnoj površini i raspodjeli poroznosti čvrstih materijala. Ova metoda je pogodna za širok raspon čvrstih matrica, od praškastih katalizatora do monolitnih materijala. [36]

Temperatura kalciniranja i dodatak perlitnog nosača (EP) imaju značajan utjecaj na površinska svojstva fotokatalizatora, posebno kada se koristi tehnika BET (Brunauer-Emmett-Teller) za karakterizaciju. Povećanje temperature kalciniranja može uzrokovati smanjenje specifične površine fotokatalizatora. Do ove pojave dolazi jer visoke temperature mogu dovesti do destrukcije porozne strukture materijala, posebno ako se kalcinira na višim temperaturama. Gubitak poroznosti materijala može smanjiti površinu dostupnu za reakcije i koloidne interakcije s reaktivnim vrstama, što može utjecati na ukupnu fotokatalitičku aktivnost. Dodatak perlitnog nosača može promijeniti površinska svojstva fotokatalizatora, ovisno o količini dodanog EP-a. Uz veći dodatak EP-a, površinska površina može se povećati. To je zbog toga što EP djeluje kao nosač koji može povećati površinu za nanošenje TiO₂, što zauzvrat može povećati površinu fotokatalizatora. Međutim, previše dodavanje EP-a može također dovesti do začepjenja nekih pora nosača, što može smanjiti ukupnu površinu dostupnu za reakcije.

- Prednosti dopiranja TiO₂ materijala

Dopiranje fotokatalizatora može značajno utjecati na promjene u faznoj strukturi TiO₂ materijala. Kroz literaturni pregled je prikazano da povećanje prisutnosti dopirajućeg elementa borona ima supresivni efekt na proces transformacije anatasne faze TiO₂ u rutile fazu, što je dosljedno i rezultatima drugih sličnih istraživanja u ovom području. Iako su kristalne strukture B-N-TiO₂/perlit materijala većinski identificirane kao anatasna faza, zabilježeno je da postoji blago smanjenje intenziteta vrha u uzorku B-N-TiO₂/perlit. Ovo smanjenje se tumači kao posljedica formiranja B₂O₃ spoja na površini TiO₂, što dodatno potvrđuje utjecaj borona na strukturu i svojstva fotokatalizatora.

Tablica 3.1. Rezultati karakterizacije različitih uzoraka.

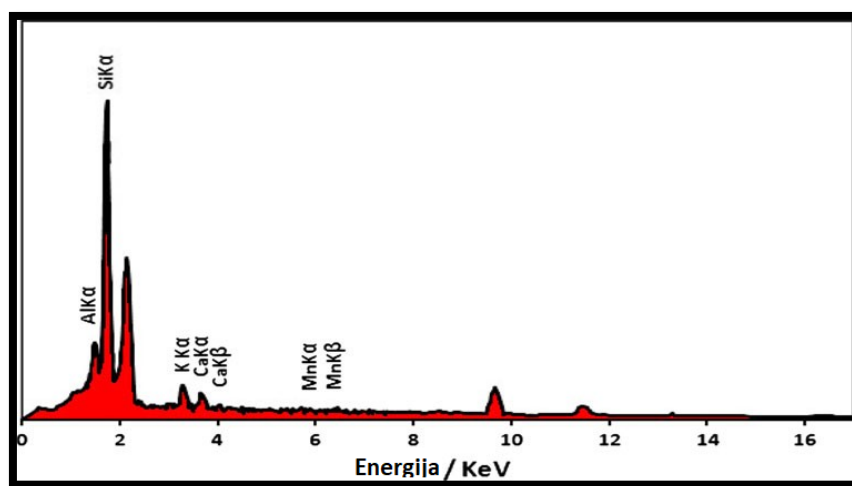
Uzorak	Specifična površina	Veličina pora (nm)	Ukupni volumen pora (cm ³ /g)
Perlit	5.174	8.528	0.016
B0.11-N-TiO ₂ /perlit	17.189	15.898	0.074
B0.23-N-TiO ₂ /perlit	28.597	27.314	0.082
B0.57-N-TiO ₂ /perlit	33.649	29.553	0.089
B1.14-N-TiO ₂ /perlit	13.049	12.503	0.051

Navedeni rezultati istraživanja B-N-TiO₂/perlit fotokatalizatora ukazuju na značajan utjecaj kontroliranog dodavanja bora na njegovu BET površinu i fotokatalitičku aktivnost. Analiza adsorpcijsko/desorpcijske izotermu u inertnoj atmosferi dušika(N₂), potvrdila je prisutnost tipične mezoporozne strukture, što je odgovarajuće za poboljšanje apsorpcije svjetla i poticanje fotokatalitičke reakcije. Primijećeno je da povećanje udjela bora povećava BET površinu materijala sve do optimalnog omjera B/Ti od 0.57, nakon čega daljnje povećanje udjela bora rezultira smanjenjem BET površine. Ova povećana površina materijala, zajedno s formiranjem Ti-N-B-O strukture, rezultira poboljšanom učinkovitošću adsorpcije reaktanata i generacijom fotoinduciranih šupljina na aktivnim mjestima. Kombinirano, ovi rezultati upućuju na obećavajući potencijal B-N-TiO₂/perlit materijala kao učinkovitog fotokatalizatora, posebno ističući najveću fotokatalitičku aktivnost kod materijala s omjerom B/Ti od 0.57. Ovi zaključci podržavaju daljnju primjenu ovih materijala u remedijaciji onečišćenih voda i drugim fotokatalitičkim procesima. U konačnici, povećana BET površina pomaže povećati učinkovitost fotokatalizatora jer više površine znači više mjesta za interakciju s reaktantima i bolje iskorištavanje svjetlosti u katalitičkim procesima. [13]

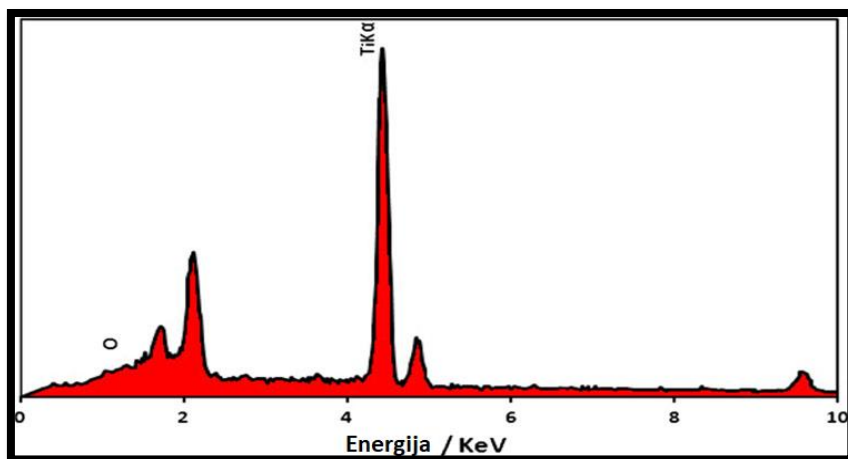
3.3.4. Kemijska karakterizacija TiO₂/perlita

Spektroskopija s energijskom disperzijom X-zraka (EDS, također poznata kao EDX ili XEDS) je analitička tehnika koja omogućuje kemijsku karakterizaciju i elementarnu analizu materijala. Uzorak koji se ispituje pod utjecajem energije, kao što je elektronski snop u elektronskom mikroskopu, apsorbira dio te energije izbacivanjem elektrona iz svoje unutarnje ljuske. Taj elektron zatim napušta mjesta prazne ljuske, oslobađajući višak energije u obliku X-zraka čiji spektar ima karakteristične oznake o podrijetlu atoma. Na temelju ovoga, moguće je analizirati sastav uzorka koji je bio izložen izvoru energije. Položaj vrhova u spektru ukazuje na element, dok intenzitet signala odražava koncentraciju tog elementa.

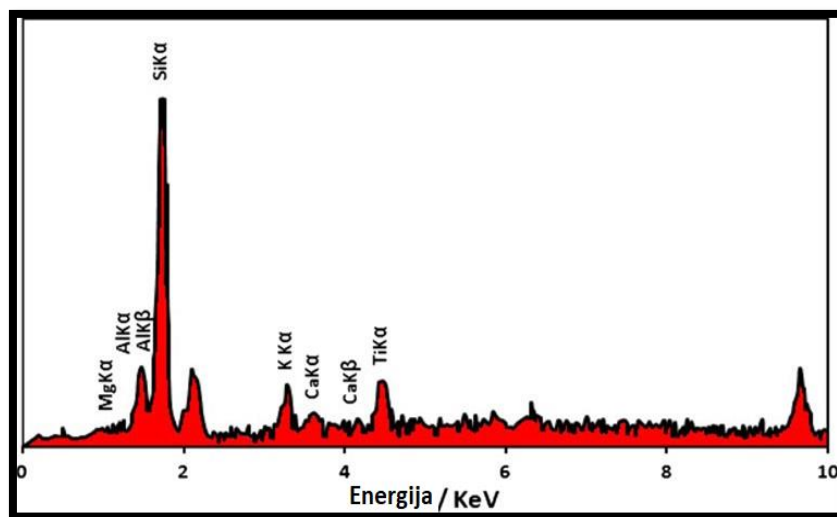
EDS analiza pruža vrijedne informacije o kemijskom sastavu TiO₂/perlit fotokatalizatora i potvrđuje njegovu strukturnu cjelovitost. To pomaže u boljem razumijevanju karakteristika TiO₂/perlit fotokatalizatora i osigurava njegovu kvalitetu i učinkovitost u primjeni za razgradnju organskih onečišćujućih tvari. EDS (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) analiza je važna kao kemijska karakterizacija jer omogućuje potvrdu prisutnosti određenih elemenata na površini perlitnih granula i titanijskog dioksida. EDS se koristi za analizu kemijskog sastava površine fotokatalizatora TiO₂ i perlitskih granula. To je važno za ukazivanje prisutnosti elemenata i komponenata koje su ključne za fotokatalitičke reakcije.^[37]



Slika 3.10. EDS spektar čistog perlita



Slika 3.11. EDS spektar titanijskih nanočestica pripremljenih sol-gel postupkom



Slika 3.12. EDS spektara sol-gel titanijskih nanočestica obloženih perlitskom granulom

Na temelju dobivenih EDS spektara, uočeni su jaki vrhovi za silicij i vrhovi srednje jakosti za aluminij na površini perlitnih granula, što se očekuje s obzirom na kemijski sastav perlitnih granula. Također, otkriven je jak vrh za titan na titanijevom dioksidu koji je nanesen na perlitne granule. Ova potvrda prisutnosti titana ukazuje na uspješnu imobilizaciju titanijskog dioksida na površinu perlitnih granula. EDS analiza također nije otkrila znakove pukotina ili nehomogenosti između premaza i perlitnih granula, što sugerira dobro prijanjanje titanijskog dioksida na površinu perlitnih granula. Ti rezultati ukazuju na homogenu raspodjelu titanijskog dioksida na površini perlitnih granula, što je ključno za osiguravanje učinkovite fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 /perlit fotokatalizatora.

Na površini mikroporoze perlitske granule formirane su slojevite strukture titana. Bitno je napomenuti da su ove strukture ujednačene u svojem kemijskom sastavu i bez pukotina. Ova

svojstva potvrđuju uspješnu sintezu titanijevog sloja na perlitnim granulama. Ova poboljšanja u strukturi i kompoziciji imaju iznimno pozitivan utjecaj na praktičnu primjenu ovih materijala u zaštiti okoliša, te isto tako, značajno poboljšavaju njihovu katalitičku učinkovitost. [38]

4. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

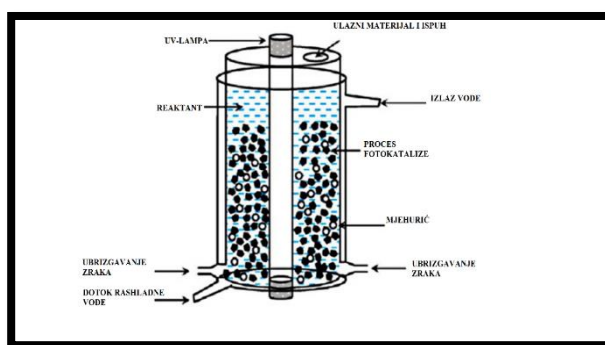
Fotokataliza se oslanja na korištenje sunčeve svjetlosti ili UV zračenja, pomoću titanijevog dioksida, što je ekonomski isplativo, ekološki prihvatljivo i primjenjivo diljem svijeta.

4.1. Prednost korištenja fotokatalizatora TiO_2 u industriji

U mnogim zemljama u razvoju uspješno se koristi fotodisinfekcija osjetljiva na TiO_2 , najčešće korištenog fotokatalizatora, za uništavanje patogena i algi u slatkovodnim izvorima. Primjena TiO_2 ima potencijalno povoljan utjecaj na zdravlje i kvalitetu života opće populacije. Ove čestice mogu se pristupačno integrirati u različite materijale, sustave i površine kako bi se vršila dezinfekcija i razgradnja onečišćivala u vodi i zraku. Njihova uporaba u obradi vode može zamijeniti toksične tvari, što pozitivno utječe na okoliš, posebno u zemljama u razvoju, te poboljšati učinkovitost tradicionalnih metoda obrade vode, rezultirajući kvalitetnijom vodom koja se ispušta iz postrojenja za obradu vode.[3]

- Fotokataliza kao napredna metoda obrade vode za uklanjanje toksina i onečišćivala

Rast svjetske populacije, smanjenje čiste vode, briga za okoliš i veza između vode i zdravlja zahtijevaju učinkovite održive metode obrade vode. Jedan od takvih metoda je fotokataliza, koja koristi umjetne izvore svjetlosti. Fotokataliza može biti korisna u vodnoj obradi u različitim postrojenjima i kućanstvima, kao i za uklanjanje mikroba iz pitke vode. Ova tehnologija ima potencijal da zamijeni toksične tvari i poboljša kvalitetu otpadnih voda. Iako konvencionalne tehnologije mogu zadovoljiti standarde kvalitete vode, fotokatalitički sustavi pružaju nove mogućnosti za učinkovitiju obradu vode. [1]



Slika 4.1. Prikaz fotokatalitičkog binarnog reaktora u procesu pročišćavanja vode. [7]

Kroz više od dvadeset godina istraživanja i napretka, različiti fotokatalitički reaktori su oblikovani i primijenjeni s ciljem pročišćavanja vode. Slika 4.1. prikazuje slikovit dijagram

reaktora za fotokatalitičku suspenziju. Uočava se kako je fotokatalizator ravnomjerno raspršen u reakcijsku tekućinu putem unošenja zraka. Neki reaktori s suspenzijom mogu koristiti električno ili magnetsko miješanje kako bi postigli jednoliku disperziju fotokatalizatora. [7]

Titanijev dioksid se smatra najprikladnijim fotokatalizatorom zbog njegove veće sposobnosti razgradnje brojnih organskih onečišćujućih tvari. Međutim, TiO_2 nanočestice zahtijevaju vrlo skupe mikrofiltracijske procese kako bi se odvojile iz vode nakon korištenja u obradi vode. Ovaj problem može se riješiti povezivanjem nanočestica na nosač.[9]

Međutim, fotokatalitička učinkovitost TiO_2 može se smanjiti imobilizacijom na nosač materijala zbog različitih razloga, kao što su svojstva nosača i uvjeti proizvodnje. Ekspandirani perlit, vrsta staklastog vulkanskog kamena, može se koristiti kao nosač fotokatalizatora zbog svog visokog sadržaja silicija, porozne te visoke pristupačnosti u prirodi po ekonomičnoj cijeni. Osim toga, u usporedbi s drugim poroznim materijalima poput aktivnog ugljena, zeolita i glinenih materijala, niža gustoća i veća propusnost svjetlosti čine perlitu obećavajućim nosačem fotokatalizatora. TiO_2 se može čvrsto povezati s površinom perlitnog nosača putem Ti-O-Si veza, čime se mogu razviti stabilni fotokatalizatori.[39]

- Fotokataliza u pročišćavanju vode: Toksični Metali, Organski i Anorganski Spojevi

Fotokataliza u obradi vode ima važnu ulogu u uklanjanju toksičnih metala, razgradnji organskih spojeva, uklanjanju anorganskih spojeva i razgradnji prirodnih organskih tvari. Učinkovito se može koristiti za uklanjanje metala poput žive, kroma i olova, te za regeneraciju vrijednih metala poput zlata i srebra. Također, fotokataliza ima sposobnost razgradnje različitih organskih spojeva, uključujući pesticide i herbicide, te uklanjanje anorganskih spojeva poput metalnih soli i cijanida. Huminske tvari, koje doprinose boji vode i mogu se povezati s teškim metalima, učinkovito se razgrađuju putem fotokatalize. Ova tehnologija također nalazi primjenu u medicinskom okruženju, kao što su tkiva TiO_2 za kontrolu bolničkih infekcija, te u fotodinamičkoj terapiji za ciljanje tumorskih stanica. Dodatno, TiO_2 cement se koristi za kontrolu emisija ispušnih plinova u gradnji cesta.[3]

4.2. Usporedba metoda pripreme heterogenog fotokatalizatora TiO_2 na perlitnom nosaču

Sol-gel postupak je posebno zanimljiv jer omogućuje dobivanje premaza pri nižim temperaturama i jednostavnijim postupkom u usporedbi s drugim metodama. Također, omogućuje primjenu na osjetljive podloge poput metala i plastike. Fotokatalitički premazi od TiO_2 dobiveni sol-gel postupkom su proučavani kako bi se identificirali ključni parametri za

fotokatalitičku razgradnju različitih onečišćivala. Dodatna poboljšanja mogu se postići kontroliranjem parametara i strukture premaza, kao što su specifična površina, poroznost i raspodjela veličine pora. Utvrđeno je da debljina premaza, sastav kristalnih faza i vrsta podloge mogu utjecati na fotokatalitičku aktivnost premaza. Također, istraživano je kako toplinska obrada utječe na učinkovitost premaza. Uz to, identificirana je važnost inhibicije difuzije iona koji mogu otrovati katalizator i utjecati na fotokatalitičku aktivnost premaza. Ovi napreci u razumijevanju i optimiranju fotokatalitičkih premaza omogućuju njihovu primjenu u različitim sustavima kontinuiranog rada, bez potrebe za filtracijom i s mogućnošću ponovne uporabe. Dodatna poboljšanja fotokatalitičkog procesa mogu se postići kontroliranjem kristalnih parametara, strukture i teksture poluvodiča, poput specifične površine, poroznosti, volumena i raspodjele veličine pora.^[41]

Priprava hidrotermalnom analizom odnosi se na postupak sinteze materijala pomoću hidrotermalne reakcije, koja se provodi u kontroliranim uvjetima visokog tlaka i temperature u prisutnosti vode ili drugog otapala. Sinteza TiO₂/perlit kompozita putem hidrotermalne analize nudi konkurentnu alternativu klasičnom sol-gel postupku. Uspoređujući različite aspekte, hidrotermalna analiza omogućuje precizniju kontrolu veličine čestica, ravnomjerniju raspodjelu TiO₂ nanočestica na perlitnom supstratu i bolju adheziju nanočestica. Također, varijacijom parametara u hidrotermalnoj analizi, poput količine prekursora i brzine protoka plina, moguće je optimirati sintezu kompozita s ciljem postizanja boljih morfoloških i strukturnih svojstava. Sve ove prednosti čine hidrotermalnu analizu obećavajućim postupkom za pripremu visoko učinkovitih TiO₂/perlit kompozita u usporedbi s tradicionalnim sol-gel postupkom. ^[26]

Piroliza raspršenja plameom je postupak u kojem se fino raspršuje otopina titanijevog alkoksida i perlitnih čestica kroz kapilarnu cijev u plamen. Kada se otopina rasprši u plamenu, nastaju male kapljice dok otapalo izgori unutar plamena.^[40]

Usitnjavanje perlita u planetarnom mlinu rezultira dobivanjem finih granula koje su prikladne kao supstrat za taloženje TiO₂ nanočestica. Promjene u veličini čestica mogu utjecati na površinsku reaktivnost i morfologiju kompozita. Količine titan izopropoksida (TIPO) i perlit materijala koji se koriste u pripravi kompozita može utjecati na koncentraciju i raspodjelu TiO₂ nanočestica na perlitnom supstratu. Različite količine prekursora mogu dovesti do različitih morfoloških i strukturnih svojstava TiO₂/perlit kompozita. Promjene u protoku plina, uključujući protok raspršivanja plina, kao i brzina doziranja prekursora štrcaljkom, mogu imati utjecaj na homogenost taloženja TiO₂ nanočestica na perlitnom supstratu. Pravilno podešavanje brzine protoka plina može rezultirati boljom disperzijom i adhezijom TiO₂ nanočestica na

perlitu. Tokom pirolitičke reakcije, TIPO se pretvara u TiO_2 , a atomi TiO_2 agregiraju se u nanometarske čestice koje se talože na površini perlitnog supstrata. [28]

Metoda impregnacije perlitnog nosača ima za cilj ravnomjerno raspoređivanje TiO_2 unutar poroznog nosača kako bi se povećala površinska raspodjela TiO_2 čestica. Impregnacija perlitnog nosača s TiO_2 fotokatalizatorom omogućuje postizanje visoke površinske koncentracije fotokatalitičkih mjesta, što povećava efikasnost razgradnje bioaerosola pod utjecajem svjetlosti. Ključni koraci u ovoj metodi uključuju pripremu radne otopine TiO_2 , dodavanje perlitnih granula u smjesu i osiguranje temeljitog miješanja kako bi se postigla ravnomjerna raspodjela TiO_2 na površini perlitnog nosača. Impregnacija je tehnički jednostavna, ekonomski povoljna i ekološki prihvatljiva metoda. [30]

4.3. Testiranje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 na perlitnom nosaču

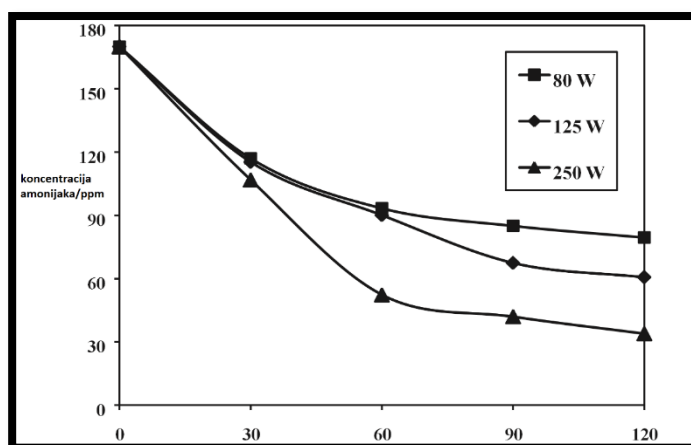
U tablici 4.2. prikazane su vrijednosti uklanjanja fenola nakon 4 sata, konstante brzine za svjetlosne izvore snage 125 W i 80 W te vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) za iste svjetlosne izvore, testiranjem TiO_2 fotokatalizatora.

Tablica 4.2. Usporedba fotokatalitičke aktivnosti različito pripremljenih katalizatora

Uzorak	Uklanjanje fenola nakon 4 h (%)
P-25 čisti prah	98.4
Premaz na staklenim pločama	92.2
Premaz na perlitskim granulama	83.3
Premaz na čeličnim vlaknima	73.2

P-25 predstavlja čisti titanijev dioksid, a ostala tri uzorka predstavljaju premaze titanijevog dioksida na staklo, perlit te čelično vlakno kao testiranje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 na različitim nosačima pod djelovanjima svjetlosnih izvora snage od 125 W i 80 W. Efikasnost katalizatora je uspoređivana nakon 4 sata izlaganja UV zračenju, prilikom koje je došlo do razgradnje fenola. Katalizatori koji se nanose na staklene pločice pokazuju veću učinkovitost nego dok su na granulama perlita. Katalizator premazan na staklenim pločama postigao je bolje rezultate fotokatalitičke degradacije fenola u usporedbi s perlitskim granulama. Na tablici 4.2. se vidi da je postotak razgradnje bio viši za staklene ploče. Precizna usporedba između fotokatalizatora je izazovna zbog razlika u postavkama reaktora i radnim uvjetima koji utječu na fizičke karakteristike fotokatalizatora. Katalizator premazan na staklenim pločama pokazao je najbolju fotokatalitičku aktivnost u usporedbi s premazom na perlitskim i čeličnim granulama. Odnosno, sposobnost katalizatora da potakne razgradnju fenola pomoću UV svjetla bila veća za staklene ploče. Katalizator koji je vezan na perlitnim granulama je pokazao veću fotokatalitičku aktivnost u usporedbi sa čeličnim granulama, s obzirom na svoju poroznost. Veća mehanička stabilnost je na staklenim granulama, nego što je na perlitnim zbog stabilnosti premaza katalizatora na staklenim pločama i nije dolazilo do ispiranja tijekom reakcije te nije bilo potrebno dovoditi dodatne postupke filtracije ili recirkulacije kako bi se odvojio iz reakcijske smjese. [14]

- Učinak intenziteta svjetlosti



Slika 4.2. Utjecaj intenziteta svjetla na razgradnju amonijaka pomoću TiO_2 /perlita.

Utjecaj UV intenziteta na fotokatalitičku učinkovitost katalizatora istražuje se variranjem snage izvora UV svjetlosti od 80 do 250 W, prikazanih na slici 4.2. Fotokatalitička učinkovitost sa većim intenzitetom zračenja se povećava, sa povećanjem snage. Razgradnja

organskih molekula poput fenola se pokazala uspješnom sa povećanim količinom zračenja UV zrakama. Povećanje intenziteta svjetlosti povećava brzinu razgradnje amonijaka, kako nečistoće u sistemu $\text{TiO}_2/\text{perlit}$, potičući stvaranje većeg broja aktivnih kemijskih vrsta. aktivacija fotokatalize, formacija elektrona i šupljina u fotokemijskoj reakciji snažno ovisi o intenzitetu svjetla. Rasprostranjenost intenziteta svjetla unutar reaktora neizbježno određuje ukupnu konverziju zagađivača i učinkovitost razgradnje. Kako bi proučili utjecaj UV intenziteta na fotokatalitičku učinkovitost, koristili su različite UV izvore svjetla snaga 80, 125 i 250 W. Svi eksperimenti provedeni su pod istim uvjetima, a dobiveni rezultati tih eksperimenata prikazani su na slici 8. Očito je da se s povećanjem intenziteta UV svjetla (od 80 do 250 W) povećala učinkovitost razgradnje amonijaka. Općenito, intenzitet svjetla otopine imao je značajan utjecaj na kinetiku reakcija. Zaključeno je da povećanjem intenziteta svjetla dolazi do povećanja konstante brzine, što rezultira većom aktivacijom katalizatora i većom fotokatalitičkom razgradnjom amonijaka. U konačnici, rezultat pokazuje da $\text{TiO}_2/\text{perlit}$ fotokatalizator ima prikladnu sposobnost uklanjanja amonijaka iz otpadnih voda. Također, kada su TiO_2 nanočestice imobilizirane na perlitskim granulama, problem odvajanja nanočestica nakon pročišćavanja koji je često prisutan pri korištenju fotokatalitičkog procesa nije postojao.

- Koncentracija onečišćivala

Povećanje početne koncentracije amonijaka u sintetičkoj otpadnoj vodi povećava učinkovitost fotokatalitičkog uklanjanja. Katalizator $\text{TiO}_2/\text{perlit}$ pokazao je veću učinkovitost pri višim početnim koncentracijama amonijaka. Međutim, s rastom koncentracije iznad određene vrijednosti, učinkovitost se smanjuje.

- pH-vrijednost otopine

Učinak pH-vrijednosti na fotokatalitičko uklanjanje amonijaka može se objasniti sljedećim mehanizmom: Kisela pH-vrijednost: U kiselom okolišu, površinski pozitivno nabijeni $\text{TiO}_2/\text{perlit}$ katalizator privlači amonijačni kation (NH_4^+). Ova privlačna interakcija povećava adsorpciju amonijaka na površini katalizatora, što rezultira većim uklanjanjem amonijaka iz otopine. Međutim, prekomjerna kiselost može usporiti fotokatalitički proces i smanjiti ukupnu učinkovitost zbog kompetitivne adsorpcije hidroksilnih iona (OH^-) na površinu katalizatora. Alkalna pH-vrijednost: U alkalnom okolišu, površinski negativno nabijeni $\text{TiO}_2/\text{perlit}$ katalizator privlači amonijak (NH_4^+) ione koji su sada neutralni, pretvarajući ih u amonijak (NH_3) koji je neutralno nabijen. Ovaj podatak također povećava adsorpciju amonijaka na površini katalizatora, što rezultira većim uklanjanjem amonijaka iz otopine. Međutim,

previsoka pH-vrijednost može uzrokovati djelomično otapanje prirodnog perlita, što može smanjiti ukupnu učinkovitost procesa. Učinkovitost fotokatalitičkog uklanjanja amonijaka obično doseže maksimalnu vrijednost u blago alkalnim uvjetima, tj. pri pH-vrijednosti oko 11, gdje je površina katalizatora optimalno nabijena za adsorpciju amonijaka, a pri tome se izbjegava djelomično otapanje perlita i prekomjerna konkurencija za razmjenska mjesta.

- Analiza međuproizvoda koji su nastali tijekom reakcije

Identificiraju se međuproizvodi nastali tijekom fotokatalitičke razgradnje amonijaka. To su produkti karakteristični za fotokatalitičku reakciju i ukazuju na to da su fotogenerirani elektroni i šupljine odgovorni za razgradnju amonijaka.^[27]

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje o perlit-TiO₂ heterogenim fotokatalizatorima iznosi ključne spoznaje koje naglašavaju značaj ovih materijala unutar fotokatalitičkih primjena. Analizom različitih istraživačkih radova, otvaraju se fascinantne mogućnosti za njihovu buduću primjenu u širem kontekstu fotokatalize. Naglasak se stavlja na perlit-TiO₂ heterogene fotokatalizatore, čiji potencijal postaje sve vidljiviji kroz prizmu dosadašnjih naučnih istraživanja. Njihova sposobnost da induciraju i ubrzaju fotokemijske reakcije donosi izuzetno povoljne izgleda za efikasno uklanjanje organskih zagađivača iz okoliša, kao i za energetski održive procese. Analitičke tehnike poput BET analize, rendgenske difrakcije (XRD), elektronske mikroskopije (SEM), Ramanove i FTIR spektroskopije opisuju strukturu i svojstva ovih fotokatalizatora, pružajući dublje razumijevanje njihovih karakteristika. Tako se omogućava dizajniranje fotokatalizatora s ciljanim osobinama, što je od izuzetne važnosti za njihovu primjenu u specifičnim okruženjima. Fotokatalitički eksperimenti su jasno potvrdili visoku efikasnost perlit-TiO₂ materijala u razgradnji organskih zagađivača pod svjetlosnim zračenjem. Ovi rezultati pružaju snažnu potporu ideji da ovi heterogeni fotokatalizatori imaju širok potencijal za primjenu u različitim oblastima prečišćavanja vode i zraka, kao i u konverziji solarne energije. Ovaj rad nije samo zaključak već i početak daljnjeg istraživanja. Postignuti napredak u razumijevanju i primjeni perlit-TiO₂ fotokatalizatora otvara vrata za daljnje istraživanje kako bi se poboljšale performanse, razvile inovativne primjene i optimirale reakcije. Time se stvara osnova za buduće eksperimente i teorijske studije koje će maksimalno iskoristiti potencijal ovih materijala u rješavanju sve zahtjevnijih ekoloških i energetskih izazova. U konačnici, ovo istraživanje predstavlja ključni korak ka razumijevanju uloge perlit-TiO₂ heterogenih fotokatalizatora unutar fotokatalitičke domene. Njegovi rezultati ne samo da proširuju naše

trenutno znanje, već postavljaju i osnovu za daljnje inovacije i praktične primjene ovih materijala u kreiranju održivijih rješenja za ekološke i energetske izazove.

6. SIMBOLI

•OH_{slobodan} -radikali, odnosno slobodne čestice koje nastaju u indirektnoj fotokatalizi

⁻A, D⁺-ioni

A, D-Neutralni atomi

B0.11-N-TiO₂/perlit-primjer imenovanja jednog uzorka dopiranog fotokatalizatora sa različitim udjelima bora i dušika

BET- tehnika fizičke karakterizacije koja pruža kvantitativne podatke o specifičnoj površini i raspodjeli poroznosti čvrstih materijala.

C- predstavlja koncentraciju reaktanta u određenom vremenskom trenutku t,

CB-vodljiva vrpca, na engleski conduction band, vrpca najmanje energije

cm⁻¹ -mjerna jedinica valnog broja preko kojeg se pokazuju vrijednosti Ramanove i IR spektroskopije

C₀- predstavlja početnu koncentraciju reaktanta,

C_R je koncentracija otopine,

e⁻_{CB} - fotogenerirani elektron u provodnoj vrpci

E_g-zabranjena zona

EP-prošireni perlit ili samo perlit

eV-eletronvolt; elektronvolt je energija koju stječe elementarna negativno nabijena čestica (elektron) kada je ubrzana kroz potencijalni pad od jednog volta. 1 eV=1,602*10⁻¹⁹ J(Džula)

FK-Fotoredoksna kataliza

h⁺ -generirane elektronske šupljine koje oksidiraju donore elektrona

h⁺_{VB} - fotogenerirane šupljine stvorene u valentnoj vrpci, h⁺_{VB}

In³⁺ -kation indija

IR spektroskopija-infracrvena spektroskopija valnih duljina većih od vidljive svjetlosti

k - konstanta brzine reakcije,

K - adsorpcijske konstante spojeva povezane s otopinom R

K je Scherrerov faktor (tipično se koristi vrijednost između 0.9 i 1)

K -koncentracijski faktor,

k_r - reakcijske konstante spojeva povezane s otopinom R

L - veličina zrna (u smjeru difrakcije)

OH radikal-hidroksilni radikal koji se sastoji od jednog atoma kisika i jednog atoma vodika

OH_s -šupljine zarobljene na površini

P-25 – uzorak koji predstavlja čisti prah TiO_2 u rezultatima

r - red kinetike reakcije,

r_R -brzina reakcije (razgradnja otopinom R),

SEM-skenirajući elektronski mikroskop

S_s -specifična površina

t - vrijeme reakcije

t je vrijeme reakcije,

VB-valentna vrpca, na engleski valence band, vrpca najviše energije

XRD-rendgenska difrakcija

β - puna širina na polovici maksimuma (engl. full width at half maximum, FWHM) vrha difrakcije (u radijanima)

θ - kut difrakcije

λ je valna duljina X-zraka (obično izražena u nanometrима)

$\Omega \cdot cm$ - mjerna jedinica za električnu otpornost specifičnog materijala.

7. LITERATURA:

- [1] Zhang J., Tian B., Wang L., Xing M., Lei J., „Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications“, Springer; 1st edition ,2018.,Shanghai , str. 1-13., 334-406.
- [2] Gisbertz S., Pieber B., „Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis“. ChemPhotoChem, 2020. str. 2.
- [3] Ibadon, A.; Fitzpatrick, P., „Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. Catalysts“, 3, 2013. ,str. 189–218.
- [4] Ameta R., C. Ameta S. C. , "Photocatalysis:Principles and Applications", Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017., str. 21.-22.
- [5] Yu P. Y., Manuel Cardona M., „Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties“, Springer, Fourth Edition, Berkley, CA and Stuttgart, Germany March, 2010., str. 1.,61. (Knjiga)
- [6] Agatino Di P., García-López E., Marci G., Palmisano, „ A survey of photocatalytic materials for environmental remediation“, 2012., str. 211-212.,, 3–29. (časopis)
- [7] Belver, C., Nanoscale Materials in Water Purification, Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. 2019., str. 581.–651., 689-705.
- [8] Dutta, Suman (2020). Handbook of Smart Photocatalytic Materials || Wastewater treatment using TiO₂-based photocatalysts. Str. 303–323.
- [9] Piler, Karishma (2020). [Advances in Catalysis]. 66 || Lattice disorders of TiO₂ and their significance in the photocatalytic conversion of CO₂. str. 109–233.
- [10] Yang, Dongfang (2018). Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment || Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. (Chapter 3),str. 1-4
- [11] Curti, M. „Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis: Titania under UV and Visible Light Illumination“, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering,(2016). str.1- 5.
- [12] Mendive, C.B., Encyclopedia of Materials: Science and Technology Volume 53. Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis., članak 2273. , 2011. ,str. 1.–5.
- [13] F Wang, Xin; Wang, Wei; Wang, Xuejiang; Zhang, Jing; Gu, Zaoli; Zhou, Lijie; Zhao, Jianfu (2015). Enhanced visible light photocatalytic activity of a floating photocatalyst based on B–N-codoped TiO₂ ,RSC Adv., 5(52), 41385–41392.,2015,Shangai,Kina str.1-17.
- [14] S.N. Hosseini; S.M. Borghei; M. Vossoughi; N. Taghavinia (2007). Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. , 74(1-2), 53–62.

- [15] Hinojosa-Reyes, M.; Arriaga, S.; Diaz-Torres, L.A.; Rodríguez-González, V. (2013). Gas-phase photocatalytic decomposition of ethylbenzene over perlite granules coated with indium doped TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 224. str. 106–113.
- [16] Sakka, Sumio (2013). *Handbook of Advanced Ceramics || Sol–Gel Process and Applications*, 883–910.
- [17] Masakazu Anpo; Masato Takeuchi (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation., 216(1-2), 505–516.
- [18] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *American Chemical Society*, May 2002. Karlsruhe, Njemacka 93(2), 671–698
- [19] A.O. Ibadon; Y. Yue; G.M. Greenway (2011). Design and synthesis of polymetallic nanoparticles and their catalytic applications. , 65(4), 602–605.
- [20] *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*. Springer, Autori: Brinker, C. Jeffrey; Scherer, George W. str.458-600.str
- [21] Xue, Hongbo; Jiang, Ya; Yuan, Kechun; Yang, Tingting; Hou, Jianhua; Cao, Chuanbao; Feng, Ke; Wang, Xiaozhi (2016). Floating photocatalyst of B–N–TiO₂/expanded perlite: a sol–gel synthesis with optimized mesoporous and high photocatalytic activity. *Scientific Reports*, 6, 29902.
- [22] Wenbin Cao, Beijing, China, 2016, *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*, IntechOpen, str. 385.
- [23] Huang, Guoming (2019). *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications || Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis*. str. 89–109.
- [24] Li Zhu; (2021). Research progress of TiO₂-based photocatalytic materials . *Journal of Physics: Conference Series*,
- [25] Prof. Dr. Albrecht Rabenau (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. , 24(12), 1026–1040.
- [26] Uddin, M. T., Mondal, J., Hossain, S., & Bin Mukhlish, M. Z. (2023). Hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of organic dye. Department of Chemical Engineering and Polymer Science, Shahjalal University of Science and Technology, Sylhet 3100, Bangladesh. str. 320-330.
- [27] Shavisi, Y.; Sharifnia, S.; Hosseini, S.N.; Khadivi, M.A. (2014). Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1).

- [28] Giannouri, M.; Kalampaliki, Th.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Boukos, N.; Petrakis, D.; Vaimakis, T.; Trapalis, C. (2013). One-Step Synthesis of TiO₂ /Perlite Composites by Flame Spray Pyrolysis and Their Photocatalytic Behavior. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
- [29] Sietsma, Jelle R.A. (2006). [Studies in Surface Science and Catalysis] Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. 162. || Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying. str. 95–102.
- [30] Valdez-Castillo, Mariana; Saucedo-Lucero, José Octavio; Arriaga, Sonia (2019). Photocatalytic inactivation of airborne microorganisms in continuous flow using perlite-supported ZnO and TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 374. str. 914–923.
- [31] Zoccal, J. V. M., Arouca, F. O., Gonçalves, J. A. S., "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ NANOPARTICLES BY THE METHOD PECHINI," Seventh International Latin American Conference on Powder Technology, November 2008-2010, Atibaia, SP, Brazil, str.1-2.
- [32] Ebadollahi, R.; Jafarirad, S.; Kosari-Nasab, M.; Mahjouri, S. (2019). Effect of explant source, perlite nanoparticles and TiO₂/perlite nanocomposites on phytochemical composition of metabolites in callus cultures of *Hypericum perforatum*. *Scientific Reports*, 9(1), 12998–.
- [33] <https://www.hamamatsu.com/eu/en/applications/analytical-equipment/raman-spectroscopy.html> , (pristup 20.6.2023.)
- [34] https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4020-4409-0_15 (pristup 30.6.2023)
- [35] <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>, (pristup 20.6.2023).
- [36] [https://measurlabs.com/methods/brunauer-emmett-teller-bet-analysis/#:~:text=Brunauer%2DEmmett%2DTeller%20\(BET\)%20analysis%20is%20a%20physical,catalyst%20powders%20to%20monolithic%20materials.](https://measurlabs.com/methods/brunauer-emmett-teller-bet-analysis/#:~:text=Brunauer%2DEmmett%2DTeller%20(BET)%20analysis%20is%20a%20physical,catalyst%20powders%20to%20monolithic%20materials.) (pristup 25.6.2023.)
- [37] https://www.thermofisher.com/hr/en/home/materials-science/eds-technology.html?cid=cmp-05675-y6b2&utm_source=google-ads&utm_medium=cpc&utm_campaign=ms_xmarket_gl_eds_search_google-ads&utm_term=%7Bkeyword%7D&gad=1&gclid=CjwKCAjwh8mlBhB_EiwAsz

tdBLbne7fO83mzGk8UPAce3_kpfJHcuF3aLE_WQjx_IYA1QPbVuuMlgRoCLLAQAvD_BwE,
(pristup 25.6.2023.)

- [38] Hossein Habibi M.; Mahmoud Zendehtdel (2011). „Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles on the Surface of Microporous Perlite Using Sol–Gel Method: Influence of Titania Precursor on Characteristics.“. 2011., str. 634–639.
- [39] Preparation of TiO₂/Perlite Composites by Using 23-1 Fractional Factorial Design Dilek DURANOĞLU* Yıldız Technical University, Chemical Engineering Department, Davutpasa Campus, Esenler 34210, Istanbul, Turkey, August 29, 2016.
- [40] Nunes, Daniela (2019). Metal Oxide Nanostructures || Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. , str. 21–57.
- [41] Lu, Qin Fang; Yang, Tao (2014). Study on Preparation of a New-Type Catalyst and its Catalytic Activity. Advanced Materials Research, 955-959, str. 2705–2708.