

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Aleksandar S. Jović

Elektrodni materijali na bazi kompozita zeolita
sa heteropoli kiselinama i karbonizovanim
polianilinom za elektrohemijsku detekciju
fenola u vodenim rastvorima

doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandar S. Jović

Electrode Materials based on Composites of
Zeolites with Heteropoly Acids and Carbonized
Polyaniline for Electrochemical Detection of
Phenols in Aqueous Solutions

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentori

Dr Vera Dondur, redovni profesor u penziji

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Biljana Šljukić Paunković, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije

Dr Ljiljana Damjanović Vasilić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Radmila Marinković Nedučin, profesor emeritus

Univerzitet u Novom Sadu – Tehnološki fakultet

Datum odbrane

Naziv disertacije

Elektrodni materijali na bazi kompozita zeolita sa heteropoli kiselinama i karbonizovanim polianilinom za elektrohemijsku detekciju fenola u vodenim rastvorima

Rezime

U okviru ove doktorske disertacije su istražene karakteristike novih elektrodnih materijala na bazi kompozita zeolita sa heteropoli kiselinom $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) i karbonizovanim polianilinom (PANI) za elektrohemijsku detekciju fenola.

Kompozitni materijali su sintetisani sa dva tipa zeolita: FAU (X i Y) i BEA, koji su jonski provodnici, i karbonizovanim nanostrukturnim polianilinom, kao elektronskim provodnikom. BPW kompoziti su sintetisani u postupku impregnacije iz vodenih suspenzija BEA zeolita sa heksahidratom 12-volframfosforne kiseline (HPW). U svim kompozitima FAU-PANI, kao i u kompozitnim materijalima BPW-PANI, polianilin je činio 75 masenih udela.

Površinske i strukturne karakteristike sintetisanih kompozita ispitane su difrakcijom X-zraka na prahu, FTIC spektroskopijom, ramanskom spektroskopijom, skenirajućem elektronskom mikroskopijom (SEM), adsorpcijom azota, termijskom analizom (DTA/TGA), merenjem električne provodljivosti i zeta potencijala.

Rezultati difrakcije X-zraka na prahu, FTIC spektri i SEM mikroskopija X (Si/Al=1,2) i Y (Si/Al=1,2) zeolita i njihovih jonoizmenjenih formi katjonima Mn^{2+} i Cu^{2+} , pokazuju da nema značajne promene u strukturi zeolita usled jonske izmene. Kristalna struktura Y zeolita bolje je očuvana zbog većeg Si/Al odnosa. Smanjeni intenziteti pojedinih CuX refleksija nedostatak karakterističnih traka u IC spektrima ukazuje na mali gubitak kristaličnosti ovog zeolita. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije zeolita FAU i jonoizmenjenih oblika potvrđuju da zamena Na^+ jona sa Mn^{2+} i Cu^{2+} nije uticala na morfološke karakteristike osnovnog X i Y zeolita, već je sim toga, komponente (FAU zeoliti i PANI) zadržavaju svoje morfološke karakteristike u okviru kompozitnog materijala.

Sintetisani su i karakterisani BWP kompoziti protonske forme zeolita BEA (HBEA) sa različitim udelom HPW: 20, 40 i 50 masenih % (pri impregnaciji). Pokazano je da strukturne i elektrohemijske karakteristike kompozita BWP zavise kako od udela HPW, tako i od načina pripreme (sušenja, ultrazvučnog tretmana i kalcinacije)

uzoraka. Utvrđeno je da interakciji složenog molekula HPW sa zeolitskom strukturom značajno zavisi od udela HPW i načina sintetisanja kompozita. Rezultati katalitičke test reakcije dehidracije etanola i zeta potencijal potvrđuju da se HPW dominantno vezan na površini zeolita BEA. Adsorpcija iz vodenog rastvora molekula nikosulfurona, čiji je dijametar veći od otvora pora zeolita BEA, je ukazala na energetske heterogenosti površine BEA zeolita i kompozita BWP.

Cikličnom voltametrijom u opsegu potencijala u kom se javljaju karakteristični maksimumi struje oksidacije fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola, u neutralnim, alkalnim i kiselim vodenim rastvorima ispitana je elektranalitička aktivnost sintetisanih kompozitnih materijala.

Elektroanalitička merenja pokazuju da sintetisane kompozitne elektrode u neutralnim vodenim rastvorima ne pokazuju odgovarajuće pikove usled oksidacije fenola, dok se u alkalnoj sredini se pojavljuju karakteristični maksimumi, ali se elektrode već nakon nekoliko ciklusa pasiviziraju. Sve kompozitne FAU-PANI elektrode pokazuju povećanje struje u rastvorima fenola, ali se samo u slučaju NaX-PANI i MnX-PANI kompozita na cikličnim voltamogramima u neutralnim rastvorima javljaju karakteristični maksimumi. U neutralnoj sredini ciklični voltamogrami na BPW-PANI kompozitnim elektrodama ne pokazuju odgovarajuće pikove za oksidaciju fenola i p-nitrofenola. U jako alkalnoj sredini na pH = 13 se pojavljuju karakteristični maksimumi, ali se elektrode već nakon nekoliko ciklusa pasiviziraju.

U kiselj sredini sintetisane kompozitne elektrode pokazuju poboljšano elektrohemijsko ponašanje kako u poređenju sa komponentama kompozita (zeoliti i PANI), tako i sa nemodifikovanom elektrodom od staklastog ugljenika i elektrodnim materijalima datim u literaturi.

U grupi sintetisanih kompozitnih FAU-PANI elektroda najveću struju oksidacionog pika je dao MnX-PANI kompozit (0,58 mA), a najnižu granicu detekcije NaX-PANI (1,75 μ M) kompozit. Ciklični voltamogrami na NaX-PANI elektrodi pokazuju karakteristične pikove koji potiču od oksidacije p-nitrofenola, aminofenola i fenola, a rezultati pokazuju da se ova kompozitna elektroda može primeniti za simultano određivanje fenolnih jedinjenja u kiselj sredini.

U grupi sintetisanih BPW-PANI najveću struju oksidacionog pika (0,60 mA) je dao BPW20C-PANI kalcinisan kompozit, a najnižu granicu detekcije od 66,1 μM za fenol i 77,1 μM za p-nitrofenol ima BPW50U-PANI ultrazvučno tretiran kompozit.

Sintetisani novi kompozitni materijali na bazi zeolita FAU i BEA sa heteropoli kiselinom i karbonizovanim polianilinom (NaX-PANI, BPW20C-PANI i BPW50U-PANI) pogodni su za elektrohemijsku detekciju fenolnih jedinjenja: fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola i njihovih smeša u kiselim vodenim rastvorima.

Ključne reči: FAU zeoliti, BEA zeolit, 12-volframfosforna kiselina (HPW), polianilin (PANI), kompoziti, elektroanalitička detekcija fenola, oksidacija fenola, ciklična volatometrija, polutanti

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija – elektrohemija

UDK:

Title

Electrode Materials based on Composites of Zeolites with Heteropoly Acids and Carbonized Polyaniline for Electrochemical Detection of Phenols in Aqueous Solutions

Abstract

Within the scope of this doctoral dissertation, the characteristics of novel electrode materials based on composites of zeolites with heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) and carbonized polyaniline (PANI) for the electrochemical detection of phenols were investigated.

The composite materials were synthesized with two types of zeolites: FAU (X and Y) and BEA, which are ionic conductors, and carbonized nanostructured polyaniline, as an electronic conductor. BPW composites were synthesized in an impregnation process from aqueous suspensions of BEA zeolite with hexahydrate of 12-tungstophosphoric acid (HPW). In all FAU-PANI composites, as well as in BPW-PANI composites, polyaniline composed 75 weight %.

The surface and structural characteristics of the synthesized composites were examined by powder X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), nitrogen sorption, thermal analysis (DTA/TGA) and measurements of electrical conductivity and zeta potential.

The X-ray powder diffraction analysis, FTIR spectra, and SEM analysis of X (Si/Al = 1.2) and Y (Si/Al = 1.2) zeolites and their ion-exchanged forms with the Mn^{2+} and Cu^{2+} cations, show that there is no significant change in the zeolite structure due to the ion exchange. The crystalline structure of Y zeolites is better preserved due to the higher Si/Al ratio. Reduced intensities of individual CuX reflections and the lack of characteristic bands in the IR spectra indicates a slight loss of crystallinity of this zeolite. SEM analysis of FAU zeolites and their ion-modified forms confirms that the replacement of Na^+ ions with Mn^{2+} and Cu^{2+} did not affect the morphological characteristics of the basic X and Y zeolites; it leads to formation of smaller size particles of MnX and CuX. Furthermore, morphological properties of components (FAU zeolite and PANI) are preserved within the composite.

The BWP composites of the proton form BEA zeolite (HBEA) with different HPW ratio: 20, 40 and 50 by weight % (in impregnation) were synthesized and

characterized. It has been shown that the structural and electrochemical characteristics of the BWP composite depend on both the HPW content and the mode of preparation (drying, ultrasonic treatment and calcination) of the samples. The interaction of the complex HPW molecule with the zeolite structure was found to be significantly dependent on the proportion of HPW and the way the composites were synthesized. The results of the catalytic test reaction of ethanol dehydration and zeta potential confirm that HPW is predominantly bound on the surface of the BEA zeolite. Adsorption from an aqueous solution of nicosulfuron molecules, which diameter is larger than the pore of the BEA zeolite, indicated the energy heterogeneity of the BEA zeolite surface and the BWP composites.

The electrolytic properties of the synthesized composite materials were investigated by cyclic voltammetry (CV) in the range of potentials where the characteristic peaks of phenols', p-nitrophenols' and 5-aminophenols' oxidation current appear in neutral, alkaline and acidic aqueous solutions.

Electroanalytical measurements show that the synthesized composite electrodes in neutral aqueous solutions do not show peaks corresponding to the oxidation of phenols, while characteristic maxima appear in the alkaline solutions, but electrodes passivate after several cycles. All FAU-PANI composite electrodes show an increase in current in phenol solutions, but only in the case of NaX-PANI and MnX-PANI composites on cyclic voltammograms in neutral solutions exhibit characteristic maxima. In neutral solutions, CV on BPW-PANI composite electrodes do not show the corresponding peaks for the oxidation of phenol and p-nitrophenol. Characteristic maxima appear in the highly alkaline solutions at pH = 13, but the electrodes passivate after several cycles.

In the acidic solutions, the synthesized composite electrodes show improved electrochemical properties both in comparison with the composite components (zeolites and PANI) and unmodified glassy carbon electrode (GCE) and electrode materials reported in the literature.

In the group of synthesized composite FAU-PANI electrodes, the highest current of the oxidation peak was given by the MnX-PANI composite (0.58 mA) and the lowest detection limit of the NaX-PANI (1.75 μ M) composite. Cyclic voltammograms on the NaX-PANI electrode show characteristic peaks for the oxidations of p-nitrophenol, 5-

aminophenol and phenol, and the results show that this composite electrode can be used to simultaneously determine phenolic compounds in an acidic environment.

In the synthesized BPW-PANI group, the highest current of oxidation peak (0.60 mA) was given by the BPW20C-PANI calcined composite and the lowest detection limit of 66.1 μM for phenol and 77.1 μM for p-nitrophenol was obtained by the BPW50U-PANI ultrasonic treated composite.

Synthesized new composite materials based on FAU and BEA zeolites with heteropoly acid and carbonized polyaniline (NaX-PANI, BPW20C-PANI and BPW50U-PANI) are suitable for the electrochemical detection of phenolic compounds: phenols, p-nitrophenols and 5-aminophenols and their mixture in acidic aqueous solutions.

Keywords: FAU zeolite, BEA zeolite, 12-phosphotungstic acid (HPW), polyaniline (PANI), composites, electroanalytical detection of phenol, oxidation of phenol, cyclic voltammetry, pollutants

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials and Physical Chemistry – Electrochemistry

UDC:

Sadržaj

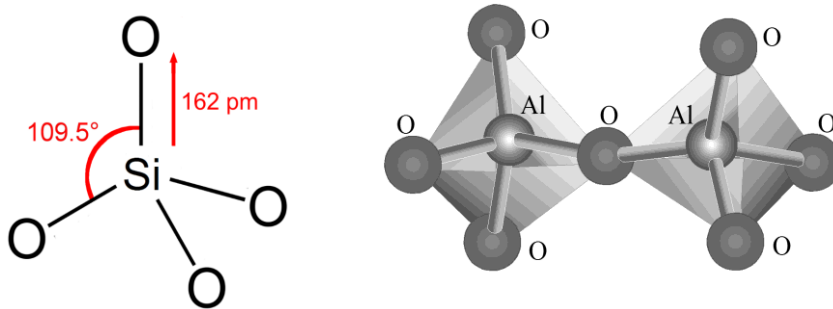
I TEORIJSKI UVOD SA PREGLEDOM LITERATURE	1
1.1. MREŽNI SILIKATI.....	1
1.2. ZEOLITI	2
1.2.1. FAU zeoliti.....	5
1.2.1. BEA zeoliti	7
1.3. POLIANILIN	8
1.4. HETEROPOLI KISELINE	11
1.5. KOMPOZITNI MATERIJALI	14
1.6. FENOLI	17
1.7. ELEKTROANALITIČKA DETEKCIJA FENOLA KOMPOZITNIM ELEKTRODAMA	18
II CILJ TEZE	22
III MATERIJALI, METODE KARAKTERIZACIJE I USLOVI MERENJA	24
3.1. SINTEZA MATERIJALA	24
3.2. METODE KARAKTERIZACIJE SINTETISANIH MATERIJALA	28
3.3. ELEKTROANALITIČKA MERENJA	31
IV REZULTATI I DISKUSIJA	33
4.1. KOMPOZITI FAU ZEOLITA	33
4.1.1. Karakterizacija FAU kompozita	33
4.1.2. Elektrohemijsko određivanje fenolâ na kompozitima FAU zeolita u vodenim rastvorima.....	39
4.1.2.1. Određivanje fenola u neutralnoj i alkalnoj sredini.....	39
4.1.2.2. Određivanje fenola u kiselj sredini	41
4.2. KOMPOZITI BEA ZEOLITA	54
4.2.1. Karakterizacija BEA kompozita.....	55
4.2.2. Sintetisani BPW kompozitni materijali u vodenim rastvorima	71
4.2.3. Adsorpcione karakteristike sintetisanih BPW kompozita u vodenim rastvorima	76
4.2.4. Elektrohemijska određivanje fenolâ na kompozitima BEA zeolita u vodenim rastvorima.....	80
4.2.4.1. Određivanje fenola u neutralnoj i alkalnoj sredini.....	80
4.2.4.2. Određivanje fenola u kiselj sredini	81
4.2.4.3. Uticaj PANI na određivanje fenola.....	87
4.2.4.4. Simultano određivanje fenola i p-nitrofenola	88

V ZAKLJUČAK.....	90
VI LITERATURA.....	94
VII PRILOG.....	115
VII BIOGRAFIJA KANDIDATA	117
IX IZJAVE.....	118

I Teorijki uvod sa pregledom literature

1.1. Mrežni silikati

Mrežni silikati kao osnovnu strukturnu jedinicu imaju tetraedre SiO_4 , prikazanu na **slici 1-1**, sastavljene od atoma silicijuma koji se nalaze u centrima tih tetraedara i čvrsto povezani za po četiri atoma kiseonika smeštenim u rogljevima. U mrežama povezanih tetraedara veza se ostvaruje preko dvostruko koordinisanim atomima kiseonika. Iako imaju krutu osnovnu gradivnu jedinicu – tetraedar, same mreže su fleksibilne, jer se zasnivaju na slabijim vezama između intersticijalnih atoma, odnosno atoma iz dva susedna poliedra.



Slika 1-1. a) osnovna strukturna jedinica tetraedre SiO_4 ; b) povezivanje u mrežne strukture

Mrežni silikati mogu se podeliti u četiri osnovne grupe: 1) polimorfi silicijum dioksida (SiO_2), 2) feldspati, 3) feldspatoidi i 4) zeoliti. Zbog delimične izmene katjona Si^{4+} nekim drugim katjonom struktura mrežnih silikata je složenija u odnosu na polimofe silicijum dioksida, u kojim je odnos broja atoma silicijuma i kiseonika 1:2. Supstitucijom katjona ne dolazi do neke veće promene strukture tetraedra, ali se može promeniti njegovo naelektrisanje, ako je Si^{4+} zamenjen nekim katjonom drugačije valence. Ugrađivanjem jednovalentnih i/ili dvovalentnih katjona u šupljine mrežne strukture može se kompenzovati razlika naelektrisanja nastala zamenom četvorovalentnog katjona (Si^{4+}) trovalentnim katjonom (Al^{3+}). Različite struktura mrežnih silikata nastaju zamenom katjona silicijuma katjonom aluminijumom, uz ugrađivanje različitih van-mrežnih katjona, čime se pored hemijskog sastava menjaju i karakteristike materijala.

Familiju mrežnih silikata čine silikati čija je struktura različita samo zbog distorzija mreža u drugačijim pravcima oko ugrađenih katjona u šupljine mrežne strukture.

1.2. Zeoliti

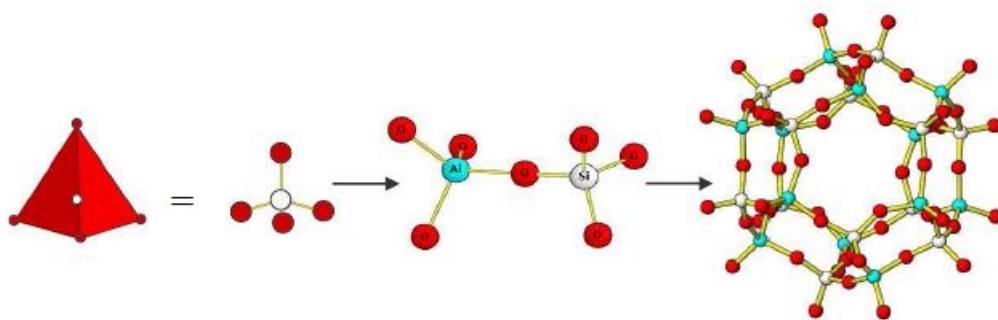
Zeoliti su mrežni alumosilikati sastavljeni od SiO_4 i AlO_4 tetraedra međusobno povezanih preko zajedničkog atoma kiseonika. Negativano naelektrisanje zbog izomorfne izmene četverovalentnog Si^{4+} trovalentnim Al^{3+} kompenzuje se prisustvom izmenljivih Na, K, Ca i Mg katjona, koji su smešteni u šupljine i kanale mrežne strukture zeolita [1]. Švedski mineralog *A.F. Crönstedt* je 1756. je uveo reč zeolit, tj. „kamenje koje ključa“ ($\zeta\epsilon\text{iv}$ - *zein* što znači ključati i $\lambda\text{vo}\varsigma$ - *lithos* što znači kamen), jer je otkrićem prvog poznatog prirodnog zeolita, stilbita, primetio da ima svojstvo da reverzibilno otpušta vodu prilikom zagrevanja [2]. Osobine zeolita zavise pre svega od njihove strukture, potrebno je izvršiti njihovu klasifikaciju na osnovu strukturnih karakteristika.

Zeoliti su alumosilikati trodimenzionalne, mikroporozne, kristalne strukture, koje sastoje od šupljina i kanala. Otvori pora su u opsegu manjem od 2 nm i u njima se nalaze voda i katjoni koji neutrališu naelektrisanje rešetke. Primarnu strukturnu jedinicu zeolita čine Al i Si joni tetradarski koordinisani sa jonima kiseonika u rogļevima TO_4 tetradara (T = Si ili Al, a ugao T-O-T = 130° - 180°), koji su povezani preko zajedničkih atoma kiseonika stvarajući sekundarne strukturne jedinice (*SBU* – *secondary building units*) [3–5]. Povezivanjem tetradara preko zajedničkih atoma O (**slika 1-2**) nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne sekundarne strukturne jedinice, prikazane na **slici 1-3** [6]. Krajnja struktura zeolita se sastoji od dvodimenzionalnih sekundarnih izgrađivačkih jedinica povezanih u pravilnoj trodimenzionalnu kristalnu mreže. Specifičnim urešenjem tetradara, koji kao rezultat daju oko 800 mrežnih struktura, nastaju unutrašnje strukturne šupljine povezane kanalima određenih dimenzija i oblika, karakterističnih za određeni tip zeolita sa definisanim otvorima pora veličine od 0,3-0,8 nm, od kojih zavisi pristupačnost unutrašnje zapremine zeolita (**tabela 1-1**). Manje od 200 zeolita sa različitom kristalnom strukturom nađeno u prirodnim ležištima [7].

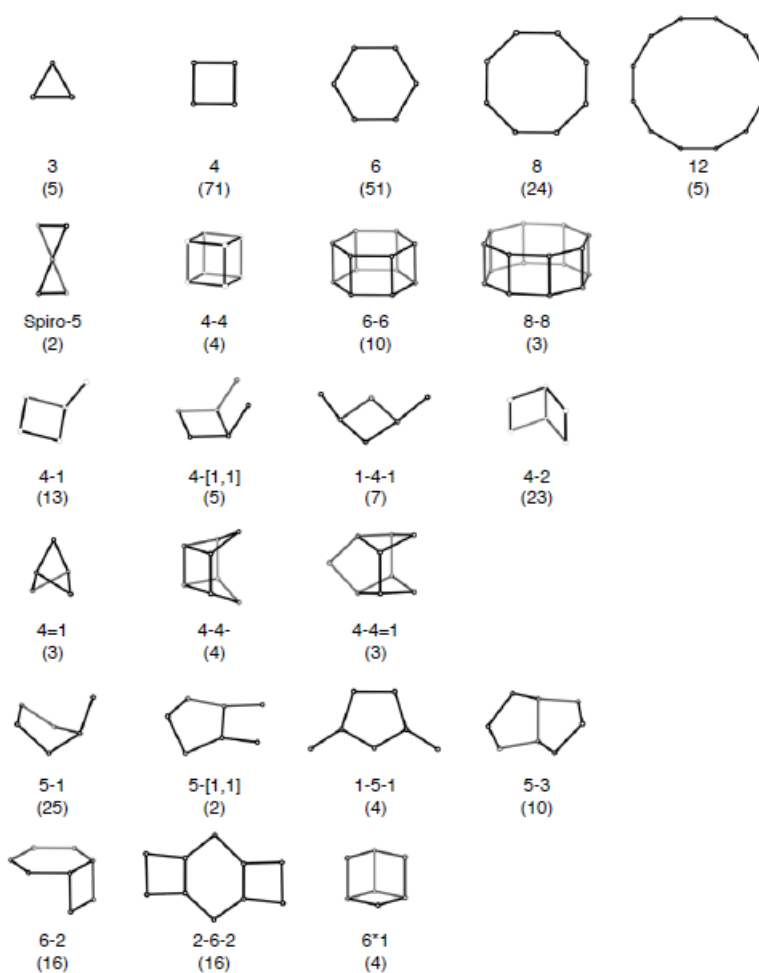
Tabela 1-1. Veličina i vrste pora mrežnih struktura zeolita [8].

Veličine pora	d [nm]	Vrsta prstena*	Primer
male	0,30 – 0,45	8 MR	LTA, CHA
srednje	0,45 – 0,60	10 MR	MFI
velike	0,60 – 0,80	12 MR	BEA, FAU

*MR – membered-ring – prstenasta forma koju čine tetradarski atomi povezani atomima O



Slika 1-2. (A) Povezivanje SiO_4 ili AlO_4 tetradara preko zajedničkog atoma kisika, (B) prostorno mrežasta struktura zeolita



Slika 1-3. Sekundarne izgrađivačke jedinice kristalne rešetke zeolita i njihove oznake po *Miller-u* [9].

Formula $M_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, predstavlja opštu formulu hemijskog sastava zeolita. U formuli M je vanmrežni katjon sa naelektrisanjem n ; x i y su celi brojevi; dok je odnos $y/x \geq 1$, zbog nemogućnosti postojanja veza Al-O-Al prema *Löwenstein*-ovom

pravilu; a z predstavlja broj molekula vode za svaku jediničnu ćeliju. U zeolitu AlO_4 tetraedari su negativno naelektrisani, dok su tetraedri SiO_4 neutralni. Za svaki Al jon ovo dovodi do formiranja negativnog naelektrisanja, raspoređenog u celoj zeolitskoj mreži, koje se kompenzuje spoljašnjim van-mrežnim M katjonom. Hidratisnai oblik zeolita sadrži relativno pokretljive van-mrežne katjone (Na^+ i K^+), koji se mogu lako zameniti jonskom izmenom. Takođe, u sintetičkim zeolitima to mogu da budu i tetraalkilamonijum joni.

Tretman slabim kiselinama ili jonska izmena sa amonijum katjonom sa naknadnim zagrevanjem zelita do otpuštanja amonijaka, se koriste kao postupci za zamenu van-mrežnih katjona protonima. U slučaju ovakve izmene zeoliti se mogu smatrati čvrstim kiselinama, jer su protoni kiselni centri. Ponašanje zeolita poput *Lewis*-ovih kiselina potiče od elektron-akceptor svojstava van-mrežnih katjona. Ovo se može predstaviti dobijanjem oktaedarskih koordinisanih kompleksa Al iz mrežnih Al vrsta, ekstrahovanih kiselinskim tretmanom ili zagrevanjem.

Osim Si i Al, za potrebe sintetisanja katalizatora za procese oksidacije, elementi poput kobalta, titanijuma ili gvožđa mogu se, takođe, uvesti na tetraedarska koordinisana mesta u zeolitskim mrežama. Slično je i sa galijumom za potrebe reakcija dehidrogenacije/aromatizacije [10], [11].

Jedinstvenim strukturnim karakteristikama zeolita: pravilnom trodimenzionalnom mrežom mikropora, prirodom i količinom van-mrežnih ktjona, kao i odnosom Si/Al, određene su njihove ostale karakteristike: jonsku izmenu, separaciju i katalizu. Zeoliti imaju sve osobine karakteristične za molekulska sita, zbog svojih dobro definisanih mikropora. Zeoliti imaju i dobru sposobnost za heterogenu katalizu, zbog posedovanje mrežnog negativnog naelektrisanja što uzrokuje pojavu *Brønsted*-ovih i *Lewis*-ovih kiselih centara.

Prirodni zeolit je retko čist materijal, uobičajeno sadrži primese drugih zeolita, minerala i kvarca [12]. Stoga, zoliti se ne koriste za komercijalne svrhe jer nemaju odgovarajuću čistoću kao ni uniformnu strukturu. Nasuprot tome, sintetički zeoliti se veoma koriste u komercijalne svrhe, u poređenju sa prirodnim zeolitima, jer imaju izrazitu uniformnu strukturu kao i čistoću [13]. Zeoliti su jedni od najboljih industrijskih katalizatora zbog njihove jedinstvene strukture, uključujući sposobnost razmene jona kao i visoku adsorpcionu i katalitičku moć [14], [15]. Najvažnija klasa mikroporoznih

zeolita jesu *Faujasite* (FAU) zeoliti kao i njihove katjonske forme jer imaju široku primenu, usled posedovanja karakterističnih mikropora [16]–[26]. Danas, usled velike zagađenosti životne sredine čoveka, zeoliti se koriste za detekciju određenih zagađujućih materija, stoga, veliku atrakciju predstavlja njihova upotreba u elektrohemisjke svrhe, takođe, za detekciju određenih zagađivača. Naime, zeoliti obuhvataju elektroaktivne vrste u svojoj poroznoj strukturi čime je omogućeno njihovo direktno detektovanje. Glavne karakteristike zeolita koje ih kvalifikuju kao elektrokatalitičke materijale za detekciju organskih, neorganskih i bioloških jedinjenja [18], [25], [26] jesu njihova hemijska stabilnost i električna provodljivost [27], [28]. Električna provodljivost zeolita je jonske prirode jer zamenski katjoni predstavljaju glavne nosače naelektrisanja [29]. Provodljivost zeolita zavisi od vrste katjona (naelektrisanja, elektronske konfiguracije) kao i od geometrije pora.

Sintetički zeoliti koji su danas dostupni, koriste se u raznim granama industrije, pre svega u hemijsko-tehnološkim postrojenjima, pa otuda i potreba za njihovom jonskom modifikacijom, u cilju dobijanja odgovarajućeg jonskog oblika. Jonska izmena u vodenim rastvorima je najjednostavniji postupak modifikacije zeolita, kako bi se dobio odgovarajući jonski sastav zeolita [30]. Jonska izmena vrši se iz suspenzije zeolita, mešanjem suspenzije zeolita i odgovarajuće rastvorene soli ili kompleksnog jedinjenja, koji sadrže katjone za jonsku izmenu. Katjoni rastvorenih soli ili kompleksa, koje se mešaju sa suspenzijom zeolita, ugrađuju se u van-mrežne pozicije zeolita. Brojni su faktori koji utiču na vrstu i način jonske izmene: Si/Al odnos u zeolitu, naelektrisanje katjona kojima se vrši izmena, tip zeolita, veličina pora i katjona, pH sredine u kojoj se vrši izmena i sl.

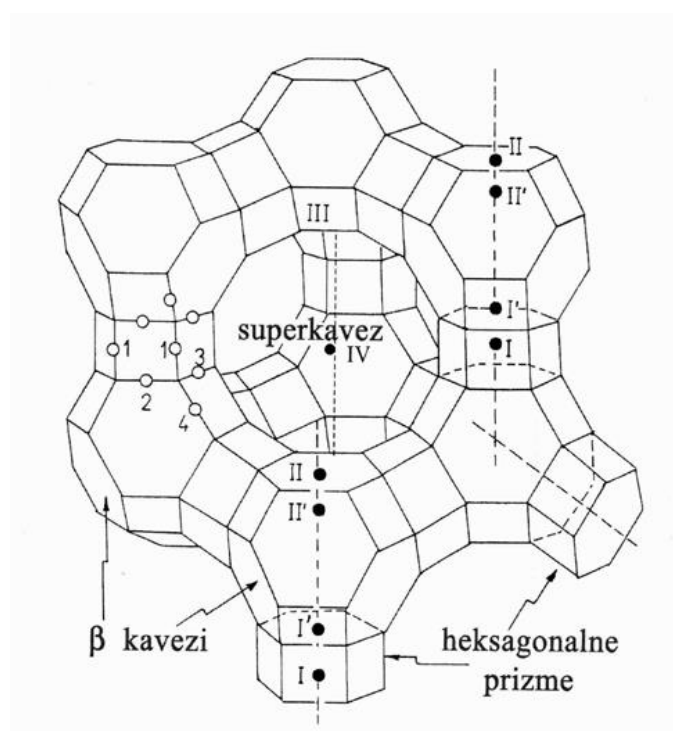
Sintetički zeoliti X i Y se nazivaju zeolitima fožazitnog tipa (FAU) jer imaju istu topologiju aluminosilikatnog skeleta kao i prirodni mineral fožazit.

Zeolit Beta je sintetički mikroporozni zeolit strukture tipa BEA. Kao drugi po redu sintetisani zeolit, ime je dobio po drugom slovu grčkog alfabeta.

1.2.1. FAU zeoliti

Sintetički zeoliti X i Y se nazivaju zeolitima fožazitnog tipa jer imaju istu topologiju aluminosilikatnog skeleta kao i prirodni mineral fožazit. U izgradnji njihovog skeleta učestvuju 8 superkaveza (α – kavez), 8 sodalitnih kaveza (β – kavez), 16 D6R

(duplih 6 - članih kiseonikovih prstenova), šesnaest 12-očlanih kiseonikovih prstenova i 32 S6R (jednostrukih šestočlanih prstenova) [31].

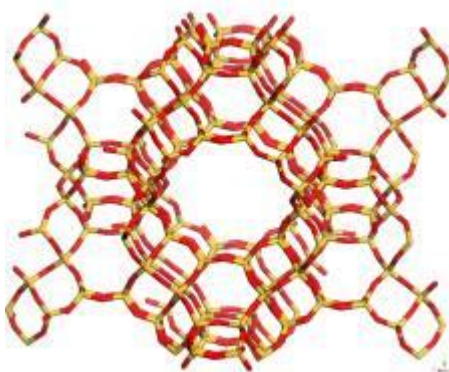


Slika 1-4 . Struktura zeolita tipa H i Y sa nekim od katjonskih pozicija. Arapskim brojevima su prikazana četiri kristalografski različita kiseonikova atoma [32]

Na slici 3. prikazana je struktura D6R koji predstavlja heksagonalnu prizmu. Centralna šupljina strukture ovog zeolita je α -kavez, tzv. superkavez, koji je okružen β -kavezima. α -kavez je, inače, najveća šupljina koja se javlja u zeolitskim strukturama. Ulaz u α -kavez čini 12-očlani kiseonični prsten prečnika 0,74 nm, dok prečnik samog α -kavez iznosi 1,3 nm [33]. Jedinična ćelija se može prikazati u obliku $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$. Broj atoma Al varira od 77 do 96, dok se odnos Si/Al kreće od 1 do 1,5. Sistem kanala čine međusobno povezani α -kavezi.. Pozicije katjona u X zeolitu su označene na slici 3. Pozicija I se nalazi u centru heksagonalne prizme, a pozicija I' je naspram nje u β -kavezu. Pozicija II' se nalazi u β -kavezu u blizini šestočlanog prstena, dok je katjonsko mesto II smešteno u superkavezu u blizini šestočlanog prstena, tačno naspram pozicije II'. Katjonske pozicije III i IV su smeštene u superkavezu. Prva je u blizini zida superkaveza na osi 4. reda, a druga je u 12-članom prstenu. Zauzetost katjonskih mesta zavisi od vrste katjona i od toga da li je zeolit hidratisan ili nije.

X i Y zeoliti se razlikuju po sadržaju aluminijuma u alumosilikatnom skeletu. U X zeolitu, u skeletu je prisutno između 77 i 96 atoma Al, a u Y zeolitu između 48 i 76, tako da je odnos Si/Al u zeolitima X od 1 do 1,5, a u Y od 1,5 do 3. Razlika u sadržaju aluminijuma uzrokuje različitu gustinu negativnog naelektrisanja skeleta X i Y zeolita, što dalje utiče na njihove fizičko-hemijske osobine [34].

Zajedničko za zeolite fožazitnog tipa je da se odlikuju dvama međusobno povezanim trodimenzionalnim mrežama kanala. Jedna mreža je otvorena, visoko hidratizirana i sačinjena od α - kaveza povezanih preko 12-očlanih kiseoničnih prstenova (dijametar 1,3 nm). Drugu mrežu čine β -kavezi (dijametar 0,66 nm) i heksagonalne prizme. Povezanost ove dve mreže kanala ostvaruje se tako što se α - kavezi povezuju sa β - kavezima preko šestočlanih prstenova (dijametar 0,23 nm), a sa heksagonalnim prizmama preko četvoročlanih prstenova (dijametara 0,125 nm) [33], **slika 1-5**.

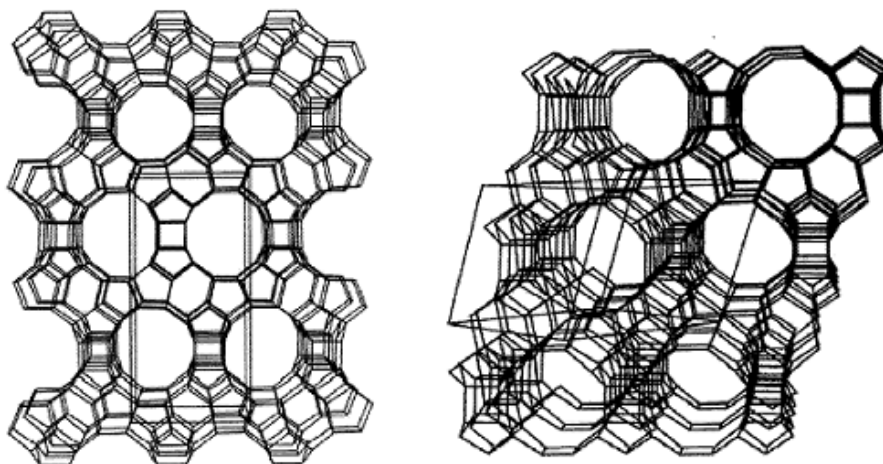


Slika 1-5. Struktura zeolita fožaznog (FAU) tipa [9]

1.2.1. BEA zeoliti

Beta zeolit je sintetički mikroporozni zeolit strukture tipa BEA. Beta zeolit je drugi sintetički zeolit, pa je zato ime dobio prema drugom slovu grčkog alfabeta. Beta zeolit je zeolit sa širokim porama i bogat silicijumom. On je hibrid dva polimorfna oblika koji se međusobno prožimaju. Kod oba polimorfa dvanaestočlani sistem pora je trodimenzioni, sa dva ravna kanala, oba sa presekom od 0,76 x 0,64 nm, paralelnim sa 100 i zavijenim kanalom od 0,55 x 0,55 nm, koji se prostire u pravcu 001. Kanal duž 001 se formira kao presek dva linearna sistema kanala. U poređenju sa drugim zeolitima, BEA ima veliku gustinu naslaganih defekata, koji nastaju sukcesivnim povezivanjem slojeva u 001 ravni, gde se povezuju. Defekti koji sadrže parcijalno koordinisani aluminijum nastaju kada se tercijarne jedinice građe rotiraju za 90° u 001

pravcu u odnosu na sledeću jedinicu građe. Ove greške u slaganju ne utiču na zapreminu mikropore, ali utiču na način kako je zavijen kanal duž 001. Idealni sastav jedinične ćelije je $[\text{Na}_7^+][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$. U beta jediničnoj ćeliji postoji devet različitih kristalografskih mesta za T atome [35], [36].



Slika 1-6. Prostorni izgled mrežne strukture polimorfa A (levo) i polimorfa B (desno) gledanih duž ose 010 i 110 respektivno [9]

1.3. Polianilin

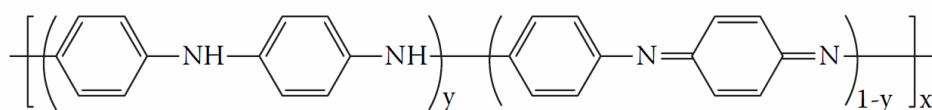
Specijalnu klasu polimera čine provodni polimeri, koji zbog produžene π -elektronske konjugacije u polimernom lancu, imaju vrednosti električne provodljivosti u intervalu od 10^{-9} – 10^3 S/cm, odnosno mogu imati električnu provodljivost koja odgovara metalima, pri čemu zadržavaju mehanička svojstva organskih polimera. Mehanička, hemijska i električna svojstva provodnih polimera moguće je podešavati, pa su zbog toga predmet brojnih istraživanja i razvoja naprednih kompozitnih materijala [37].

Elektrohemijsko ili hemijsko dopiranje provodnih polimera, reverzibilnim kontrolisanim dodavanjem malih ($\leq 10\%$) količina nestehiometrijskih hemijskih vrsta, dovodi do značajnih promena strukturnih, električnih i hemijskih karakteristika ovih materijala. Provodni polimeri se sastoje od lanca delokalizovanog π -sistema, dok se lanac neprovodnih oblika sastoji od nekonjugovanih (nakon p -dopiranja u baznom obliku polianilina) ili konjugovanih veza (trans $(\text{CH})_x$) [37], [38].

Kao jedan od najvažnijih elektroprovodnih polimera, u poslednje tri decenije polianilin (PANI) je najistraživaniji provodni polimer zbog jednostavne sinteze

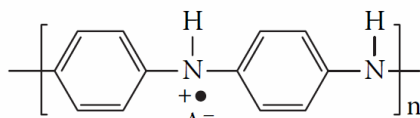
polimerizacijom [39] i dopiranja [40], niske cene, visoke provodljivosti, dobre stabilnosti u životnoj sredini. PANI se široko primenjuje za punjive baterije, u zaštiti od elektromagnetne interferencije, mikrotalasa i kao apsorbujuć materijal za radio-talase, u nelinearnim optičkim uređajima, u LE (*light emitting*) diodama i gorivim ćelijama, za senzore, indikatore, katalizatore, membrane, elektrohemijske kondenzatore, i kao materijal elektronske komponente [41].

Električnu provodljivost PANI u obliku emeraldin soli je otkrio *MacDiarmid* sa saradnicima i nakon toga dolazi do ekspanzije u istraživanjima ovih materijala [42]. PANI postoji u više kiselo-baznih i redoks oblika sa različitim fizičko-hemijskim karakteristikama (**slika 1-7.** i **slika 1-8.**) [43]



1

y = 1 (leukoemeraldin) 0,5 (emeraldin) i 0 (pernigranilin) bazni oblici



2

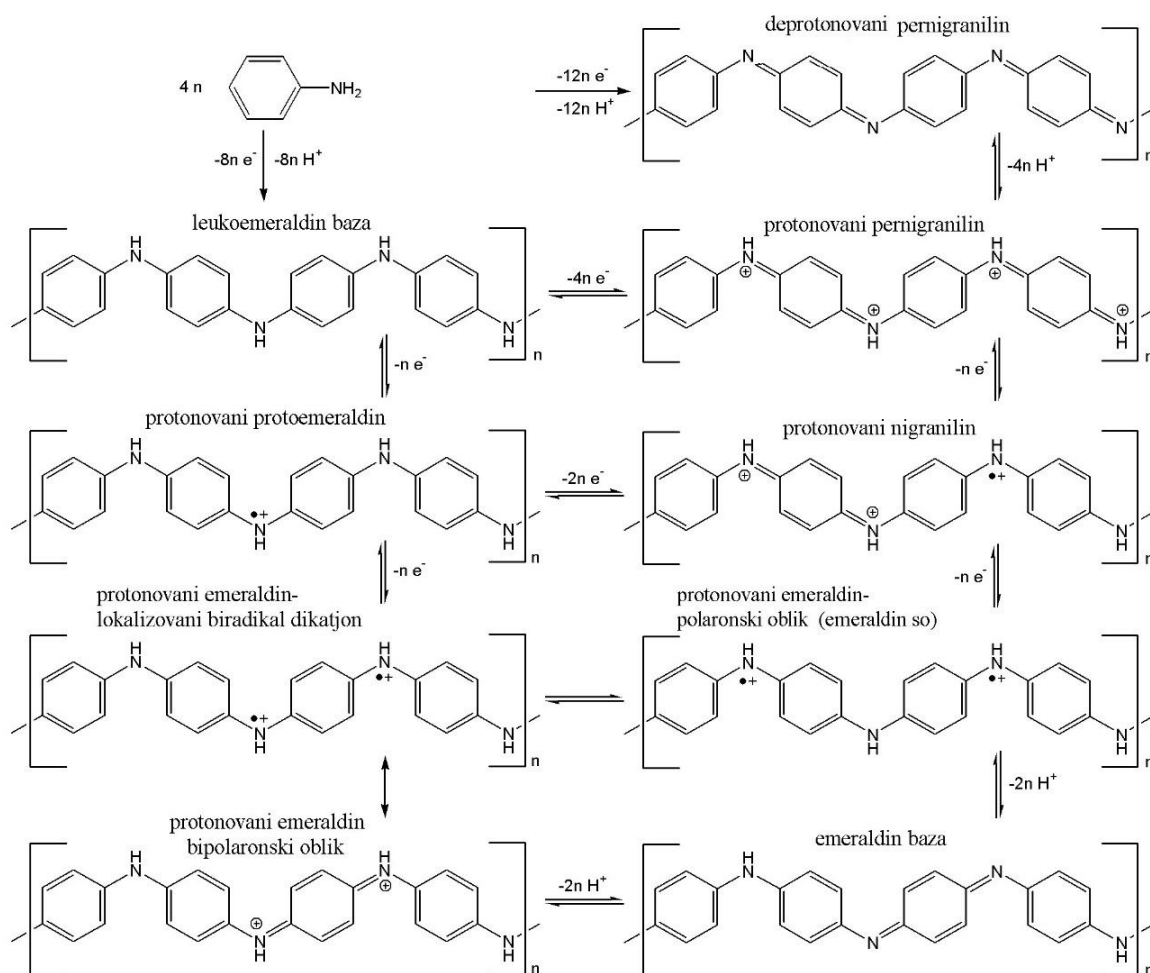
emeraldin so (ES), PANI HA

Slika 1-7. Opšta formula polianilina u (1) baznom obliku i (2) kao provodna emeraldin so [42]

Redoks stanje PANI određeno je brojem benzoidnih i hinoidnih prstenova lancu PANI. Različita redukciona stanja odgovaraju različitim vrednostima u datoj opštoj formuli (**slika 1-7**). Kada je $y = 0$, PANI je u potpuno oksidovanom stanju (pernigranilin); pri $y = 1$, PANI je u potpuno redukovanom stanju (leukoemeraldin), a vrednost $y = 0,5$ odgovara poluoksidovanoj formi (emeraldin so). Visoku provodljivost reda veličine ~ 1 S/cm pokazuje samo poluoksidovani, protonovani i dopovani oblik, poznat pod imenom emeraldin so (oblik 2, **slika 1-7**) [42].

Emeraldin so sastoji se od kontraiona (A^- na **slici 1-7**), inkorporiranih u polimernu matricu u cilju očuvanja ukupne elektroneutralnosti ove soli. Amin ($-\text{NH}-$) i imin ($=\text{N}-$) centri su u jednakom odnosu nalaze u alkalnom obliku emeraldina. U zavisnosti od pH rastvora odgovarajuće soli dobijaju se delimičnom ili potpunom protonizacijom

iminskih N-atoma. U slučaju potpune protonizacije nastaje delokalizovani katjon radikala polisemihinona. Bez obzira da li nastaje elektrohemijским ili hemijskom sintezom, emeraldin može biti deprotonizovan u višku OH^- jona, pri čemu se dobija njegov alkalni oblik. Bitno je napomenuti da je u pitanju reverzibilan proces. Emeraldin je zapravo je smeša polaronskog i bipolaronskog oblika. Iako udeo ovih oblika zavisi od postupka sinteze polianilina, literaturni podaci pokazuju da je polaronski oblik zastupljeniji, što objašnjava elektroprovodljivost polianilina [44]. Bipolaronska (dipolrana) struktura $[(-\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}=\text{NH}^+-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-)_n](\text{A}^-)_{2n}$, Q – hinonoidni prsten, B – benzenov prsten, A^- – opant anjon (**slika 1-8**), postiže se samo u slučaju potpune protonacije.



Slika 1-8. Kiselo-bazne i redoks ravnoteže u polianilinu [43]

Međutim, emeraldin se ponaša kao paramagnetik, pri čemu porast obima protonacije dovodi do linearnog porasta magnetne susceptibilnosti. Paramagnetizam potiče od polaronskog oblika emeraldina, $[(-\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}-\text{NH}-)_n](\text{A}^-)_n$ na **slici 1-8**,

polisemihinon radikal. Mehanizmi disocijacije i uspostavljenih kiselinsko-baznih i redoks ravnoteža prikazane su na **slikama 1-7 i 1-8**. Zbog delokalizacije spina naelektrisanja, polaronski oblik ima polupopunjenu provodnu traku [42].

Hemijska i elektrohemijaska oksidativna polimerizacija monomera anilina predstavljaju najzastupljenije postupke za sintezu polianilina [38].

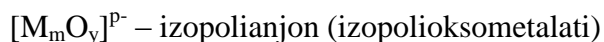
Hemijska oksidativna polimerizacija anilina odvija se u vodenim rastvorima jakih kiselina (početni pH < 2) u prisustvu oksidacionog sredstva amonijum peroksidisulfata (APS) [41]. U pitanju je relativno jednostavna metoda, koju je moguće izvesti na sobnim temperaturama sa monomerom anilina i oksidacionim sredstvom u vodenim rastvorima. Oksidacija monomera anilina prvo proizvodi veoma reaktivne vrste – inicijatore polimerizacije, kojom se odbijaju polimeri sa krajnjim provodnim polianilinom (PANI). Kojom će se brzinom odigravati polimerizacija zavisice od temperature, vrste oksidacionog sredstva, koncentracija i kiselosti rastvora [41]. Fenazinske strukture, poput pseudomauvein [45], [46], koje su bitne za izgradnju nanotuba polianilina, nastaju intermolekulskom oksidativnom ciklizacijom oligomera [47]. Električna provodljivost, struktura, morfologija i druge osobine veoma zavise od uslova polimerizacije, pogotovo pH vrednosti rastvora [37].

Dispergovane funkcionalne grupe N heteroatoma iz polimernog lanac PANI veoma su bitne jer učestvuju u građenju vodoničnih veza. Elektrohemijaska svojstva provodnih polimera posledica su postojanja pozitivnog naelektrisanja, koje je delokalizovano duž lanca polimera [42]. Na provodljivost i druge osobine polianilina može se uticati jonskom izmenom kontra-jona u njegovoj strukturi.

1.4. Heteropoli kiseline

Heteropoli kisleine i srodni poliokso-metalati imaju veoma raznovrsnu strukturu, sa velikim brojem elemenata koji može da uđe u njihov sastav, pa ih zbog toga svrstavaju između organskih i neorganskih jedinjenja. 12-volframfosforna kiselina, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (HPW), pripada klasi poliokso-metalata.

Generalno, poliokso-metalati su podeljeni na dva tipa, na osnovu njihove hemijske strukture – izopoli anjone i heteropoli anjone, sa sledećim opštim formulama:



gde je M adendni atom, a X heteroatom [48].

Teško je definisati klasu heteropoli kiselina, ali uobičajeno se pod njima podrazumevaju jedinjenja koja sadrže četiri do osam oksaanjona (W, Mo i V) i jedan ili dva heteroatom (P^{5+} , As^{5+} , Si^{5+} , Ge^{4+} , B^{3+} ili iz grupe prelaznih metala). Naziv je još 1912. predložio *Rosenheim*. Pošto se heteropoli kiseline sastoje od heteropolianjona i H^+ , one su jake kiseline [48].

Oktaedri izrađeni od jedan adendni atom (W, Mo i V) i šest kiseonika, koji predstavljaju osnovnu ćeliju, povezani su preko ivica ili temena međusobno. Prilikom polimerizacije u rastvoru, adendni atom menja svoj položaj sa kiseonikom (sa 4 na 6). Ovi atomi moraju da imaju veliko pozitivno naelektrisanje i radijus koji mu omogućava da izradi oktaedar sa atomima kiseonika. Adendni atomi formiraju dvostruku vezu ($p\pi$ - $d\pi$ interakcija) sa terminalnim atomima kiseonika (O_d) u oktaedrima MO_6 . Smanjivanjem pH rastvora polarizacijom adendnih poliedara oko heteroatoma nastaju heteropolianjoni. Zbog formiranja dvostruke veze adendnih atoma i O_d atoma, koja predstavlja jaku jon-indukovani dipol interakciju, i zbog veće polarizabilnosti O_d od polarizabilnosti adendnih atoma, oni se pomeraju ka O_d atomima [49].

Spoljašnjost heteropoli kompleksa je relativno pozitivna, jer imaju spoljašnji sloj veoma polarizabilnih kiseonikovih atoma prema unutrašnjosti kompleksa, zbog čega su hetropolikiseline jake kiseline (pKa od 0 do 2) [48].

U heteropoli kiselinama se formiraju M_3O_{13} grupe povezivanjem adendnih oktaedara MO_6 , preko zajedničkih ivica stvarajući ove podstrukture.

Postoje tri osnovne strukture heteropolianjona prema koordinacionom broju heteroatoma, koje su prikazane u **tabeli 1-2**.

Tabela 1-2. Tipovi struktura polioksometalata [50]

Struktura	Tip	Molekulska formula	Izrađivačka jedinica	Način povezivanja	Centralna grupa
I (1:12)	<i>Keggin</i>	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	M_3O_{13}	Ivica	XO_4
I (1:18)	<i>Dawson</i>	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-n)-}$	M_3O_{13}	Ivica	XO_4
II (1:6)	<i>Anderson</i>	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	M_2O_{10}	Ivica	XO_6
III (1:12)	<i>Silverton</i>	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	M_2O_9	Stranica	XO_{12}

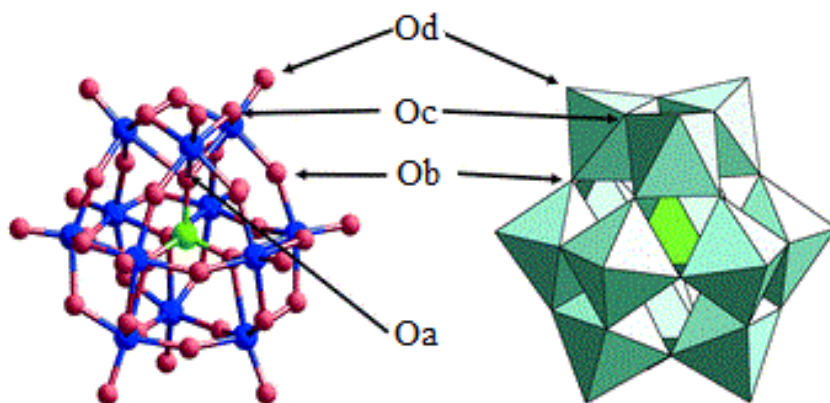
Sferne strukture iz prve grupe su planarne strukture (kompletni), a njihovi derivati su lakunarne strukture (sa šupljinom). Planarne strukture sa jednim centralnim

tetraedrom imaju *Keggin*-ovu strukturu, a one sa dva tetraedra imaju *Dawson*-ovu strukturu [49].

Može se reći da je grupa heterododekametala najvažnija potklasa heteropolianjona, opšte formule $X^nM_{12}O_{14}^{(8-n)-}$, i sa *Keggin*-ovom strukturom.

Keggin-ov anjon je izgrađen od XO_4 tetraedra (simetrije T_d), okruženim sa 12 MO_6 oktaedara (simetrije C_8), koji grade četiri povezane jedinice (simetrije C_{3s}). U *Keggin*-ovom anjonu postoji četiri tipa atoma kiseonika [51]:

- 4 O_a atoma (simetrije C_{3v}) koji povezuju XO_4 tetraedar sa 3 tetraedra u M_3O_{13} grupi,
- 12 O_b atoma (simetrije C_s) u M-O-M mostovima između dve različite M_3O_{13} grupe koje dele ivice, intertrijadni kiseonici,
- 12 O_c atoma (simetrije C_s) u M-O-M mostovima unutar jedne M_3O_{13} grupe koje dele temena, intertrijadni kiseonici,
- 12 O_d atoma (simetrije C_s) na terminalnim pozicijama, koji nisu deljeni između oktaedara.

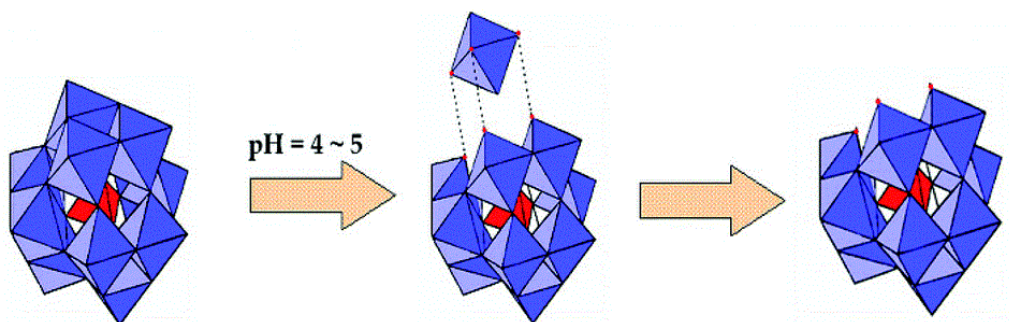


Slika 1-9. Četiri tipa atoma kiseonika u *Keggin*-ovom anjonu [52]

Ova struktura ima T_d simetriju i predstavlja α izomer. Izomeri *Keggin*-ove strukture nastaju rotiranjem jedne ili više M_3O_{10} jedinica za ugao od 60° . Teorijski može postojati 5 izomera, ali najznačajniji su α i β . Od metoda sinteze zavisi koji će izomer nastati, a od značaja su temperatura i redosled dodavanja kiseline i heteroatoma. β izomer prelazi u α pod uticajem zagrevanja ili dužeg stajanja. Ostali izomeri su nestabilni u rastvorima. Što je veći broj zajedničkih ivica između oktaedara, stabilnost je manja, još manja je ako dele stranice, zbog elektrostatičkog odbijanja adendnih atoma

metala. Zbog toga je α izomer najstabilniji, jer kod njega oktaedri dele samo uglove [48].

Kada se iz *Keggin*-ovog anjona udalji jedna MO jedinica nastaje monolakunarni *Keggin*-anjon. Tako dva O_b i O_c atoma postaju terminalni, a O_a atoma postaje dostupan za interakciju. Ovih pet atoma kiseonika grade pentadendni otvor u lakunarnom heteropolianjonu i predstavljaju najaktivnije atome kiseonika u molekulu za građenje veza.



Slika 1-10. Nastanak monolakunarnog *Keggin*-ovog anjona [53]

Rastvorljivost soli heteropoli kiselina zavisi od vrste katjona i od naelektrisanja heteropolianjona. Soli litijuma i natrijuma su vrlo rastvorne, a soli kalijuma, rubidijuma, cezijuma i amonijačne soli su praktično nerastvorne. Soli heteropoli kiselina formiraju kristalohidrate koji su jasno definisani i stabilni u određenim temperaturskim opsezima. Soli volframfosforne kiseline su viskohidratizane i imaju visoku termalnu stabilnost.

1.5. Kompozitni materijali

Napredni kompozitni materijali često pokazuju poboljšana svojstva u poređenju sa početnim komponentama i samim tim su područje interesa u brojnim naučnim istraživanjima [54].

Poliokso-metalati *Keggin*-ovog tipa su široko istraživani materijali zbog njihovih izvanrednih hemijskih karakteristika, njihove stabilnosti, komercijalne dostupnosti i male cene. Zbog toga se 12-volframfosforna kiselina ($H_3PW_{12}O_{40}$, skraćeno: HPW) koristi u brojnim industrijski važnim katalitičkim procesima, kao što su oksidaciona hidratacija olefina, alkilacija i acilacija ugljovodonika i katalitičke oksidacije benzotiofena, alkohola i alkena [55]. Međutim, mala specifična površina i visoka rastvorljivost heteropoli kiselina (HPW) u polarnim rastvaračima su ograničavajuće

karakteristike za ove materijale, pa se otuda njihova katalitička aktivnost pročava njihovom impregnacijom (nanošenjem) na neorganske nosače ili njihovom enkapsulacijom (unošenjem) u mezoporozne materijale. Deponovanje polianjona na nosače vrši se mešanjem heterogene smeše rastvor – nosač dok rastvarač potpuno ne ispari. U ovom slučaju, impregnacija iz vodenog rastvora ili iz rastvora HPW u smeši voda-alkohol je najčešći postupak za dobijanje katalizatora. U ovakvim katalizatorima HPW su kao nanočestice raspoređene na površini supstrata. Ovakva procedura omogućava visoku disperziju polianjona unutar ili na površini datog nosača [50].

Upotreba različitih zeolita i zeolitskih struktura veoma je zanimljiva u ovoj oblasti, zbog njihove uređene porozne strukture, visoke termičke stabilnosti i velike specifične površine. *Lefebvre* je dao opširan pregled kompozita polioksometalat / zeolitdat u svom skorašnjem radu [56]. Najšira je primena Y zeolita, jer se polianjon može lako biti enkapsuliran u dovoljno velike pore ovog zeolita. Črsti protonski provodni materijali mogu se sintetisati unošenjem različitih masenih procenata HPW unutar Y zeolita. Protonska provodljivost sintetisanih materijala menja se ugradnjom HPW u Y zeolit [57].

Palmin i saradnici su ispitivali vezivanje heteropoli anjona na dealuminisan Y zeolit [58]. Pronađeno je da na površini postoje dva tipa *Keggin*-ovih anjona: oni koji uspostavljaju jaku interakciju sa OH grupama zeolita, koji prevladavaju na niskim pokrivenostima i oni koji imaju slabu interakciju sa zeolitom, kojih je ima više na većim pokrivenostima. Deponovanje heteropolianjona povećava selektivnost disproporcionisanja m-ksilena u toluene i trimetilbenzen, u poređenju sa selektivnošću čistog zeolita [59]. Ovakvi hibridni katalizatori pokazuju bolju katalitičku aktivnost i naglašenu selektivnost [60]. U nastavku su ispitivani i jonski-izmenjeni zeoliti. Na primer, 12-fosfomolibden kiselina je sintetisana unutar superkaveza Cs^+ izmenjenog Y zeolita i dobijeni kompozit se pokazao katalitički aktivnim u esterifikaciji sirćetne kiseline i n-butanola [61]. Priprema, karakterizacija i fotoreaktivnost heteropoli kiseline sintetisane unutar tittanijum izmenjenog HY zeolita je takođe preložena [62]. Materijali koji imaju heteropoli kiselinu vezanu za NH_4Y i NH_4ZSM-5 zeolite su pripremljeni impregnacijom zeolitske mreže sa vodenim rastvorom heteropoli kiseline. Koncentracije su podešene tako da se dobije sadržaj heteropoli kiseline od 5, 10, 20 i 30 masenih % u materijalu [63]. Procedura imobilizacije je dobar metod za pripremu

katalizatora visoke fotokatalitičke aktivnosti za degradaciju 4-hlorfenola. Utvrđeno je da polianjon ne može da uđe u pore ZSM-5 zeolita već se deponuje na površini [63].

Kada se ispituje primena ovih materijala u kiselo/baznoj ili redoks katalizi, potrebno je omogućiti reaktantima pristup heteropolianjonu. Iz tog razloga je lokacija heteropolianjona unutar pora zeolita nije favorizovan položaj [54]. Takođe je ispitan kompozitni material koji se sastojao od heteropoli kiseline vezane za molekulske sito MCM-41. Heteropoli kiselina je zadržala Kegginovu strukturu na površini MCM-41 i formirao se sloj fino dispergovanih vrsta heteropolianjona, čiji je sadržaj bio u opsegu 10-50 masenih % [64]. Impregnacija MCM-41 sa vodenim rastvorom heteropoli kiseline daje katalizator sa dve vrste heteropolianjona: jedne sa inicijalnom *Keggin*-ovom strukturom i druge sa različitom strukturom, $H_6P_2W_{18}O_{62}$ (P2W18) i/ili $H_6P_2W_{21}O_{71}$ (P2W21) [65].

Do sada je bilo svega nekoliko radova koji se tiču modifikacije HBEA zeolita fosfovolframovom kiselinom [56], [66]–[69]. Kalcinirani kompozitni materijali su pokazali dobru stabilnost i bolja katalitička svojstva u *Friedel–Crafts* acilaciji indola sa anhidridom sirćetne kiseline, nego što je to slučaj sa polaznim HBEA zeolitom. Ovakav rezultat je objašnjen većim sadržajem jakih, kiselih centara na katalizatoru i manjem udelu *Lewis*-ovih kiselih centara [68]. Hidroizomerizacija n-heptana na HPW12 vezanoj za HBEA zeolit u prisustvu platine je takođe ispitivana [70]. *Patel* i saradnici su ispitivali esterifikaciju oleinske kiseline sa metanolom katalisanu sa HPW12 /HBEA kompozitnim materijalima [69]. *Narkhede* i *Patel* su sintetisali i HSiW12 u prisustvu HBEA zeolita [66] i ova dva tipa kompozitnih uzoraka su koristili kao katalizatore u *Biginelli* reakciji [67].

Pošto je primena većine zeolita vrlo ograničena zbog niske stabilnosti u kiseloj sredini, zeolit BEA je najpogodniji za gradnju kompozita sa heteropoli kiselinama zbog njegove poznate otpornosti na razgradnju kiselinom. Trodimenzionalni sistem BEA zeolita širokih pora sastoji se od presecajućih kanala formiranih od 12-članih prstenova prečnika 0,67 nm. Polioksometalat ne može popuniti praznine zeolita i taloži se na spoljnoj površini zeolita [70].

1.6. Fenoli

Poznato je da su isparljiva organska jedinjenja (IOJ) toksična za životnu sredinu kao i čoveka, tako da su neki od njih okarakterisani kao prioritetni zagađivači [71]. Fenol, jedan od tipičnih IOJ je obično prisutan u industrijskim otpadnim vodama i predstavlja najčešći kontaminat vode kao i zemljišta i to u veoma malim koncentracijama. Trenutno se u svetu godišnje proizvede oko 6 miliona tona fenola sa mogućnošću daljeg porasata. Povećanjem proizvodnje fenola povećava se i zagađenje otpadnih voda.

Zbog toksičnosti, kancerogenosti i mogućnosti akumuliranja fenol i derivati fenola (aminofenol i nitrofenol) predstavljaju značajnu grupu zagađivača životne sredine. Duga izloženost fenolnim jedinjenjima kod ljudi može izazivati povraćanje, otežano gutanje, oštećenje jetre i bubrega, nesvestice i mentalna oboljenja [72]. Zbog svega navedenog Američka agencija za zaštitu životne sredine (US Enviromental Protection Agency – USEPA) je fenol i njegove derivate svrstala u grupu opasnih zagađujućih supstanci [73].

U Republici Srbiji kontrola kvaliteta vode se vrši na osnovu Pravilnika o higijenskoj ispravnosti vode za piće („Službeni list SRJ“, broj 42/98, 44/99 i „Službeni glasnik RS“ 28/19). Ovim pravilnikom, koji je usaglašen sa direktivama Evropske Unije i preporukama Svetske zdravstvene organizacije, definisani su uslovi vršenja kontrole higijenske ispravnosti vode za piće, koja služi za javno snabdevanje stanovništva. Propisane su vrste analiza, brojnost uzoraka, mesta i vremena uzorkovanja i slično. Istim pravilnikom propisane su i maksimalno dopuštene koncentracije neorganskih i organskih supstanci, pesticida, koagulacionih i flokulacionih sredstava, kao i dezinfekcionih sredstava u vodi za piće, kako u redovnim uslovima, tako i vanrednim okolnostima. Po važećem pravilniku maksimalna dozvoljena koncentracija fenola u vodi za piće je 0,001 mg/l [74].

Nitrofenoli su bitne komponente za proizvodnju raznih industrijskih hemikalija, boja, farmaceutskih proizvoda, pesticida, eksploziva i stoga su regularno prisutni u industrijskim i poljoprivrednim otpadnim vodama. Nitrofenol se smatraju jednim od prioritetnih opasnih zagađujućih materija zbog visoke toksičnosti [75]. Aminofenoli su važni posrednici u farmaceutskoj industriji za proizvodnju analgetika i antipiretika, kao i za kozmetičke proizvode, a prisutni su u bojama i mazivima [76]. Aminofenol je

relativno manje toksičan i može se lakše ukloniti mineralizacijom od nitrofenola [77]. Testiranje otpadnih voda i otkrivanje fenola su dva glavna istraživanja kada su u pitanju ova jedinjenja. Elektrohemijske metode nude velike prednosti u obe oblasti.

1.7. Elektroanalitička detekcija fenola kompozitnim elektrodama

Određivanje fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola u vodi je od najveće važnosti, jer su ova organska jedinjenja kategorisana kao prioritetni zagađivača, za koja se zna da su vrlo toksična i za životnu sredinu i za ljude u vrlo malim količinama, tj. u ppm koncentraciji [78]. Štaviše, oni imaju relativno visoke rastvorljivost i stabilnost u vodi; stoga je teško eliminisati ih iz otpadnih, slatkih ili morskih voda tradicionalnim tehnikama [79], [80]. Prisustvo fenola u vodi je neizbežno, pošto su oni obično prisutni u industrijskim i poljoprivrednim otpadnim vodama [81]. Fenol i njegovi derivati, uključujući p-nitrofenol, koriste se u proizvodnji različitih industrijskih proizvoda, poput boja, plastike, farmaceutskih proizvoda, pesticida, celuloze i papira, eksploziva itd. [82]. Sa povećanjem proizvodnje i upotrebe fenola, povećava se i zagađenje otpadnih voda. Na primer, svetska proizvodnja fenola zabeležila je pozitivan godišnji rast, povećavajući se sa 8,34 miliona tona u 2010. godini na više od 10,7 miliona tona u 2016. godini [83].

Shodno tome, vrlo je važno naći jednostavnu i efikasnu metodu praćenja fenola. Metode kao što su gasna hromatografija [84] i tečna hromatografija visokih performansi [85], kao i spektrofotometrija [86], obično se koriste za monitoring p-nitrofenola. Takođe, dobro je poznato da se fenolna jedinjenja lako oksiduju na čvrstim elektrodama, tako da se fenoli mogu uspešno odrediti elektrohemijskim metodama. Elektrohemijske metode ističu se po visokim oksidacionim performansama i jednostavnosti primene [87]–[91].

Poslednjih godina veoma je privukla pažnju primena modifikovane elektrode ugljenika kao i kompozitne elektrode na bazi zeolit/polianilin u elektroanalitici. Zbog njihove velike osetljivosti pokazali su se kao dobri elektrohemijski senzori za detekciju mnogih organskih i neorganskih supstanci [92]–[95]. Jednostavni su i jeftini za upotrebu i pritom pružaju brz i pouzdan podatak. Kompoziti zeolit/ugljenik elektrode imaju bolje hemijske i mehaničke osobine u poređenju sa čistim zeolitom ili čistim ugljeničnim materijalom [26], [93]. Na primer, električna provodljivost zeolita za elektrohemijsku

primenu je značajno poboljšana nakon kombinovanja sa visoko provodljivim ugljeničnim materijalima tipa polianilina [96].

Različiti nanougljenični materijali su testirani u elektroanalitici, ugljenične nanocevi i njihovi kompoziti [97] kao i grafen i njegovi kompoziti [98]–[100]. Ovi kompoziti su pokazali visoku osetljivost, selektivnost kao i dobru reproduktivnost rezultata zbog visokih površina karbonskih materijala. Najnovija istraživanja uključuju i primenu nanougljeničnih materijala koji sadrže azot kao senzore i biosenzore [101], [102]. Nanostrukturni provodni polimeri koji sadrže azot, kao što je polianilin (PANI), mogu se lako proizvesti sa visokim nivoom kontrole morfologije čestica [103]–[105], kasnije i u karbonizovanom obliku (nanocevi, nanovlakna, nanoštapovi i nanolistova) [106]–[111]. Nanostrukturni karbonizovan polianilin (PANI) se pokazao kao dobar katalizator [108], elektrokatalizator [107], [108], [110]–[112], emiter polja [113] i superkondenzator [114], [115]. Nedavno su korišćene kao senzori i beisenzori elektrode na bazi PANI [41], [116], [117]. PANI je detaljno testiran i za elektroanalitičku primenu kao baza metalnih oksida [118], [119] i kao elektroda [120], [121] za praćenje različitih analita uključujući teške metale, nitrite i askrobinsku kiselinu.

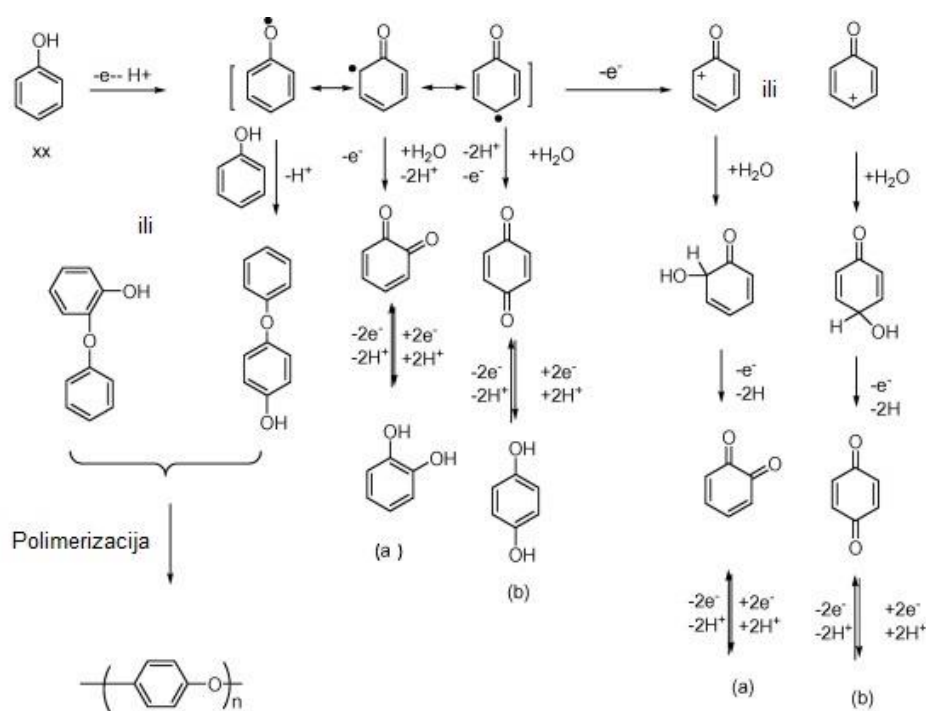
Kritični nedostatak elektrohemijskih metoda za detekciju fenola je formiranje polimera tokom oksidacije fenola koji pokriva površinu elektrode i rezultujući pasivizacijom elektroda [84]. Ipak, ovi se problemi mogu izbeći korišćenjem kompozitnih elektroda [122], [123].

Elektroanalitički materijali na bazi kompozita polianilina i zeolita predstavljaju napredne materijale, koji svojim hemijskim i elektrohemijskim osobinama prevazilaze komponente iz kojih su izgrađene, polianilin i zeolite. Pokazalo se da se najbolje performanse kompozitnih elektroda na bazi zeolita i polianilina postižu pri masenom odnosu 25 % zeolita i 75 % polianilina [124].

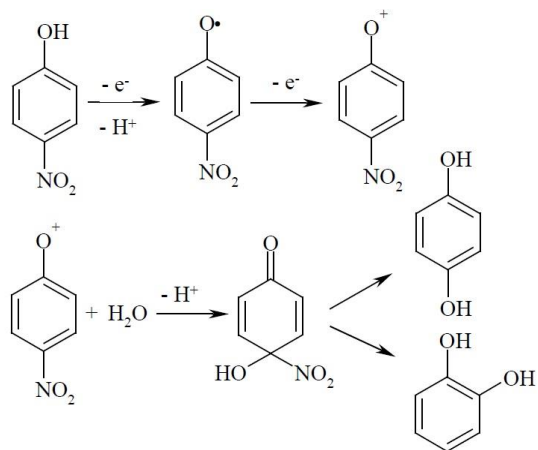
Raste interesovanje za razvoj provodljivih polimer/zeolit (nano)kompozita kako bi se dobili novi materijali sa sinergističkim ili komplementarnim svojstvima za različite primene [125]. Posebna pažnja posvećena je sintezi i karakterizaciji polianilinskih (PANI) kompozita sa zeolitima [126]–[150]. Priprema PANI/zeolit kompozita vršena je je oksidacijom anilina unutar kanala zeolita (Y, HY, HZ, HS, MCM-41, ZSM-5, β -zeolit) [139], [141]–[143], [149], ili raznim vrstama polimerizacija anilina u prisustvu raznih zeolita (MCM-41, 13X, β -zeolit, FUYB, Y, HY, NaY, ZSM-5, amino-

funkcionalizovani ZSM-5, klinoptilolit i erionit) [151], kao i suvim mešanjem PANI praša sa zeolitima, takvim kao Y, HY, 13X, MCM-41 i LTA [133], [134], [146], ili jednostavnim dodavanjem nekih zeolita (npr. Zenith-N, LTN) u rastvor PANI [135], [148]. Mnogo eksperimentalnih spektroskopskih dokaza (FTIR, UV-Vis, Raman, EPR, itd.) pokazalo je da se PANI sintetiše u sistemu kanala zeolita [139], [141]–[143], [149] ili na površini zeolita [126]–[132], [136]–[138], [140], [144]–[147], [150], [152], [153], u obliku vodeće emeraldin soli, koja u zavisnosti od uslova sinteze i tretmana izolacije sadrži lokalizovane/delokalizovane polaronske i bipolaronske oblike u različitim proporcijama (**slika 1-8**). Primena PANI kompozita sa zeolitima kao senzora za razne analite, kao i upotrebljivost PANI / zeolitnih kompozita kao katoda u primarnoj ćeliji (baterija), membrana, katalizatora, sorbenata za multirezidualnu analizu pesticida, i adsorbenata su takođe detaljno istraženi.

Imajući u vidu da se na kompozitnim elektrodama odvija proces oksidacije fenolnih jedinjenja, bitno je poznavati mehanizme elektrooksidacije ovih jedinjenja. Mogući mehanizmi elektrooksidacije fenola i p-nitrofenola prikazani su na **slici 1-11**. i **slici 1-12**.



Slika 1-11. Mogući mehanizam elektrooksidacije fenola [154]



Slika 1-12. Mogući mehanizam elektrooksidacije p-nitrofenola [84]

II Cilj teze

Detekcija zagađivača je složen problem jer je njihov broj veliki, a svojstva zagađivača, koja su od interesa za životnu sredinu, u velikoj meri zavise od sastava i strukture supstance. Elektrohemijski senzori zbog svoje jednostavnosti pružaju brz i pouzdan podatak merenja i detekcije mnogobrojnih zagađivača različite strukture, pa su istraživanja novih specifičnih materijala u značajnoj ekspanziji. Primena modifikovanih elektroda na bazi ugljenika kao i kompozitnih elektroda u elektroanalitičkoj hemiji privlači veliku pažnju poslednjih godina. Ispitivanje različitih kompozitnih materijala polazi od pretpostavke da se povezana funkcionalnost i fizičko-hemijska svojstva mogu popraviti ako se postigne sinergijski efekat dve ili više komponenti u kompozitnom sistemu.

U okviru ove doktorske disertacije biće ispitani kompoziti poroznih sistema zeolita tipa FAU i BEA sa 12-volframfosfornom kiselinom ($H_3PW_{12}O_{40}$, skraćeno: HPW) i karbonizovanim polianilinom (PANI) u cilju nalaženja optimalnih elektroda za elektrohemijsku detekciju fenola u vodenim rastvorima. Očekuje se da će ovi kompoziti imati visoku osetljivost, selektivnost kao i dobru reproduktivnost, zahvaljujući velikim specifičnim površinama.

Zeoliti su materijali koji mogu da grade veliki broj različitih kompozitnih materijala jer imaju veliku unutrašnju i spoljašnju površinu i mogu se lako modifikovati: jonskom izmenom, promenom odnosa mrežnih katjona Si/Al. Osim toga u obilju različitih strukturnih tipova (više od 250 poznatih struktura) je moguće za građenje kompozita izabrati strukture koje su zbog svog poroznog sistema visoko selektivne u adsorpciji molekula određenih dimenzija.

U ovoj tezi biće ispitani kompoziti zeolita tipa FAU i BEA. Zeoliti tipa FAU (NaX , Si/Al=1,24 i NaY Si,Al=2.4) i njihove jonoizmenjene forme sa Cu^{2+} i Mn^{2+} , imaju pore u kojima mogu adsorbovati molekuli fenola. Zeolit tipa BEA (SiO₂/Al₂O₃ = 25) je stabilan u kiseloj sredini i ima sistem pora sa otvorom pora (0,66 x 0,67 nm) koji onemogućava adsorpciju većih molekula.

S obzirom na poznatu upotrebu zeolita u adsorpciji i katalizi, očekivano je da će kompozitni materijal na bazi 12-fosforvolframove kiseline imati poboljšana svojstva u odnosu na polazne komponente. Heteropoli kiseline su poznate kao efikasni kiseli

katalizatori, ali njihova rasvorljivost zahteva da se imobilizuju na čvrste nosače čime bi se poboljšala njihova svojstva, pa će u tezi ispitati kompoziti BEA/HPW.

Najnovija istraživanja uključuju primenu nanougljeničnih materijala koji sadrže azot kao elektroda za senzore i biosenzore. Nanostrukturni provodni polimeri koji sadrže azot, kao što je polianilin (PANI), mogu se lako proizvesti sa visokim nivoom kontrole morfologije čestica kasnije i u karbonizovanom obliku (nanocevi, nanovlakna, nanoštapovi i nanolistova). Elektrode na bazi nanostrukturnog karbonizovanog polianila (gde je karbonizovani polianilin korišćen kao nosač mangan oksida ili kao sam elektrodni materijal) su nedavno testirane za elektroanalitičku primenu za praćenje različitih analita uključujući teške metale, nitrite i askrobinsku kiselinu.

Površinske i strukturne karakteristike sintetisanih kompozita biće ispitane difrakcijom X-zraka na prahu, FTIC spektroskopijom, ramanskom spektroskopijom, skenirajućem elektronskom mikroskopijom (SEM), adsorpcijom azota, diferencijalnom termijskom analizom (DTA), termogravimetrijska analizom (TGA), merenjem električne provodljivosti i zeta potencijala.

Kao zagađivači koji će biti ispitani u ovom radu su izabrani fenoli, koji mogu biti izuzetno toksična jedinjenja – trenutno se u svetu proizvede 6 miliona tona fenola godišnje i ta količina će nastaviti da se povećava.

Cikličnom voltametrijom u opsegu potencijala u kom se javljaju karakteristični maksimumi struje oksidacije fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola, u neutralnim, alkalnim i kiselim vodenim rastvorima biće ispitana elektroanalitička aktivnost sintetisanih kompozitnih materijala za detekciju fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola, u neutralnim, alkalnim i kiselim vodenim rastvorima.

Zadatak ovog rada je da se ispitaju svojstva kompozitnih elektrodnih sistema od kojih se očekuje da će imati primenu u elektrohemijско detekciji fenolnih jedinjenja – fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola u vodenim rastvorima.

III Materijali, metode karakterizacije i uslovi merenja

3.1. Sinteza materijala

U okviru ove doktorske disertacije su ispitani kompoziti zeolita tipa FAU (tipa X i Y, proizvodnje Union Carbide) i BEA (Beta polimorf A, proizvodnje Zeolite International) i njihove modifikacije.

Korišćeni su zeoliti tipa FAU različitog odnosa Si/Al:NaX, sa odnosom Si/Al = 1,2 i NaY sa odnosom Si/Al = 2,4. U cilju ispitivanja uticaja katjona zeolita na interakciju kompozita sa fenolima, ispitani su i MnX i CuX, kao i MnY i CuY zeoliti, koji su dobijeni uobičajenom jonoizmenjivačkom procedurom [34]. Mn i Cu su odabrani kao elementi koji imaju naelektrisanje različito u odnosu na Na, kao i međusobno različite elektronske konfiguracije. U **tabeli 3-1.** su prikazane osnovne karakteristike ovih materijala.

Tabela 3-1. Osnovni i jonski izmenjeni zeoliti FAU tipa, izraženi u Si/Al i M/Al odnosu (M = Cu, Mn).

Tip zeolita	Zeolit	Si/Al	M/Al	Formula
FAU	NaY	2,4	-	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$
	CuY	2,4	0,40	$\text{Na}_{12}\text{Cu}_{22}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$
	MnY	2,4	0,38	$\text{Na}_{14}\text{Mn}_{21}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$
	NaX	1,2	-	$\text{Na}_{87}(\text{AlO}_2)_{87}(\text{SiO}_2)_{105}$
	CuX	1,2	0,39	$\text{Na}_{19}\text{Cu}_{34}(\text{AlO}_2)_{87}(\text{SiO}_2)_{105}$
	MnX	1,2	0,38	$\text{Na}_{21}\text{Mn}_{33}(\text{AlO}_2)_{87}(\text{SiO}_2)_{105}$

Početni uzorak BEA zeolita ($[\text{Na}_7^+][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$) je NH_4^+ katjonska forma (NH_4 -BEA), sa molarni odnosom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ i specifičnom površinom od $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Modifikovana forma zeolita dobijena je aktivacijom na temperaturi od $550 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 5 h, pri čemu od NH_4 -forme, nakon deaminacije, nastaje H-forma zeolita [155]. Protonizovani oblik H-BEA se u nastavku teksta je skraćeno prikazan kao BEA.

Od interesa za ovu tezu u cilju pripreme kompozitnih elektroda za detekciju fenola u vodenim rastvorima su različiti kompoziti materijali na bazi zeolita tipa FAU i BEA i njihovih izmenjenih formi sa heteropoli kiselinama i polianilinom. Zeoliti koji su materijali jonske provodljivosti su gradili kompozite sa karbonizovanim polianilinom koji je dominantno elektronski provodnik i sa heteropoli kiselinom, koja je protonski provodnik. Zeoliti tipa X, Y i BEA, njihove izmenjene forme, heksahidrat 12-volfosforne kiseline i karbonizovani polianilin su predmet širokog opsega

istraživanja koja se realizuju u okviru nacionalnih naučnih projekata koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: projekat br. 172018 „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci“, projekat br. 172043 „Elektroprovodni i redoks-aktivni polimeri i oligomeri: sinteza, struktura, svojstva i primena“ i projekat br. 45014 „Litijum-jon baterije i gorivne ćelije: istraživanje i razvoj“. Kompozitni materijali korišćeni u ovoj tezi sintetisani su od navedenih polaznih materijala komercijalnog porekla ili sintetisanih u okviru navedenih projekata. Karbonizovani polianilin dobijen je ljubaznošću prof. dr Gordane Ćirić-Marjanović, a heksahidrat 12-volframfosforne kiseline ljubaznošću prof. dr Ivanke Holclajnter-Antunović.

Polianilin je pripremljen polimerizacijom anilina sa amonijum peroksidisulfatom kao oksidansom u vodenom rastvoru 5-sulfosalicilne kiseline. Karbonizovan polianilin (u daljem tekstu: PANI) je dobijen karbonizacijom nanostrukturnog polianilina postepenim zagrevanjem u atmosferi azota do temperature od 800 °C pri brzini zagrevanja 10 °C min⁻¹ [13, 14].

Heksahidrat 12-volframfosforne kiseline, H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O (HPW·6H₂O, u daljem tekstu HPW), je sintetisan prema literaturnom metodu [158] i rekristalisan pre upotrebe, osušen na 80 °C, kako bi dobio heksahidratnu formu.

FAU/PANI kompoziti su dobijeni mehaničkim mešanjem 25 masenih % FAU zeolita (NaX, NaY, CuX, CuY, MnX ili MnY) i 75 masenih % PANI. U daljem tekstu kompoziti FAU zeolita i karbonizovanog polianilina PANI označavani su FAU-PANI, gde je FAU: NaX, NaY, CuX, CuY, MnX ili MnY. U **tabeli 3-2** prikazani su svi sintetisani, karakterisani i analizirani uzorci FAU/PANI kompozita.

Tabela 3-2. Pregled svih sintetisanih i analiziranih uzoraka FAU/PANI kompozita

Zeolit	Kompoziti zeolit/PANI
NaY	NaY-PANI
CuY	CuY-PANI
MnY	MnY-PANI
NaX	NaX-PANI
CuX	CuX-PANI
MnX	MnX-PANI

BEA/HPW kompoziti pripremljeni su na sledeći način i označeni su sa BPW. Suspenzije BEA zeolita u vodi pripremljene su mešanjem 10 g zeolita sa 150 ml

dejonizovane vode. Početna koncentracija HPW u suspenzijama bila je 4,5, 8,9 i 11,2 mM, tako da se postigne maseni odnos HPW/BEA 20, 40 i 50 %. Suspenzije su mešane magnetnom mešalicom tokom 4 h i ostavljene da stare u narednih 24 h. Deo suspenzija je sušen na 80 °C tokom 12 h, i ovi uzorci označeni su kao BPW20, BPW40 i BPW50. Uzorci označeni kao BPW20C, BPW40C i BPW50C su kalcinirani na 300 °C 4 h nakon sušenja. Uzorci koji su označeni sa BPW20U, BPW40U i BPA50U su nakon starenja (24 h) tretirani ultrazvukom u trajanju od 30 min u ultrazvučnom reaktoru VC 750 Ultrasonic Procesor (Sonics and Materials), koji je opremljen sa 13 mm sondom. Maksimalna izlazna snaga iznosila je 750 W pri frekvenciji od 20 kHz i amplitudi od 40%. Posle ultrazvučnog tretmana, uzorci su sušeni na 80 °C tokom 12 h.

BPW/PANI kompozitni materijali su dobijeni mehaničkim mešanjem 25 masenih % čistog BEA zeolita ili BPW kompozita (BPW20, BPW40, BPW50, BPW20U, BPW40, BPA50U, BPW20C, BPW40C ili BPW50C) i 75 masenih % PANI, U daljem tekstu hibridni kompoziti BEA zeolit / HPW / PANI označavani su BPW-PANI, gde je BPW: BPW20, BPW40, BPW50, BPW20U, BPW40, BPA50U, BPW20C, BPW40C ili BPW50C. U **tabeli 3-3**, prikazani su svi sintetisani, karakterisani i analizirani uzorci BPW-PANI kompozita.

Tabela 3-3. Pregled svih sintetisanih i analiziranih uzoraka BPW-PANI kompozita

Zeolit	Kompozit zeolit/HPW¹	Način pripreme²	Kompozit BPW/PANI³	Kompoziti BPW/PANI različitog sastava⁴	
BEA	BPW20	BPW 20	BPW20-PANI		
		BPW 20C	BPW20C-PANI		
		BPW20U	BPW20U-PANI		
	BPW 40	BPW40	BPW40-PANI		
		BPW40C	BPW40C-PANI		
		BPW40U	BPW40U-PANI		
	BPW 50	BPW50	BPW50-PANI		
		BPW50C	BPW50C-PANI		
		BPW50U	BPW50U-PANI		BPW50U-PANI(25%)
					BPW50U-PANI(50%)
		BPW50U-PANI(75%)			

¹ HPW – heteropoli kiselina: heksahidrat 12-volframfosforne kiseline

² Način pripreme: C – kalcinirani uzorci, U – Uzorci tretirani ultrazvukom nakon sinteze

³ Sastav BPW/PANI hibridnih kompozita: 25 masenih % BPW kompozita i 75 masenih % PANI

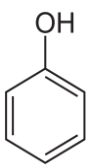
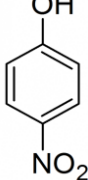
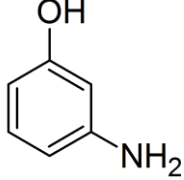
⁴ Kompoziti sa različitim odnosima BPW50U i PANI, odnosno sa 25, 50 i 75 masenih % BPW50U

Da bi se ispitaio uticaj sastava hibridnih kompozitnih materijala BPW-PANI na njihov elektrohemijski odziv u rastvorima fenola, pripremljeni su kompoziti sa

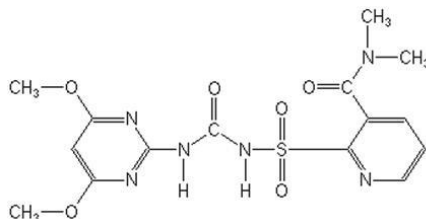
različitim odnosima BPW50U i PANI, odnosno sa 25, 50 i 75 masenih % BPW50U (tj. 75, 50 i 25 masenih % PANI, respektivno). Ovi kompoziti su označeni kao BPW50U-PANI(25%), BPW50U-PANI(50%) i BPW50U-PANI(75%).

Elektranalitičke osobine sintetisanih kompozitnih materijala ispitane su cikličnom voltametrijom u neutralnim, alkalnim i kiselim vodenim rastvorima, u opsegu potencijala od 0 do 1,5 V, gde se javljaju karakteristični oksido-redukциони maksimumi struje testiranih jedinjenja: fenol (PH, Aldrich), p-nitrofenol (p-NP, Aldrich) i 5-aminofenol (5-AP, Aldrich), čije fizičko-hemijske osobine su prikazane u **tabeli 3-4**. Za podešavanje pH vodenih rastvora korišćeni su sledeći rastvori: 0,1 M H₂SO₄ (96%, ACROS Organics™), pH 7 fosfatni pufer i 0,1 M NaOH (> 98%, Centrohem).

Tabela 3-4. Fizičko-hemijske osobine korišćenih fenolnih jedinjenja u cikličnoj voltametriji [159]

Molekul			
IUPAC naziv	Fenol	p-nitrofenol ili 4-nitrofenol	3-aminofenol ili 5-aminofenol
Hemijska Formula	C ₆ H ₆ O ili C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ NO ₃	C ₆ H ₇ NO
Simbol	PH	p-NP	AP
Potencijal karakterističnog pika oksidacije (V)	0,51 i 1,14	0,41 i 1,27	0,64
Molarna masa (g/mol)	94,113	139,11	109,13
pKa	9,95	7,15	4,37
Kinetički dijametar (Å)	6,7	8,1	7,5

Energetska heterogenost sintetisanih BPW kompozita je ispitivana adsorpcijom nikosulfurona (C₁₅H₁₈N₆O₆S, Sekundarni standard nikosulfurona je dobijen od Galenike a.d., Srbija, molarna masa 410,41 g/mol), koji se zbog svog kinetičkog dijametra sigurno adsorbuje samo na površini BPW kompozita.



Slika 3-1. Strukturna formula nikosulfurona

3.2. Metode karakterizacije sintetisanih materijala

Difrakcija X-zraka na prahu uzoraka BEA zeolita i njihovih kompozita snimljena je na Philips PW-1710 automatskom difraktometru. Instrument je opremljen Cu anodom, zakrivljenim monohromatorom i Xe proporcionalnim brojačem. Difraktogrami su snimani u 2θ opsegu od $5 - 40^\circ$, sa korakom od $0,02$ i brzinom snimanja od $1s$ po koraku za sve uzorke. Difraktogrami uzoraka FAU zeolita i njihovih kompozita sa PANI snimljeni su na Bruker D5005 (Siemens) difraktometru sa Ni filterom, i sa $CuK\alpha$ zračenjem u 2θ opsegu od $1 - 50^\circ$.

FTIC spektri uzoraka BEA zeolita i njihovih kompozita, dispergovanih u KBr i kompresovanih u pastile, snimljeni su u opsegu od $1600 - 400\text{ cm}^{-1}$ sa 64 snimaka po spektru i rezolucijom od 2 cm^{-1} , upotrebom Nicolet 6700 FT-IR spektrometra (Thermo Scientific). Dekonvolucija traka u opsegu od $1000 - 860\text{ cm}^{-1}$ izvršena je upotrebom PeakFit 4.12 softvera. Dekonvolucija je izvršena profilima *Gaussian* traka za koeficijent korelacije veći od $0,998$ po svakom profilu. Za snimanje FTIC spektara, praškasti uzorci FAU zeolita i njihovih kompozita su dispergovani u KBr i kompresovani u tablete, spektri su snimani u opsegu $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ sa 64 snimaka po spektru i rezolucijom od 2 cm^{-1} , primenom Avatar 370FT-IR spektrometra (Thermo Nicolet).

Ramanski spektri su snimljeni na DXR Raman spektrometru (Thermo Scientific) koji je opremljen sa Olympus optical mikroskopom i CCD detektorom, uz ekscitaciju diodnim laserom talasne dužine 532 nm . Ramanski spektri suspenzija snimljeni su sa vremenom ekspozicije od 10 s , pri 10 ekspozicija za uzorke malih zapremina ($5\text{ }\mu\text{L}$) na nosaču od zlata. Praškasti uzorci su postavljeni na X-Y automatizovan nosač uzorka. Laserski snop je fokusiran na uzorak objektivom uvećanja $10\times$. Rasejan snop zračenja je analiziran spektrografom sa rešetkama od 900 ureza po milimetru i prorezom od 50 mm spektrografska otvora. Snaga lasera bila je 10 mW .

Morfologija zeolita i kompozita je ispitana na JEOL JSM-6610LV (JEOL Ltd) skenirajućem elektronskom mikroskopu. Analiza je izvedena pri naponu ubrzanja od 15 kV , snopom struje od 20 nA i veličinom mernog rastera od 1 mm . Fino sprášeni uzorci naneti su na adhezivnu traku i fiksirani na nosač uzoraka, a potom su jonskim naparavanjem prevučeni zlatom, koristeći Leica EM SCD005 Sputter Coater (Leica Microsystems). Morfologija karbonizovanog polianilina je ispitana HITACHI H-8100 transmisionim elektronskim mikroskopom.

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota na BPW kompozitima su snimane na 77 K na instrumentu Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan). Pre adsorpcije, uzorci su degazirani na vakumu, na sobnoj temperaturi u periodu od 2 h. Serije kompozita BPW i BPWu su dodatno degazirane na 323 K tokom 24 h, dok su čist BEA zeolit i serija BPWc kompozita degazirani na temperaturi od 453 K tokom 24 h. Rezultujuće izoterme su analizirane u programu ADP Version 5.13 Thermo Electron. Ukupna zapremina pora (V_{tot}) je određena korišćenjem *Gurevitsch*-ovog pravila [160] na relativnom pritisku od $p/p_0 = 0,98$ (p i p_0 su ravnotežni i saturacioni pritisci azota na temperaturi adsorpcije, redom). Specifična površina (S_{BET}) uzoraka određena je prema *Brunauer, Emmet i Teller* (BET) metodi iz linearnog dela adsorpcione izoterme za azot u regionu relativnog pritiska određenom prema *Thommes*-u i saradnicima [161]. *Dubinín–Radushkevich* (DR) [162] i *Horvath-Kawazoe* (HK) [163] jednačine su primenjene na adsorpcione izoterme za azot da bi se dobila zapremina mikropora (V_{mik-DR} , odnosno V_{mik-HR}).

Termijske analize, diferencijalna termijska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA), uzoraka BEA zeolita i njegovih kompozita, su urađene na aparatu Netzsch STA 409 EP (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Kako bi se gubici masa mogli kvantitativno uporediti, uzorci su najpre osušeni na 60 °C tokom 2 h, a zatim držani u eksikatoru 24 h pri vlažnosti vazduha od 23 % i nakon toga termijski tretirani u temperaturskom opsegu od 25 do 1.000 °C pri brzini zagrevanja od 10 °C min^{-1} . Analize su rađene u atmosferi vazduha i masama uzoraka od po 100 mg.

Električna provodljivost BEA zeolita i njegovih kompozita je merena pomoću mosta Wayne Kerr Universal Bridge B224 (Wayne Kerr Laboratories Ltd.), pri fiksnoj frekvenciji od 1 kHz. Za merenje provodljivost su uzorci, prethodno osušeni na vakuumu na 60 °C, presovani u tablete prečnika 10 mm pod pritiskom od 125 kPa na hidrauličnoj presi. Postolje kalupa za merenje električne provodljivosti je napravljeno od čelika, sa unutrašnjim slojem od čvrste plastike, kako bi se eliminisao električni kontakt između klipova.

Katalitička aktivnost kalciniranih uzoraka kompozita (BPW20C, BPW40C i BPW50C) i uzoraka tretiranih u ultrazvučnom polju (BPW20U, BPW40U i BPW 50U) je ispitivana u gasnoj fazi, u reakciji dehidracije etanola na atmosferskom pritisku i upoređene su sa vrednostima dobijenim za čist BEA zeolit. Uzorci koji su bili podvrgnuti samo sušenju nisu ispitivani, jer se katalitička test reakcija izvodi na

temperaturi od 300 °C. Korišćen je diferencijalni reaktor od nerđajućeg čelika koji je postavljen u valjkastu peć [164]. Protočni reaktor je smešten unutar peći i 100 mg uzorka katalizatora je korišćeno u katalitičkom testu. Tečni etanol (EtOH) je uveden u sistem za isparavanje (zagrejan na 150 °C) uz korišćenje pumpe pri protoku od 1,2 mL/h gde je mešan sa azotom i vazduhom u odnosu EtOH:N₂:O₂ ¼1:3.5:0.4. Ukupan protok gasne faze je održavan konstantnim u vrednosti 30 mL/min. Katalitički testovi za svaki od uzoraka je urađen na istoj temperaturi u vremenskom intervalu od 700 min. Produkti u reakciji su detektovani korišćenjem Hewlett Packard 5890 gasnog hromatografa sa plamenojonizacionim detektorom i Porapak QS kolonom.

Adsorpcione karakteristike BPW uzoraka je određena metodom tečne hromatografije visokog pritiska (HPLC). Hromatograski sistem *Bischoff* se sastojao od HPLC pumpe model 2250 opremljene sa LC-CaDI 22-14 kontrolom, injektorom i Gastorr TG-14 degazatorom. Sistem i prikupljanje podataka je omogućeno korišćenjem MacDAcq integralnog programa. Stacionarna faza je bila ProntoSil C18 AQ plus (Bischoff), dimenzija 150 × 4,6 mm, i dijametrom čestica 10 µm. Određivanje nikosulfurona je izvedeno na talasnoj dužini od 254 nm na detektoru UV/VIS Lambda 1010. Eluent je bio smeša voda/acetonitril (u zapreminskom odnosu 60:40, pH = 2,5) u izokratskom modu pri brzini protoka od 1,5 mL/min. Svi rastvori i analiti za HPLC merenja su filtrirani kroz 0,45 µm najlonske membranske filtere (Phenex). U svim eksperimentima je korišćena voda iz sistema za prečišćavanje Milli-Q (Millipore).

Ispitivana je adsorpcija nikosulfurona. Standardni rastvor nikosulfurona je pripremljen u vodi u koncentraciji 100 mg/L, i pH vrednost je podešena na 5, dok su radni rastvori napravljeni daljim razblaživanjem. Za određivanje adsorpcionih izotermi korišćene su disperzije u kojima se nalazilo 30 mL rastvora nikosulfurona (koncentracije 10–100 mg/L) i 50 mg BPW kompozita i BEA zeolita koje su uravnotežene u vremenu od 24 h na 23 °C. Nakon postizanja ravnoteže disperzije su centrifugirane na 13400 obrt/min (Minispin, Eppendorf), filtrirane kroz 0,45 µm Phenex najlonske filtere (Phenomenex) i količina pesticida u supernatantu je merena HPLC metodom. Količina adsorbovanog nikosulfurona je izračunata po gramu ispitivanog adsorbenta i predstavljena kao funkcija ravnotežne, preostale koncentracije nikosulfurona u supernatantu.

3.3. Elektroanalitička merenja

Kompoziti su ispitani u obliku tankog filma koji je nanet na elektrodu od staklastog ugljenika (eng. glassy carbon electrode, GCE). Radna elektroda je pripravljena nanošenjem 10 μL odgovarajućeg katalitičkog mastila na GCE i ostavljena da se osuši tokom noći na 100°C. Katalitičko mastilo je pripravljeno ultrazvučnim mešanjem 5 mg kompozita u 100 μL veziva (5 % polivinildien fluorid (Sigma–Aldrich) u N-metil 2-pirolidonu (Sigma–Aldrich)). Ista procedura je ponovljena za pripremu radnih elektroda na bazi čistog zeolita (100%) i čistog karbonizovanog polianina (100%).

Sva elektroanalitička merenja su vršena na Gamry PCI4/300 potenciostratu u staklenoj ćeliji zapremine od 25 cm^3 . Korišćen je troelektrodni sistem gde su platina i zasićena kalomelska (eng. Saturated Calomel Electrode, SCE) elektroda korišćene kao kontra i referentna elektroda, redom. Svi potencijali u ovom radu su dati u odnosu na SCE.

Ciklični voltamogrami (CV) su snimani na sobnoj temperaturi. Kao osnovni elektroliti korišćeni su sledeći rastvori: 0,1 M H_2SO_4 (96%, ACROS Organics™), pH 7 fosfatni pufer i 0,1 M NaOH (> 98%, Centrohem). Testirana jedinjenja fenola uključuju fenol (PH, Aldrich), p-nitrofenol (p–NP, Aldrich) i 5-aminofenol (5–AP, Aldrich).

Kontrolni ciklovoltamogrami su snimljeni u rastvoru 0,1 M H_2SO_4 u intervalu potencijala od 0,0 do 1,4 V brzinom polarizacije od 0,01 V s^{-1} . Nakon toga, ciklovoltamogrami zeolita i kompozitnih materijala su snimljeni u rastvoru 1,0 mM fenola u 0,1 M H_2SO_4 pod istim uslovima. Ista merenja ponovljena su u rastvoru 1,0 mM p-nitrofenola i 5-aminofenola u 0,1 M H_2SO_4 . Ciklovoltamogrami su snimljeni u rastvoru p-nitrofenola u fosfornom puferu na pH 7 i u 0,1 M NaOH u intervalu potencijala od 0,0 do 1,4 V, brzinom polarizacije od 0,01 V s^{-1} . Dodatno, ciklovoltamogrami su snimljeni i u rastvoru 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 u istom intervalu potencijala sa povećanjem brzine polarizacije od 0,01 do 0,50 V s^{-1} .

Granica detekcije fenola i p-nitrofenola kompozitnim materijalima je određena 3 sigma metodom. U tu svrhu, ciklovoltamogrami su snimani u 0,1 M H_2SO_4 uz povećanje koncentracije fenola i p-nitrofenola, tj. dodavanjem po 100 μM fenola, odnosno p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 . Osim toga ispitana su i elektroanalitičke karakteristike kompozita za detekciju fenola u realnim uzorcima. U tu svrhu snimljeni

su ciklovoltamogrami u rastvoru p-nitrofenola u vodi za piće iz beogradskog vodovodnog sistema.

IV Rezultati i diskusija

4.1. Kompoziti FAU zeolita

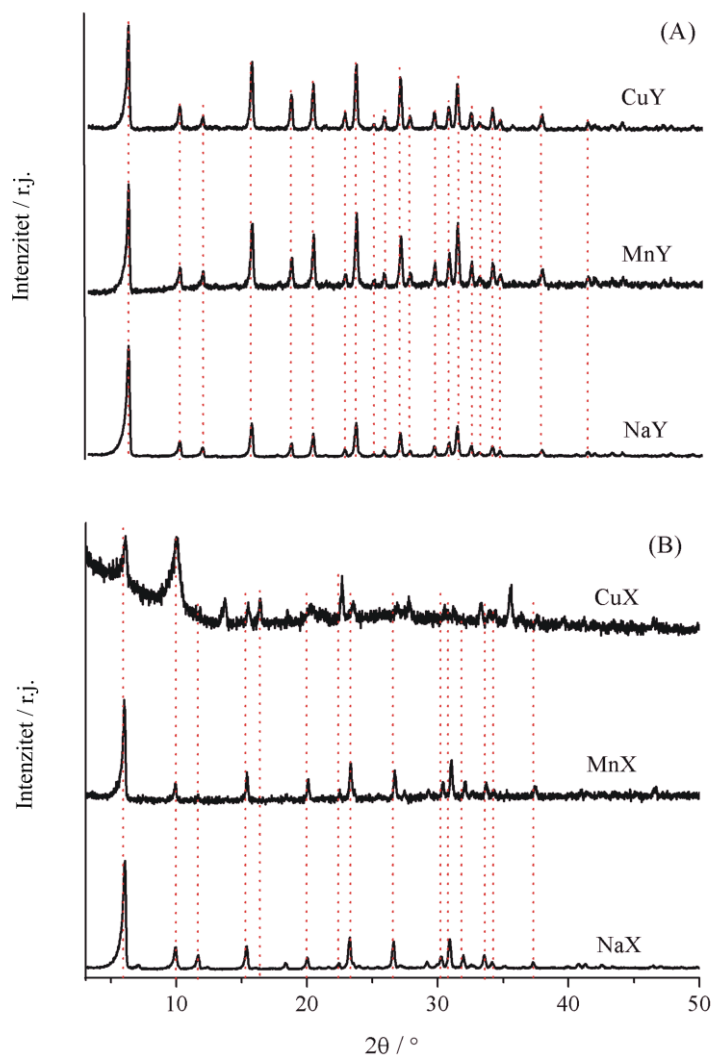
U radu su korišćeni FAU zeoliti različitog odnosa Si/Al: NaX sa odnosom Si/Al = 1,2 i NaY sa odnosom Si/Al = 2,4. U cilju ispitivanja uticaja katjona zeolita na interakciju kompozita sa fenolima, sintetisani su polazni uzorci jonski izmenjenih formi FAI zeolita sa Cu i Mn, kao elemenata koji mogu da imaju različit oksidacioni broj i samim tim mogu da imaju pojačanu osetljivost zu vezivanje fenola i elektrohemijski odziv senzora.

4.1.1. Karakterizacija FAU kompozita

XRPD difraktogrami NaY i NaX zeolita i jono-izmenjenoh formi, prikazane na **slici 4-1**, pokazuju tipičnu FAU strukturu [Structure Comission of the International Zeolite Association, <http://www.iza-structure.org/>]. Naime, primećene su refleksije sa ravni koje odgovaraju *Miller*-ovim indeksima (*hkl*): (111), (220), (311), (331), (440), (620), (533), (622), (642), (731), (733), (660), (555), (664), (931), (844) i (880), koje se dobro slažu sa kristalnom strukturom fožazita. Oštre i intenzivne refleksije sa ravni primećene su i kod NaY i kod NaX, što potvrđuje visoku kristalnost uzoraka. Uočava se da je kod NaY i njegovih jonoizmenjih formi bolje očuvana kristalna struktura zbog većeg Si/Al odnosa.

Nepostojanje značajne promene u položaju refleksija karakterističnih za osnovni NaY u difraktogramima izmenjenih formi Y zeolita katjonima Mn^{2+} i Cu^{2+} dokazuje da se struktura zeolita nije promenila tokom jonske izmene. Relativni intenziteti nekoliko refleksija u difraktogramima uzoraka MnY i CuY pokazuju blago povećanje u odnosu na početni NaY zeolit. Položaji refleksija u difraktogramima MnX i CuX nisu promenjeni u odnosu na originalni NaX zeolit, ali intenziteti pojedinih CuX refleksija jesu smanjeni, što ukazuje na mali gubitak kristalčnosti zeolita usled jonske izmene katjonima Cu^{2+} . Razlog za ovakvo ponašanje najverovatnije je položaj Cu^{2+} katjona u strukturi zeolita, ukazujući na migraciju i preraspodelu Cu^{2+} u katjonskim položajima nakon jonske izmene ili na deformaciju pora i unutar kristalnih šupljina zbog jake interakcije sa atomima kiseonika u kristalnoj rešetci zeolita [3-5]. *Tosheva* i ostali [168] su prikazali rezultate XRPD analize koji pokazuju manji gubitak kristaliniteta zeolita usled dodatka metala (katjona), što je najviše izraženo kod katjonske forme zeolita sa

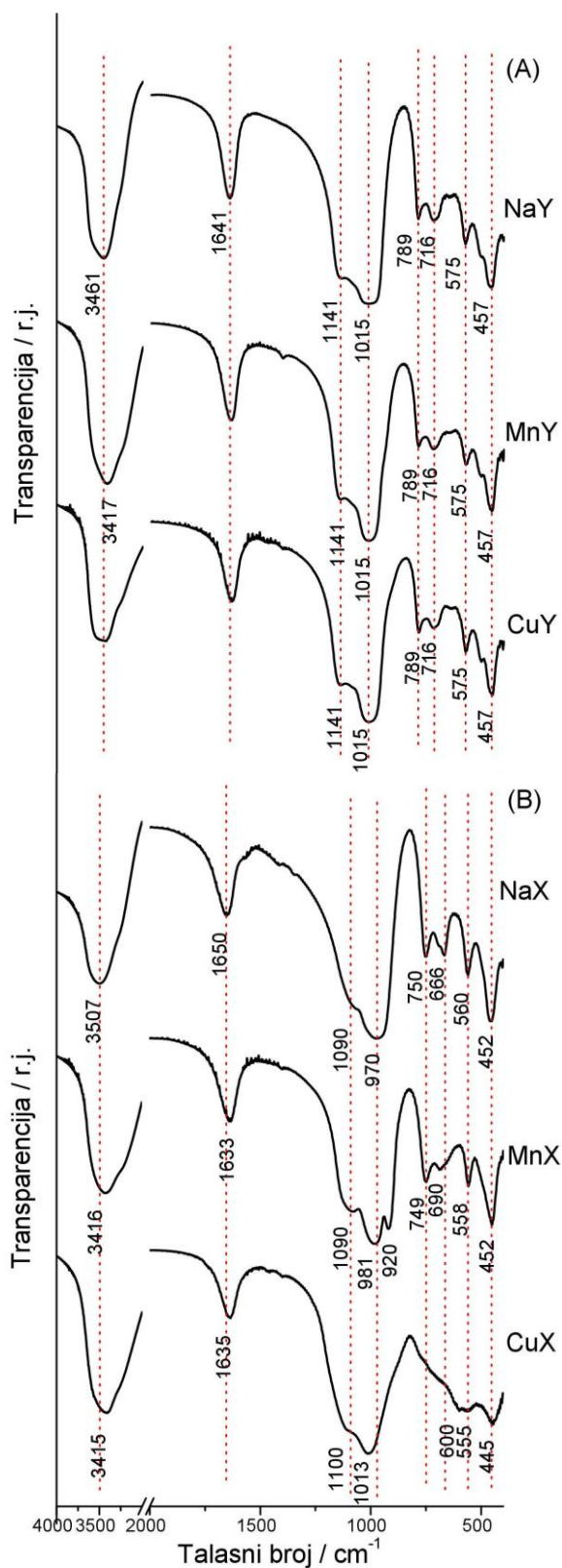
Cu^{2+} jonom. Pikovi u regionu od $10 - 20^\circ 2\theta$ odgovaraju refleksiji sa glavnih ravni FAU strukture (220), (311) i (331). Dobijeni pikovi na difraktogramima analiziranih uzoraka, pokazuju da ne postoji nikakvo narušavanje strukture kristalne rešetke usled porasta Mn^{2+} i Cu^{2+} jona u okviru Y i X zeolita.



Slika 4-1: Difraktogrami (A) NaY, MnY i CuY, i (B) NaX, MnX i CuX zeolita.

FTIC spektri zeolita NaY i NaX i njihovih katjonski izmenjenih formi prikazani su na slici 4-2. Tabela 4-1 sumira spektralne frekvencije iz opsega karakterističnih za određene vrste vibracija [7-10]. Prisustvo dve glavne strukturno osetljive veze na 716 i 575 cm^{-1} u spektru NaY potvrđuje visoku kristalnost zeolita. Pojava ovih traka i u spektru MnY i CuY na istim frekvencijama kao u spektru NaY, bez smanjenja njihovog

intenziteta, potvrđuje očuvanost kristalne strukture u uzorcima nakon ubacivanja Mn^{2+} i Cu^{2+} jona u šupljinu zeolita.



Slika 4-2: FTIC apsorpcioni spektri (A) NaY, MnY i CuY, i (B) NaX, MnX i CuX zeolita.

Prisustvo dve glavne strukturno prepoznatljive trake na 716 i 575 cm^{-1} u spektru NaY potvrđuju njegovu visoku kristaliničnost. Takođe, prisustvo istih traka je uočeno i kod MnY i CuY uzoraka na istoj frekvenciji kao i u spektru NaY, bez smanjenja njihovih intenziteta što ukazuje na očuvanost kristaliniteta nakon jonske izmene Mn^{2+} i Cu^{2+} jona u kristalnu rešetku zeolita. Uočeno je prisustvo i strukturno osetljive Al–O trake u spektru NaY, MnY i CuY uzraka na istoj frekvenciji (789 cm^{-1}) i nepromenjenog intenziteta. Može se zaključiti da katjonski modifikovane forme Y zeolita, MnY i CuY, imaju istu kristalnu strukturu kao i polazni NaY.

Tabela 4-1. Asignacija FTIC pikova za NaY, MnY i CuY uzorke.

Zeolit	–OH istežuća / cm^{-1}	–OH savijajuća / cm^{-1}	Simetrično istežuća Si–O–Si / cm^{-1}	Asimetrično T–O istežuća traka (T = Si, Al) / cm^{-1}	Simetrična Al–O istežuća traka / cm^{-1}	Simetrično istežući dupli prsten / cm^{-1}	D6R istežuća jedinica / cm^{-1}	T–O savijajuća vibracija / cm^{-1}
NaY	3461	1641	1141	1105	789	716	575	457
MnY	3417	1641	1141	1105	789	716	575	457
CuY	3417	1642	1141	1105	789	716	575	457

Glavne strukturno prepoznatljive trake potiču od simetrično istežućeg duplog prstena (666 cm^{-1}) i od 6-člane istežuće jedinice (560 cm^{-1}) koje su uočene na spektru NaX uzorka i potvrđuju njegovu visoku kristaliničnost. Jedna od dve glavne strukturno prepoznatljive trake (558 cm^{-1}) u spektru MnX ima gotovo nepromenjenu frekvenciju i intenzitet kao i u spektru NaX, dok se druga traka pomera ka većim frekvencijama (690 cm^{-1}) pri čemu se njen intenzitet smanjuje. Obe glavne, strukturno osetljive, trake su se javile i kod CuX spektra ali je njihov intenzitet veoma slab. Jedna od tih traka u spektru CuX (traka simetrično istežućeg duplog prstena) je pomerena do 600 cm^{-1} . Strukturno osteljiva traka okvirnih vibracija (simetrično istežuća Al–O traka), se javlja u NaX i MnX spektru na istim frekvencijama i intenzitetima, ali ova traka nedostaje u CuX spektru. Pojavljivanje svih strukturno osetljivih traka u spektru MnX sa smanjenim intenzitetom jedino trake na 660 cm^{-1} potvrđuje njegovu dobru kristaliničnost. Infracrveni spektar od CuX pokazuje da je njegova kristaliničnost nešto manja u poređenju sa NaX ali i dalje sa očuvanom fožazitnom kristalnom strukturom. Uticaj katjona na oblik vibracione trake je evidentan, naročito u slučaju CuX zeolta. Oblik

vibracione trake, naročito trake blizu 750 cm^{-1} , je osjetljiv na vrstu katjona i naelektrisanje. Ovi rezultati su u skladu sa literaturnim podacima. Takođe, Abu-Zied [166] je pokazao da FTIC spektar zeolita koji sadrži Cu pokazuje konstantno smanjenje intenziteta dve strukturno prepoznatljive trake sa povećanjem koncentracije Cu u kristalnoj rešetki zeolita, što ukazuje na oštećenje kristalne strukture.

Tabela 4-2. Asignacija FTIC pikova za NaX, MnX i CuX uzorke.

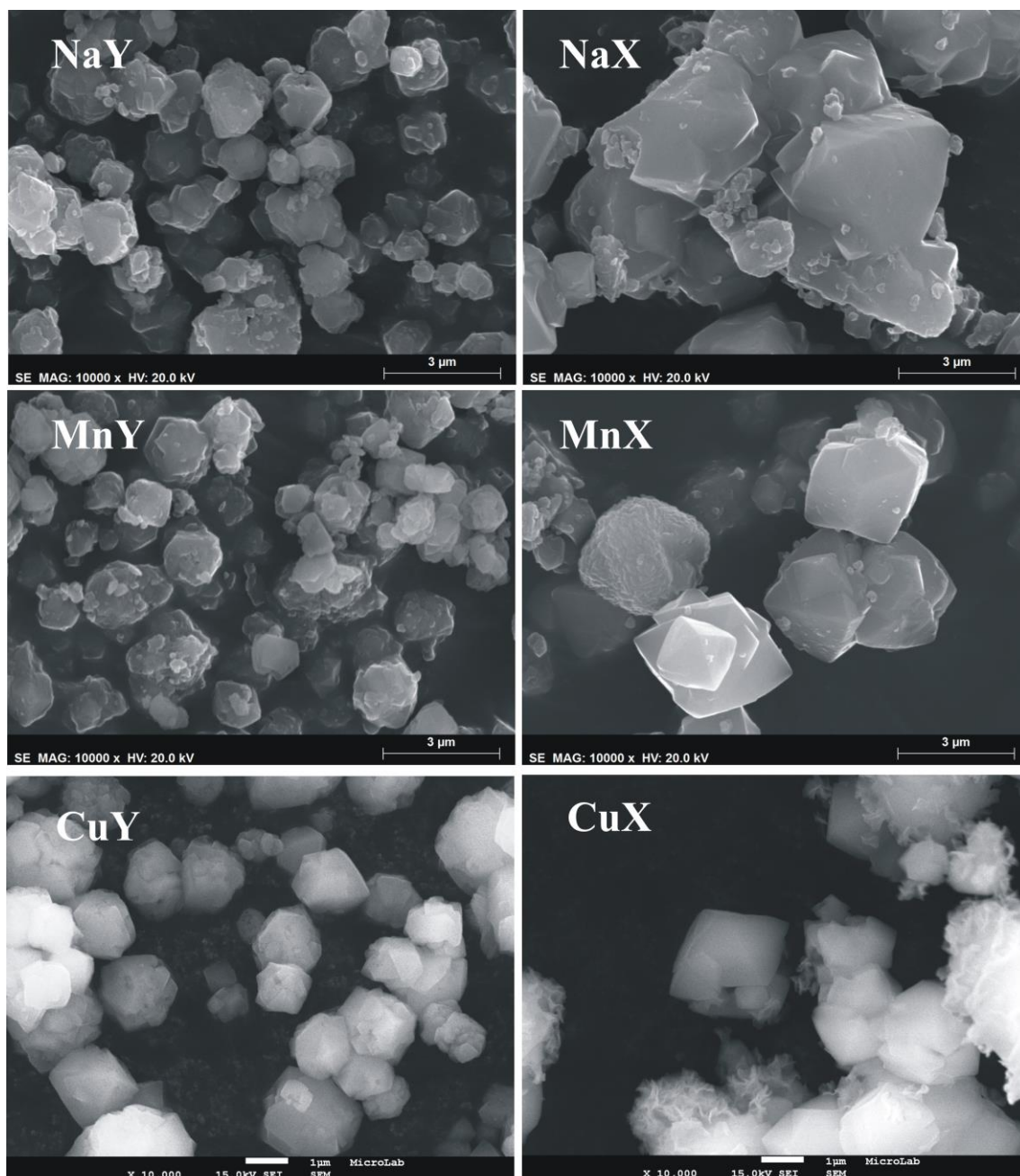
Zeolit	-OH istežuća / cm^{-1}	-OH savijajuća / cm^{-1}	Simetrično istežuća Si-O-Si / cm^{-1}	Asimetrično T-O istežuća traka (T = Si, Al) / cm^{-1}	Simetrična Al-O istežuća traka / cm^{-1}	Simetrično istežući dupli prsten / cm^{-1}	D6R istežuća jedinica / cm^{-1}	T-O savijajuća vibracija / cm^{-1}
NaX	3507	1650	1090	970	750	666	560	452
MnX	3416	1633	1090	981	749	690	558	452
CuX	3415	1635	1100	1013	–	600	555	445

Navedene jedinične ćelije NaX i NaY sadrže 87 i 56 Na^+ jona. U jonoizmenjivačkom procesu dva jednovalentna Na^+ katjona zamenjena su jednim dvovalentnim katjonom prelaznog metala. Imajući u vidu sličan procenat izmene Na^+ jona (oko 40%) u oba zeolita, gustina katjona i količina pozitivnog naelektrisanja u MnX i CuX je mnogo veća nego u MnY i CuY. Visoka gustina pozitivnog naelektrisanja u strukturi MnX i CuX zeolita utiče na oblik vibracionih traka ovih zeolita i menjaju položaj i intenzitet traka u infracrvenom (IC) spektru.

Prisustvo O-H grupa vezanih za Si pokazuju pikovi koji su se javili na 3461cm^{-1} za NaY i 3507 cm^{-1} za NaX kao i pikovi na 3416 cm^{-1} za CuY, MnY, CuX i MnY zeolite. Pik koji se javio na 1640 cm^{-1} u svakom spektru potiče od savijajuće vibracije H_2O molekula.

Rezultati **skenirajuće elektronska mikroskopije** zeolita FAU i jonoizmenjenih oblika, prikazani na **slici 4-3**, potvrđuju da zamena Na^+ jona sa Mn^{2+} i Cu^{2+} nije uticala na morfološke karakteristike matičnog X i Y zeolita [166]. Čestice NaY i NaX su oblika sfernih aglomerata iskrivljenih oktaedaskih kristalita. Slična morfologija je i objašnjena u literaturi [173]. Međutim, uočava se da zamena Na^+ sa Mn^{2+} i Cu^{2+} u X zeolitu rezultira česticama manje veličine, sa CuX česticama koje formiraju agregate [166]. Čisti zeoliti imaju glatke površine sa manjim kristalima na površini. SEM CuX

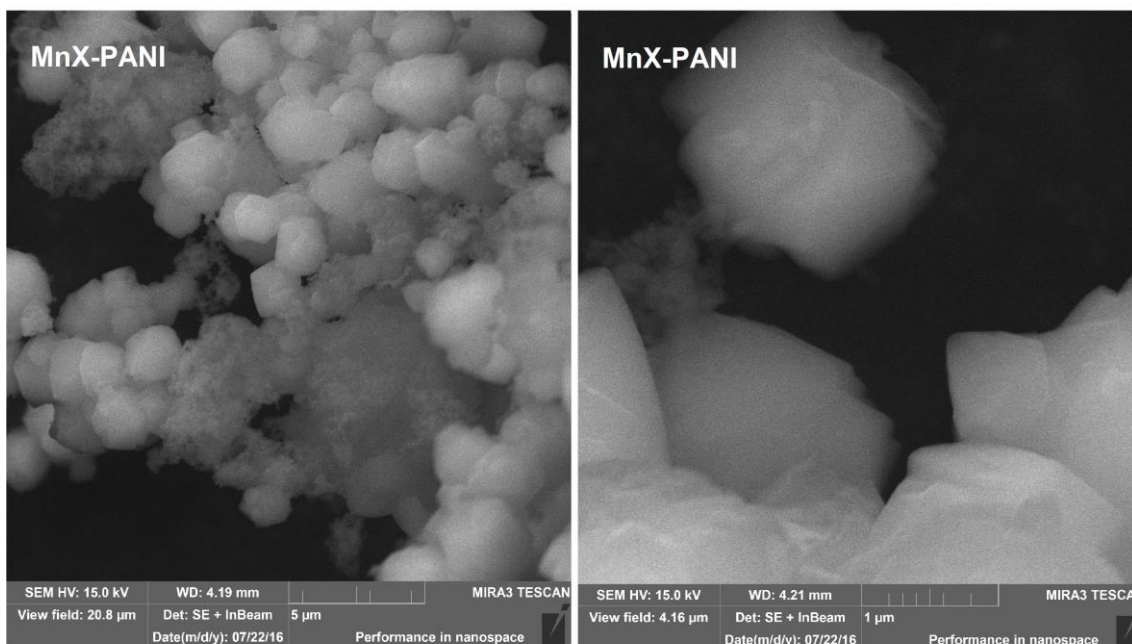
ilustruje dalje promene u morfologiji zbog povećanja procenta Cu^{2+} u mrežu zeolita, što uzrokuje formiranje Cu i Cu vrsta na površini čestica zeolita [30, 31].



Slika 4-3. SEM NaX i NaY zeolita i njihovih izmenjenih formi.

SEM MnX-PANI kompozita su takođe prikazane kao primer na **slici 4-4**, jer se na njima uočavaju dva tipa čestica: velike čestice zeolita i čestice PANI u obliku tuba na površini zeolita [121]. Iz ovoga se može zaključiti da građenjem zeolit-PANI kompozita ne dolazi da narušavanja mreže zeolita, već se PANI vezuje na površini zeolita čineći da

morfolologija kompozita bude hrapavija od morfologije čistog zeolita [153]. Kao što se primećuje PANI čestice su nanometarskih veličina i kao što je detaljnije obrađeno u literaturi u obliku nanotuba [112], dok su zeoliti sitno zrnasti.



Slika 4-4. SEM MnX-PANI kompozita pri rezoluciji (A) 5 µm i (B) 1µm

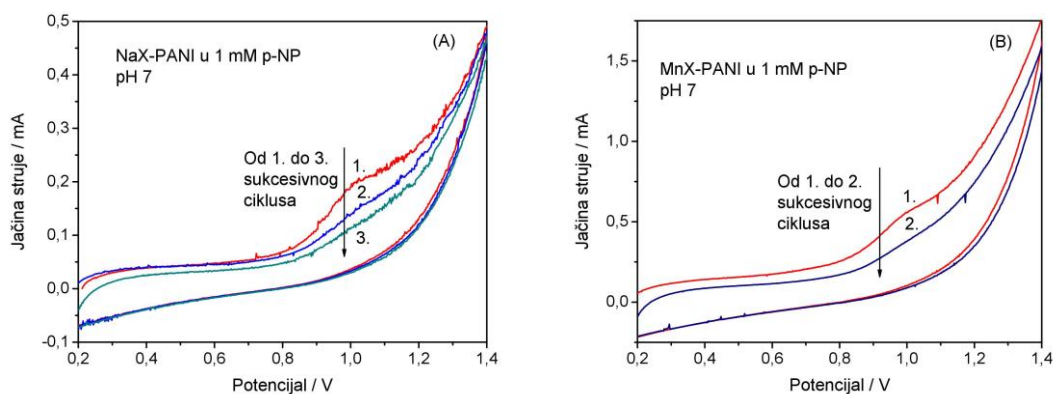
Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije za MnY-PANI kompozit pokazuju slične morfološke karakteristike, pa zbog toga ovde nisu prikazani.

4.1.2. Elektrohemijsko određivanje fenolâ na kompozitima FAU zeolita u vodenim rastvorima

4.1.2.1. Određivanje fenola u neutralnoj i alkalnoj sredini

Elektrohemijska detekcija fenola ispitana je cikličnom voltametrijom na zeolit-PANI kompozitnim elektrodama. Elektrohemijske karakteristike ovih elektroda prilikom elektrohemijske oksidacije p-nitrofenola praćene su u neutralnoj sredini serijom eksperimenata primenom NaX-PANI kompozitne elektrode za detekciju i kvantitativno određivanje p-nitrofenola na pH 7 u fosfatnom puferu. Na cikličnim voltamogramima snimljenim na NaX-PANI elektrodi u pH 7 fosfatnom puferu kao osnovnom elektrolitu nije primećen nijedan pik. Međutim, uočen je oksidacioni pik nakon dodavanja 1 mM rastvora p-nitrofenola na 1,01 V na cikličnim voltamogramima snimljenim pomoću NaX-PANI kompozitne elektrode u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u

pH 7 fosfatnom puferu (**Slika 4-5A**). Sličan pik je primećen i kod MnX-PANI kompozitne elektrode u istom rastvoru (**Slika 4-5B**), ali sa nešto većom jačinom struje pika u odnosu na jačinu struje pika dobijenoj na NaX-PANI elektrodi. Pojava oksidacionog pika p-nitrofenola ukazuje na mogućnost primene NaX-PANI i MnX-PANI elektroda za elektroanalitično određivanje pomenutih jedinjenja u neutralnoj sredini. Međutim, kontinualnim cikliranjem u datom opsegu potencijala uočeno je brzo smanjenje struje oksidacionog pika i brzo smanjenje aktivnosti kompozitne elektrode.

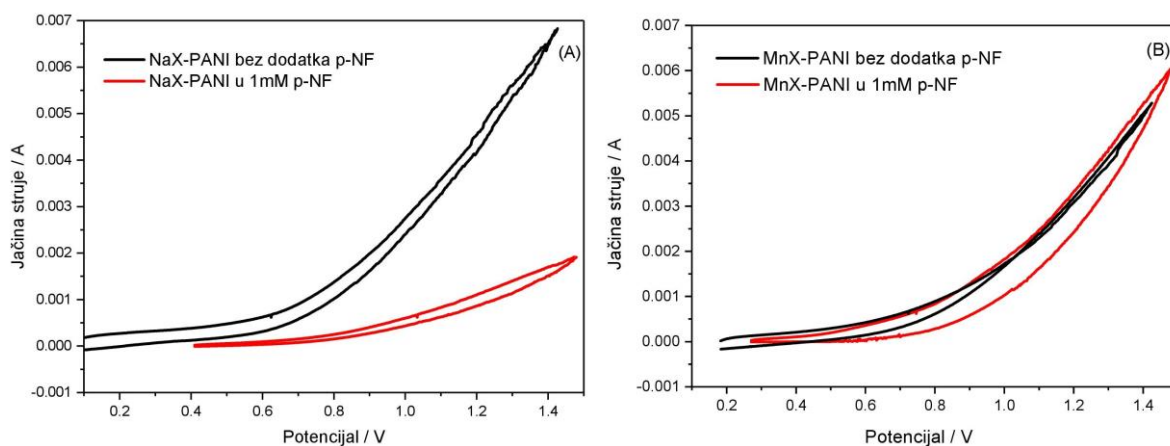


Slika 4-5. Uzastopni ciklični voltamogrami (A) NaX-PANI i (B) MnX-PANI kompozitnih elektroda u 1 mM p-nitrofenolu u fosfatnom puferu (pH = 7)

Ostali sintetisani kompozitni materijali NaY-PANI, MnY-PANI, CuX-PANI i CuY-PANI u neutralnoj sredini i u posmatranom opsegu potencijala, pri koncentraciji od 1 mM p-nitrofenola nisu pokazali karakteristične pikove.

Potom je ispitana i moguća primena zeolit-PANI kompozitnih elektroda za određivanje p-nitrofenola u baznoj sredini. Na cikličnim voltamogramima NaX-PANI kompozitne elektrode u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M NaOH (pH = 13) se može primetiti povećanje struje u poređenju sa strujom dobijenom u 0,1 M NaOH kao osnovnom elektrolitu, ali bez jasno definisanog pika. Slično, na cikličnim voltamogramima na MnX-PANI kompozitnoj elektrodi u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M NaOH rastvoru nisu primećeni pikovi, **slika 4-6**. Pikovi nisu uočeni ni na cikličnim voltamogramima na ostalim kompozitnim elektrodama: NaY-PANI, MnY-PANI, CuX-PANI i CuY-PANI, pa njihove CV krive nisu prikazane. Problemi elektroanalitičke detekcije fenolnih jedinjenja u neutralnoj i baznoj sredini su i ranije uočeni [42, 51]. Prethodna istraživanja uticaja pH rastvora na tok oksidacije p-nitrofenola su pokazala da se u pH intervalu od 2 – 6 primećuje jasno definisan

oksidacioni pik, dok je na $\text{pH} > 10$ pik potpuno nestao [177]. Naime, jačina struje oksidacionog pika raste u pH intervalu od 2 do 3,5 dostiže maksimum na pH 3,5 i potom jačina struje pika počinje da opada u intervalu pH od 3,5 – 10. Osim toga, potencijal pika je pomeren ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem pH rastvora. Ove promene su objašnjene pK_a vrednošću p-nitrofenola od 7,15 što ukazuje na deprotonizovan p-nitrofenol i na formiranje natrijum fenoksida [178].



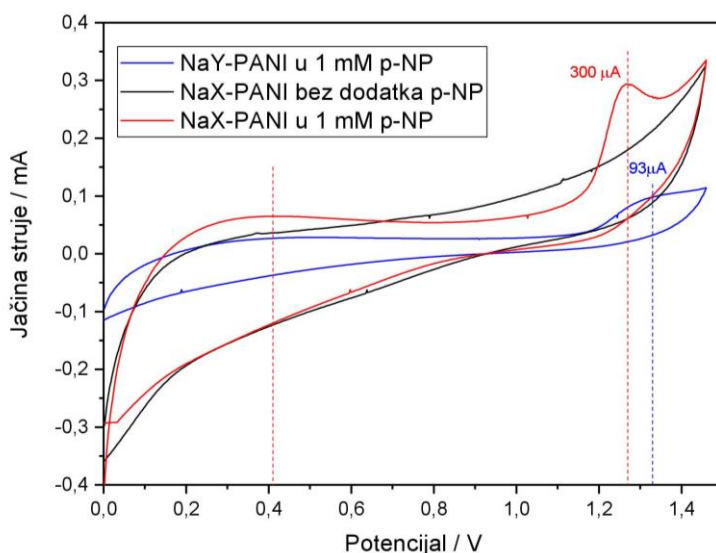
Slika 4-6. Ciklični voltamogrami (A) NaX-PANI i (B) MnX-PANI kompozitnih elektroda u 1 mM p-nitrofenolu u 0,1 M NaOH ($\text{pH} = 13$)

4.1.2.2. Određivanje fenola u kiseljoj sredini

Primenom metode ciklične voltametrije u opsegu potencijala od 0 do 1,5 V pri brzini polarizacije od $0,01 \text{ Vs}^{-1}$ ispitana je mogućnost određivanja p-nitrofenola, fenola i 5-aminofenola u kiseljoj sredini pomoću kompozitnih zeolit-PANI elektroda.

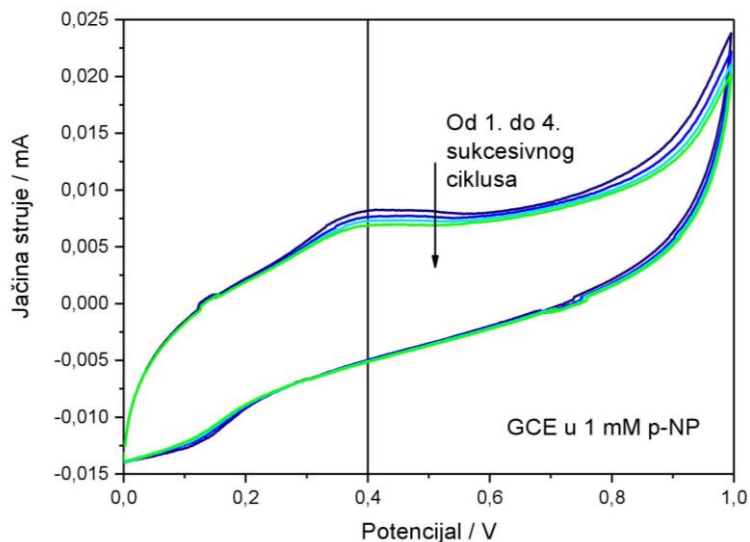
Na cikličnom voltamogramu snimljenom na NaX-PANI kompozitnoj elektrodi u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 uočava se jasan pik na 1,27 V i jedan širi pik na 0,41 V, koji potiču od oksidacije p-nitrofenola, **slika 4-7**. Pik koji potiče od oksidacije p-nitrofenola na NaY-PANI elektrodi se javlja na nešto pozitivnijem potencijalu (1,33 V) sa jačinom struje pika od 0,093 mA, koja je značajno manja od vrednosti jačine struje pika dobijene na NaX-PANI elektrodi (oko 0,3 mA). Pojava karakterističnih i jasno definisanih oksidacionih pikova na 0,41 i 1,27/1,33 V je u saglasnosti sa prethodnim istraživanjem elektrohemijske oksidacije p-nitrofenola [42, 43]. Uočeno je da se formiraju produkti elektrooksidacije p-nitrofenola što rezultuje u pojavi širokog anodnog pika na oko 0,5 V [84]. Takođe, pretpostavlja se da se tokom oksidacije p-nitrofenola formiraju p-nitrofenolni radikali, koji se dalje oksiduju do

nitrofenolnog katjona. Specifične vrste formirane tokom prvog stepena oksidacije (p-nitrofenolni radikali i odgovarajući p-nitrofenolni katjon) su visoko reaktivne i mogu da se hemijski transformišu u fenolne ili hidrohinske intermedijere usled oslobađanja nitro grupe ili usled njene supstitucije hidroksilnom grupom. Formiranje hidrohina, benzohina, 4-nitrokatehol, 1,2,4-trihidroksibenzen i 3,4,5-trihidroksi-nitrobenzen kao glavnih intermedijeri tokom oksidacije p-nitrofenola je potvrđeno HPLC i GC-MS tehnikama [179]. Smatra se da pik koji se pojavljuje u interval potencijala od 0,40 – 0,65 V potiče od oksidacije navedenih vrsta do p-benzohinona i o-benzohinona. Osim toga moguće je da pomenute specifične reaktivne vrste (p-nitrofenolni radikali i odgovarajući p-nitrofenolni katjon) reaguju stvarajući polimerne vrste.



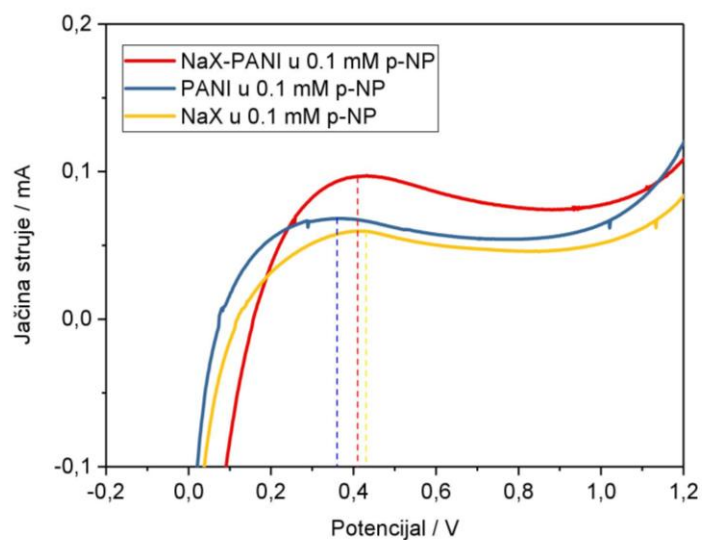
Slika 4-7. Ciklična voltametrija NaX-PANI i NaY-PANI u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄

Nemodifikovana elektroda od staklastog ugljenika (GCE) je korišćena kao podloga kompozita zeolita i karbonizovanog polianilina, te je stoga ispitan i odgovor ove elektrode u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄, **Slika 4-8**. Pomenuta elektroda je dala pik na +0,40 V što odgovara elektrohemijskoj oksidaciji p-nitrofenola. Struja dobijena na GCE elektrodi (8 µA) tokom oksidacije p-nitrofenola je oko 11 puta manja od struje dobijene na NaX-PANI elektrodi, što jasno pokazuje da su kompozitne elektrode NaX-PANI i NAY-PANI pogodniji elektrodni materijali za detekciju fenola od GCE elektrode. NaX-PANI elektroda je pokazala veću struju odziva i bolje definisane pikove, pa je ispitano kako se jačina struje menja sa porastom koncentracije p-nitrofenola u rastvoru.



Slika 4-8. Ciklična voltametrija staklastog ugljenika (GCE) u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄

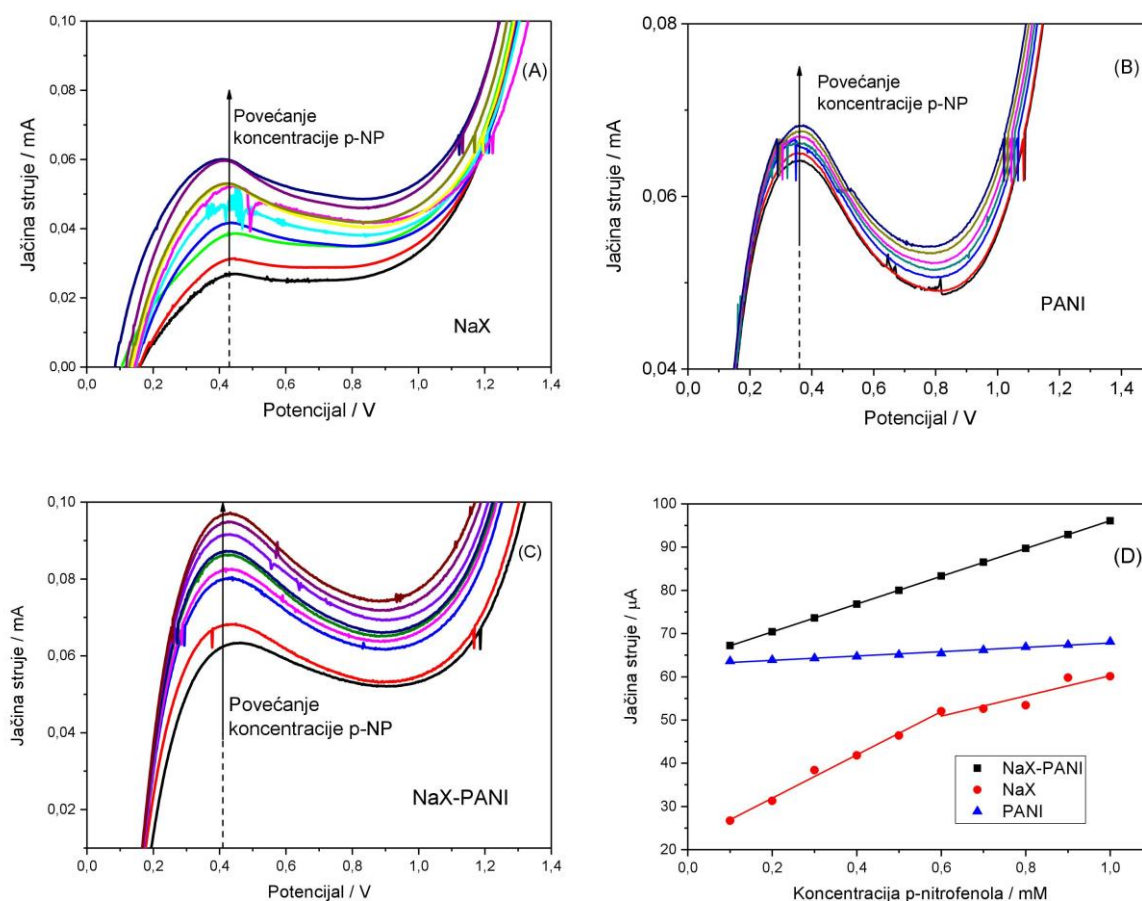
PANI doprinosi poboljšanom odgovoru kompozitnih elektroda na prisustvo fenolnih jedinjenja svojom velikom specifičnom površinom ($317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i, što je važnije, visokom električnom provodljivošću ($0,83 \text{ S cm}^{-1}$) [157]. Takođe, poznato je da nanostrukturni ugljenični materijali povećavaju stabilnost odgovora elektrode na jedinjenja fenola [180]. Ispitan je elektrohemijski odgovor elektrode NaX zeolita i elektrode karbonizovanog polianilina u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄ rastvoru kako bi se video uticaj pojedinačnih komponenti kompozitnih elektroda na njihovo elektrohemijsko ponašanje. I NaX i PANI elektroda su dale kvalitativno sličan odgovor kao i kompozitna NaX-PANI elektroda.



Slika 4-9. Deo cikličnih voltamograma NaX, PANI i NaX-PANI u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄

Elektroda na bazi NaX zeolita je dala pik na 0,43 V koji potiče od oksidacije p-nitrofenola. Potencijal pika je nešto viši od potencijala pika NaX-PANI elektrode, dok je jačina struje pika 56 μA što je slična vrednost jačini struje pika dobijenoj za PANI elektrodu. PANI elektroda je dala oksidacioni pik p-nitrofenola na 0,36 V što je nešto niži potencijal od potencijla pika dobijenog na NaX-PANI kompozitnoj elektrodi. Takođe, jačina struje pika na PANI elektrodi je manja ($\approx 68 \mu\text{A}$) u poređenju sa jačinom struje dobijenom na NaX-PANI kompozitnoj elektrodi.

Povećanje struje pika sa povećanjem koncentracije p-nitrofenola (od 100 μM do 1 mM, pri dodatku od 100 μM) u 0,1 M H_2SO_4 rastvoru prikazano je na **Slici 4-10**.



Slika 4-10. Ciklični voltamogrami NaX (A), PANI (B) i NaX-PANI (C) sa povećanjem koncentracije p-nitrofenola i krivama standardnog dodatka za NaX, PANI i NaX-PANI (D).

Primećeno je linearno povećanje struje pika sa povećanjem koncentracije rastvora p-nitrofenola (do 6 mM) u slučaju NaX elektrode, što je prikazano na **slici 4-10A**.

Ciklični voltamogrami snimljeni na PANI elektrodi pri porastu koncentracije p-nitrofenola (od 100 μM do 1 mM, pri dodatku od 100 μM) u 0,1 M H_2SO_4 rastvoru

prikazano je **slici 4-10B** i pokazuju slabu osetljivost ove elektrode na povećanje koncentracije.

Na **slici 4-10C** su ciklični voltamogrami (pik na 0,41 V) snimljeni na NaX-PANI kompozitnoj elektrodi pri porastu koncentracije p–nitrofenola u rastvoru. Snimljena serija cikličnih voltamograma pri dodavanju određene koncentracije p-nitrofenola (dodaci od po 100 μM) u opsegu od 100 μM do 1 mM, tj. prikazana je zavisnost jačine struje na maksimumu pika u funkciji koncentracije u opsegu od 100 μM do 1 mM.

Može se videti da je za NaX-PANI kompozit postignuta linerna zavisnost u celokupnom opsegu koncentracija p–nitrofenola, što upućuje na moguću primenu ove kompozitne elektrode za kvantitativno određivanje p-nitrofenola u kiseloj sredini.

Izračunata je granica detekcije (GD) p-nitrofenola u kiseloj sredini pomoću NaX, PANI i NaX-PANI elektroda primenom 3σ metode (**jednačina 4.1**):

$$GD = 3\delta/b \quad (4.1)$$

gde je δ standardna devijacija y koordinate u slučaju prave najboljeg odgovora i b nagib najbolje prave. Nađeno je da granica detekcije p-nitrofenola u kiseloj sredini pomoću NaX-PANI iznosi 1,75 μM . Granica detekcije p-nitrofenola u kiseloj sredini upotrebom NaX elektrode iznosi 135 μM . Može se zaključiti da je vrednost granica detekcije određivanja p-nitrofenola u kiseloj sredini dobijena za NaX elektrodu dva reda veličine veća od granice detekcije dobijene za kompozitnu elektrodu. Granica detekcije p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 na PANI elektrodi iznosi 94,5 μM što je značajno lošija granica detekcije u odnosu na vrednosti granice detekcije dobijene na kompozitnoj elektrodi.

Rezultati ciklučne voltametrije prikazani na **slici 4-10D** pokazuju da elektroda od PANI nije senzitivna na promenu koncentracije p–nitrofenola, a da elektroda od zeolita NaX ima linernu zavisnost jačine struje do koncentracije 0,6 mM p–nitrofenola. Kriva standardnog dodatka za elektrodu NaX-PANI ima značajno veći nagib ($k = \Delta i / \Delta c$, gde je i – jačina struje, a c – koncentracija p-nitrofenola) u odnosu na PANI, što je karakteriše kao osetljiviju. Zapaža se da kriva za NaX elektrodu ima veći nagib pri nižim koncentracijama p-nitrofenola od NaX-PANI elektrode, što je verovatno posledica zauzetosti aktivnih centara na površini NaX-PANI kompozita samim PANI-jem. Na koncentraciji 0,6 mM p-nitrofenola u rastvoru nagib prave za elektrodu NaX se menja i pri većim koncentracijama nagib za NaX je manji u odnosu na nagib prave kompozitne

elektrode. Navedeni rezultati jasno ukazuju da se mešanjem NaX i PANI dobijen kompozitni materijal NaX-PANI osobina različitih od komponenti od kojih je napravljen, koji ima bolju granicu detekcije za p-nitrofenol od NaX i PANI, dužim intervalom linearnosti i većom osetljivošću na promene koncentracije.

U **tabeli 4-3** su sumirani rezultati određivanja p-nitrofenola u kiseloj sredini upotrebom elektrode napravljene od kompozita zeolit-PANI, kao i elektroda napravljenih od njegovih individualnih komponenti. Može se primetiti da su struja pika dobijena na kompozitnoj NaX-PANI elektrodi veća u odnosu na struju dobijenu na NaX i PANI elektrodama. Najniža granica detekcije je dobijena na kompozitnoj elektrodi, pri čemu je dobijena vrednost čak za jedan, odnosno dva reda veličine niža od granica detekcije dobijenih na redom napisanih PANI i NaX elektroda.

Tabela 4-3. Granice detekcije sa standardnom devijacijom (SD) određivanja, potencijal pika i jačina struje pika oksidacije p-nitrofenola u kiseloj sredini dobijene upotrebom PANI, NaX i kompozitne NaX-PANI elektrode.

p-nitrofenol	PANI	NaX	NaX-PANI
Granica detekcije / μM	94,5 (SD=4,8%)	135 (SD=6,7%)	1,75 (SD=7,1%)
Potencijal pika / V	+0,36	+0,43	+0,41 +1,27
Struja pika (μA)	68	56	96

Literaturni podaci pokazuju da je elektrooksidacija fenolnih jedinjenja na elektrodama na bazi zeolita kontrolisana adsorpcijom ovih jedinjenja unutar mikropora zeolita velike specifične površine (na primer, $904 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ u slučaju NaY zeolita) [45, 46]. PANI ima jednu veoma bitnu prednost u smislu velike površine. Pomenuti materijal ima uglavnom mikroporoznu strukturu (prečnik pora $< 2 \text{ nm}$), sa velikim brojem mezopora ($2 \text{ nm} < \text{prečnik pora} < 50 \text{ nm}$) [47, 48]. Zapremine njegovih mikropora i mezopora redom iznose $0,185$ i $0,020 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, dok površine njegovih mikropora i mezopora redom iznose 520 i $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [157]. Velika zapremina pora PANI i zeolita omogućavaju ulazak elektrolita u njihove mikropore, pri čemu je i dostupna površina povećana. Velika unutrašnja poroznost zeolita omogućava ulazak elektrolita u mikropore, pri čemu je površina dostupna elektrolitu povećana što dovodi do smanjenja potencijala oksidacije i povećanja brzine oksidacije fenola. Zeoliti koncentrišu fenole unutar svojih pora što povećava količinu raspoloživih fenola tokom reakcije. Takođe, na

osnovu literaturnih podataka je zabeleženo da zeoliti usmeravaju molekule ka svojoj površini zahvaljujući postojanju njihovog električnog polja što je dovelo do povećanja brzine redoks reakcije [184]. Međutim, glavna prednost PANI kao elektrodnog materijala je njegova visoka električna provodljivost ($0,83 \text{ S cm}^{-1}$) [157]. Uočeno je i da nanostrukturni ugljeni materijali povećavaju stabilnost elektrode tokom određivanja fenola [180].

Granica detekcije p-nitrofenola u kiselj sredini upotrebom NaX-PANI kompozitne elektrode je niža u poređenju granica detekcije elektrohemijjskih senzora datih u literaturi, **tabela 4-4**, što znači da bi kompozitne elektrode testirane ovde mogle da budu uspešno primenjivane za određivanje p-nitrofenola. Dalje poboljšanje detekcije p-nitrofenola kompozitnim elektrodama zeolit-PANI je moguće postići upotrebom osetljivijih elektrohemijjskih metoda.

Tabela 4-4. Karakteristike različitih elektrohemijjskih senzora za određivanje p-nitrofenola

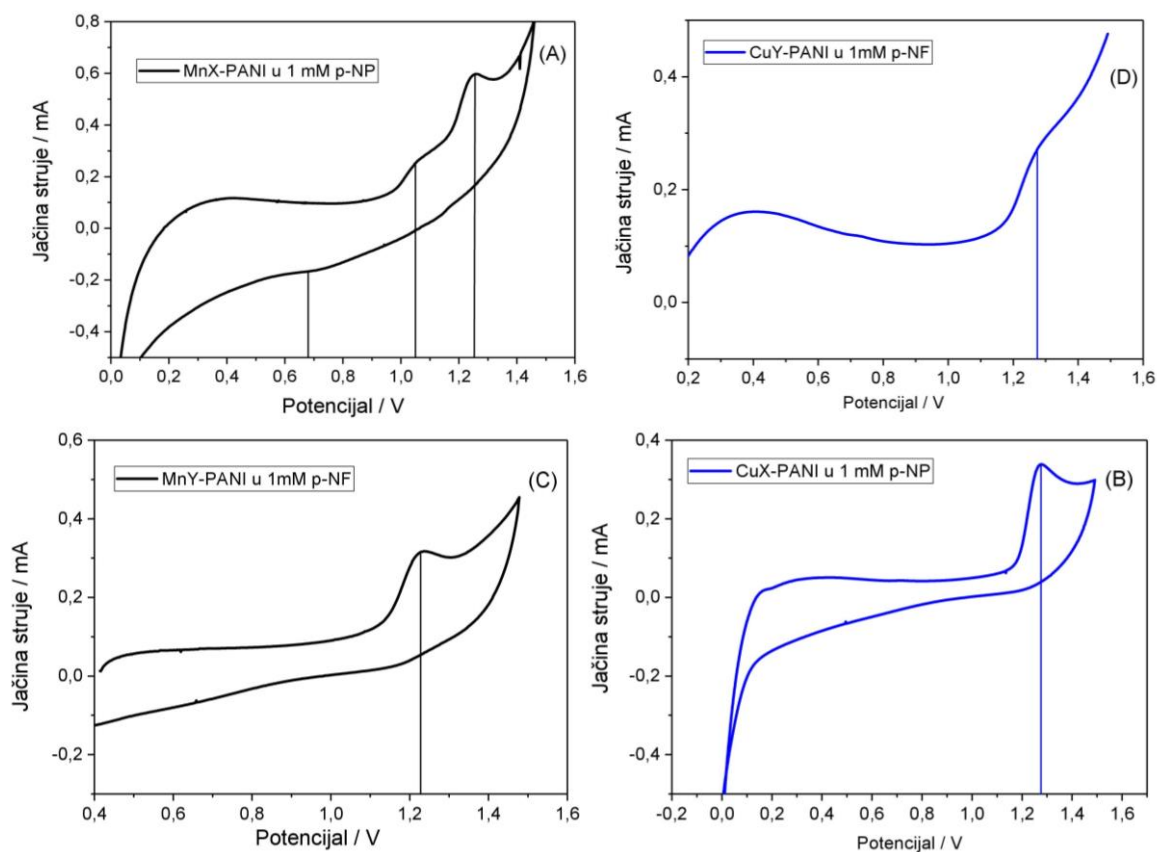
Elektroda	Granica detekcije / μM	pH	Opseg linearnosti / μM	Potencijal pika / V
HMDE [185]	100	7,0	/	0,59
Ag E [185]	10	7,0	/	1,00
BTMA–MD [84]	7	1	10 – 100	1,2
NaX-PANI	1,75	2,0	100-1000	0,41 1,27
Ag SAE [185]	1,02	7,0	/	0,82
TMA–B [186]	1,0	/	/	/

HMDE – viseća živini ukapajuća elektroda (hanging mercury drop electrode), Ag E – srebrna elektrod (silver electrode), BTMA – benziltrimetilamonijum (benzyltrimethylammonium), Ag SAE – srebrna čvrsta amalgamska elektroda (silver solid amalgam electrode), TMA–B – tetrametilamonijum-bentoniz (tetramethylammonium–bentonite).

U literaturi se mogu naći elektrode sa nižim granicama detekcije od navedenih u tabeli, kao na primer: $\text{PbO}_2\text{–CP–E}$ [176], GO film/GCE [187], Ag A–PE, PMB/GCE, PCZ/N–GE/GCE, Moraxella sp modified CPE, Ag–NPs, AuNPs/RGO/GCE, LiTCNE/GCE, RGO–MIP, Fullerene(C60)– β –Cyclodextrin conjugate/GCE [96]. Problem za širu primenih ovih elektroda je uzak opseg lineranosti, mogućnost primene na samo određenim, tačno definisanim, vrednostima pH rastvora i stabilnost. Za razliku od njih NaX-PANI kompozitna elektroda može da se primenjuje u intervalu pH od 2 do

7 u kome oksidacija p-nitrofenola pokazuju pik, jer u pH intervalu od 2 – 6 primećuje se jasno definisan oksidacioni pik oksidacija p-nitrofenola, dok je na $\text{pH} > 10$ pik potpuno nestaje [177]. Takođe, NaX-PANI pokazuje širok opseg linearnosti i veliku stabilnost, do 10 uzastopnih ciklusa, jer se pri određivanju fenola dešava adsorpcija intermedijera oksidacije na površini elektrode što dovodi do pasivizacije elektrode.

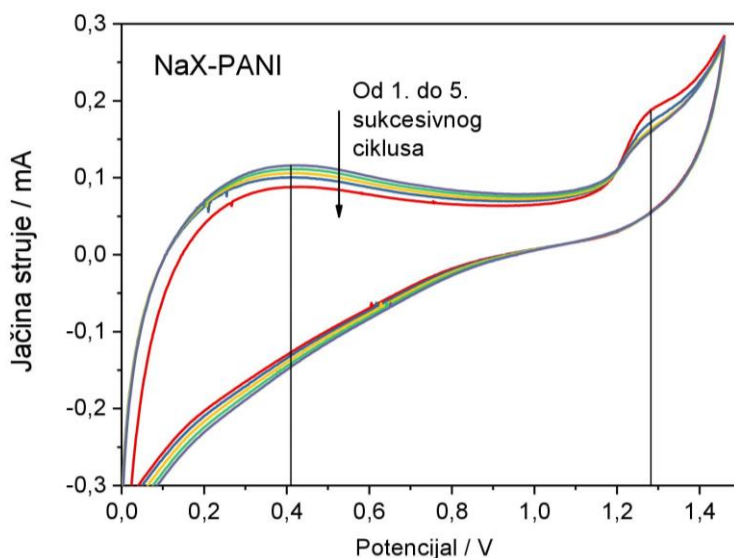
Na cikličnom voltamogramu snimljenom na kompozitnoj MnX-PANI elektrodi u 1 mM p-nitrofenol u 0,1 M H_2SO_4 rastvoru uočena su dva šira anodna pika na 1,05 V i 1,27 V koja potiču od oksidacije p-nitrofenola, kao i mali širi katodni pik na 0,68 V, **Slika 4-11A**. Ovaj katodni pik najverovatnije potiče od jednog od produkata oksidacije p-nitrofenola, najverovatnije hidrohina. Samo jedan anodni pik na 1,23 V je zapažen na cikličnom voltamogramu snimljenom na MnY-PANI elektrodi u 1 mM p-nitrofenolu u 0,1 M H_2SO_4 , **slika 4-11C**, koji je znatno manji od pika dobijenog MnX-PANI elektrodom (jačina struje pika od 0,60 i 0,32 mA za MnX-PANI i MnY-PANI elektrodu, redom).



Slika 4-11. Ciklična voltometrija MnX-PANI (A), CuX-PANI (B), MnY-PANI (C) i CuY-PANI (D) u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 .

Sličan, jasno definisan pik se javlja na 1,27 V na cikličnom voltamogramu snimljenom na CuX-PANI kompozitnoj elektrodi u 1 mM p-nitrofenolu u 0,1 mM H₂SO₄, **slika 4-11B**. Pik koji potiče od oksidacije p-nitrofenola na CuY-PANI elektrodi, **slika 4-11D**, se javlja na istom potencijalu, ali je nešto manjeg intenziteta (jačina struje pika iznosi 0,34 i 0,27 mA za redom navedene CuX-PANI i CuY-PANI kompozitne elektrode). Pojava oksidacionog pika p-nitrofenola ukazuje na to da pomenute elektrode mogu da se koriste za određivanje p-nitrofenola u kiseljoj sredini.

Važno je napomenuti da se tokom određivanja fenola dešava se adsorpcija intermedijera oksidacije na površini elektrode što dovodi do pasivizacije elektrode, te je stoga elektroda od staklastog ugljenika snimana u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄ rastvoru u opsegu potencijala od 0 – 1,0 V tokom 10 ciklusa, **slika 4-12**. Uočeno je drastično smanjenje jačine struje pika posle samo 5 uzastopnih ciklusa usled formiranja spomenutog polimernog pasivnog sloja, nakon čega se jačina struje ustaljuje u narednih 5 ciklusa.

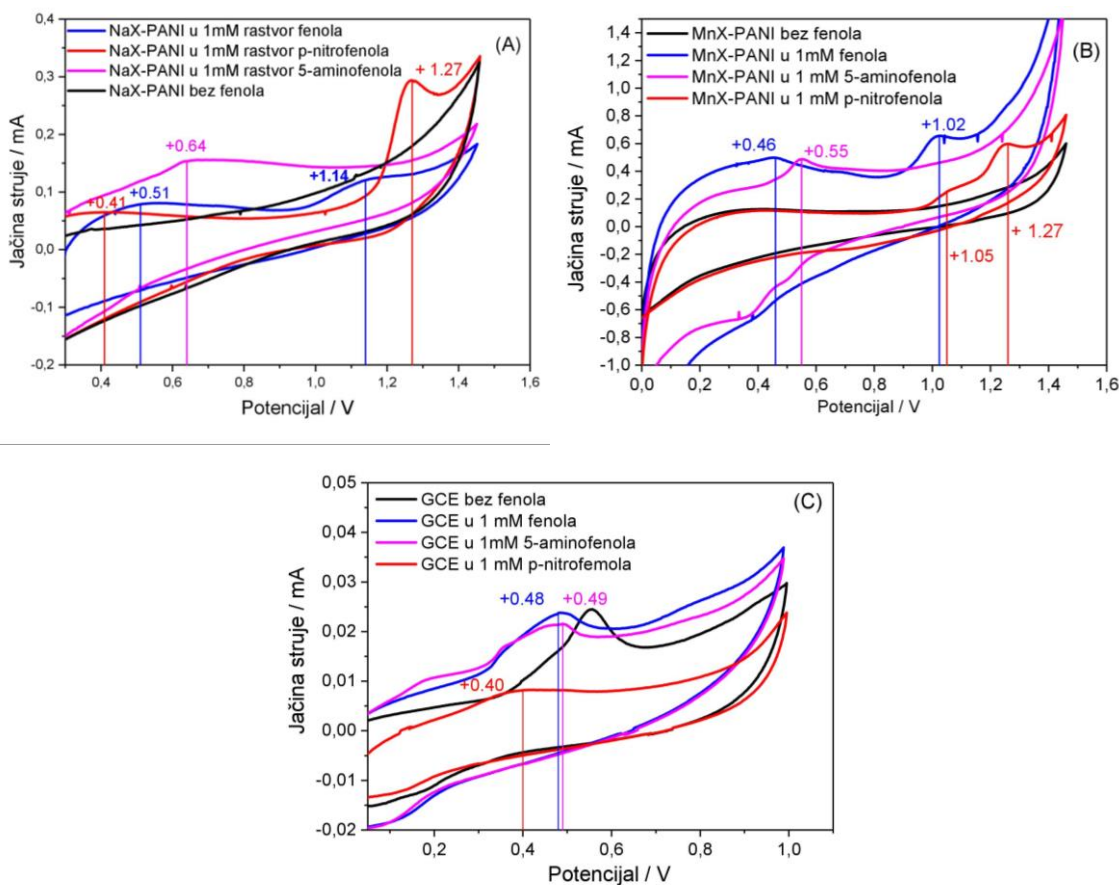


Slika 4-12. Ciklična voltametrija NaX-PANI u 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄ tokom 5 ciklusa

Ispitana stabilnost odgovora kompozitnih elektroda na prisustvo fenolnih jedinjenja. Naime, stabilnost odgovora elektrode generalno predstavlja veliki problem za elektroanalitičko određivanje fenolnih jedinjenja [176]. Uočeno je da analizirane kompozitne elektrode tokom elektrooksidacije p-nitrofenola vremenom bivaju podvrgnute pasivizaciji u ispitivanom opsegu koncentracije p-nitrofenola, što se ogleda u smanjenju struje oksidacionog pika tokom uzastopnog cikliranja (10 uzastopnih

ciklusa). Ipak, strujni odgovor kompozitnih elektroda dostiže neku konstantnu vrednost nakon nekoliko snimanja, koji se i dalje može lako očitati.

Na kraju je ispitano određivanje smeše fenolnih jedinjenja u kiseljoj sredini pomoću zeolit-PANI kompozitnih elektroda. Određivani su 5-aminofenol i fenol, i prikazani zajedno sa rezultatima za p-nitrofenol (**slika 4-13**). Poredeći ciklični voltamogram snimljen na NaX-PANI kompozitnoj elektrodi u 0,1 M H₂SO₄ osnovnom elektrolitu i voltamogram u 1 mM 5-aminofenol u 0,1 M H₂SO₄, uočen je jasno izražen pik na voltamogramu u prisustvu 5-aminofenola na 0,64 V usled oksidacije navedenog jedinjenja na kompozitnoj elektrodi. Ciklični voltamogram MnX-PANI elektrode u 1 mM 5-aminofenol u 0,1 M H₂SO₄ pokazuje pik na nešto manjem potencijalu od 0,55 V usled oksidacije 5-aminofenola na ovoj kompozitnoj elektrodi.

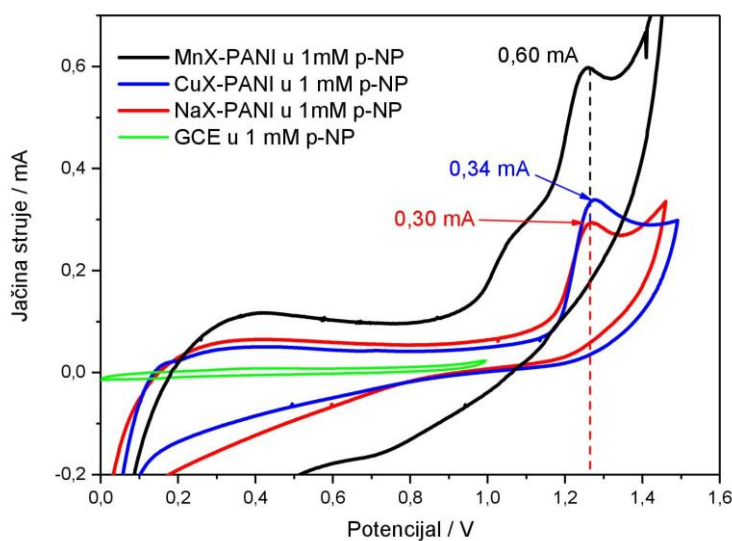


Slika 4-13. Ciklična voltometrija NaX-PANI (A) i MnX-PANI (B) kompozitnih elektroda i GCE elektrode (C), u 1 mM fenolu, 5-aminofenolu i p-nitrofenolu u 0,1 M H₂SO₄

Na voltamogramu NaX-PANI kompozitne elektrode u 1 mM fenola u 0,1 M H₂SO₄, javljaju se dva pika usled elektrooksidacije fenola i to na 0,51 i 1,14 V [46, 53].

Potrebno je napomenuti da tokom oksidacije fenola na nemodifikovanoj elektrodi od staklastog ugljenika u 0,1 M H_2SO_4 , intermedijeri oksidacije fenola daju jedan širi pik na 0,48 V. Kao što je spomenuto, *Safavi* sa saradnicima [87] smatra da se tokom elektrooksidacije fenola u $pH = 2$ rastvoru na potencijalu od 0,6 V formira katehol (o-benzohinon) i hidrohinon (p-benzohinon) što je u saglasnosti sa ovde dobijenim rezultatima. Ciklični voltamogram MnX-PANI elektrode u 1 mM fenolu u 0,1 M H_2SO_4 pokazuje pikove na nešto manjem potencijalima od 0,46 V i 1,02 V usled oksidacije fenola na ovoj kompozitnoj elektrodi. Poređenja radi jačina struje pika od 24 μA je dobijena na elektrodi od staklastog ugljenika u 0,1 mM fenolu u 0,1 M H_2SO_4 , što je četiri puta manja od vrednosti jačine struje pika uočene na voltamogramu kompozitne NaY-PANI elektrode u istom rastvoru.

Bitno je pomenuti da pojava odgovarajućih pikova usled oksidacije p-nitrofenola (0,41 i 1,27 V), 5-aminofenola (0,64 V) i fenola (0,51 i 1,14 V) na različitim potencijalima u 0,1 M H_2SO_4 ukazuje na to da NaX-PANI kompozitna elektroda može da se koristi za istovremeno određivanje fenolnih jedinjenja u kiseljoj sredini. Nasuprot tome, pikovi koji odgovaraju elektrooksidaciji p-nitrofenola (0,40 V), fenola (0,48 V) i 5-aminofenola (0,49 V), **slika 4-13C**, se javljaju na sličnim potencijalima što znači da nemodifikovana elektroda od staklastog ugljenika ne bi mogla da se koristi za istovremeno određivanje fenolnih jedinjenja u rastvoru.



Slika 4-13. Ciklična voltometrija od NaX-PANI, MnX-PANI i CuX-PANI kompozitnih elektroda i GCE elektrode u 1 mM p-nitrofenolu u 0,1 M H_2SO_4

Treba napomenuti i da zbog kinetičkog dijametara fenola (6,6 Å) 5-aminofenola (7,5 Å) i p-nitrofenola (8,1 Å) [189], [190] oni ugrađuju u FAU-PANI kompozite.

Različit odgovor u smislu različitih struja pika uočene kod različitih katjonskih oblika kompozitnih elektroda zeolita su najverovatnije posledica razlike u njihovoj električnoj provodljivosti i u jačini interakcije sa fenolima. Naime, najveću struju oksidacionog pika je dao MnX-PANI kompozit, potom CuX-PANI, dok je najnižu struju pika pokazao NaX-PANI kompozit, **slika 4-14**. Zanimljivo je i to da su dobijene veće struje oksidacionog pika na X zeolitima u poređenju sa Y zeolitima, **slika 4-7**. Obzirom da je mreža ispitivanih zeolita isti, to znači da karakteristike katjona regulišu elektrohemijski odgovor. *Beutel* i *Su* su pokazali da se vodonik iz nedisosovanog molekula fenola vezuje za kiseonika iz strukture zeolita [191]. Ovo vezivanje vodonika se vrši transferom elektrona kroz aromatični prsten. Drugi mogući tip interakcija između aromatičnih prstenova fenola i katjona zeolita je kroz transfer elektrona iz fenolatnih anjona u nepopunjene orbitale metala [56, 57]. Katjoni prelaznih metala Cu^{2+} i Mn^{2+} imaju različitu elektronsku konfiguraciju. Mn poseduje pet nepopunjenih d orbitala u poređenju sa 1 nesparenim elektronom u $4s^1$ orbitali u slučaju Cu. Stoga, interakcija u transferu nalktrisanja je evidentnija u slučaju MnX nego u slučaju CuX. U slučaju Na^+ kao spinski sparenog katjon, vezivanje vodonika je jedini tip interakcije NaX i fenola i njegovih jedinjenja. Bitno je napomenuti da se najveću struju tokom oksidacije p-nitrofenola pokazao MnX-PANI kompozit što je rezultat najjače interakcije između MnX i fenola.

Osim toga, električna provodljivost ispitivanih zeolita se razlikuje obzirom da zavisi od prirode katjona. Električna provodljivost hidratizanih oblika FAU zeolita je povezana sa kretanjem jona unutar superkaveza i sodalitnih kaveza. S druge strane, nije sasvim jasno da li je električna provodljivost zeolita povezana sa kretanjem elektrona ili kretanjem jona. Radijus jona metalnih katjona u ispitivanim zeolitima se povećama u nizu Cu^{2+} (0,73 nm) < Mn^{2+} (0,82 nm) < Na^+ (1,05 nm), što bi značilo da se Cu^{2+} joni mogu lakše kretati kroz kanale zeolita u odnosu na Mn^{2+} jone. Ipak, CuX ima manju električnu provodljivost od MnX što znači da je mehanizam električne provodljivosti u dva zeolita različit. Kao što je rečeno, elektronska konfiguracija Cu^{2+} i Mn^{2+} jona se razlikuje tako da Mn^{2+} joni unutar zeolita mogu lako da popune svoje nepopunjene orbitale elektronima kiseonika iz rešetke zeolita bez kretanja. Ovo predstavlja električnu

provodljivost kroz kanale zeolita. Može se zaključiti da se električna provodljivost CuX zeolita može bolje opisati intrazeolitskim kretanjem jona, dok se u slučaju MnX može opisati i intrazeolitskim kretanjem jona i intrazeolitskim transportom elektrona. Manja električna provodljivost je očekivana u slučaju jednovalentnih Na⁺ jona obzirom na manje naelektrisanje, kao i veći radijus u odnosu na Mn²⁺ i Cu²⁺ jone, te je njihovo kretanje unutar rešetke zeolita teže.

PANI doprinosi poboljšanom odgovoru kompozitnih elektroda na prisustvo fenolnih jedinjenja svojom velikom specifičnom površinom (317 m² g⁻¹) i, što je važnije, visokom električnom provodljivošću ($\kappa = 0,83 \text{ S cm}^{-1}$) [157]. Takođe, poznato je da nanostrukturni ugljenični materijali povećavaju stabilnost odgovora elektrode na jedinjenja fenola [180].

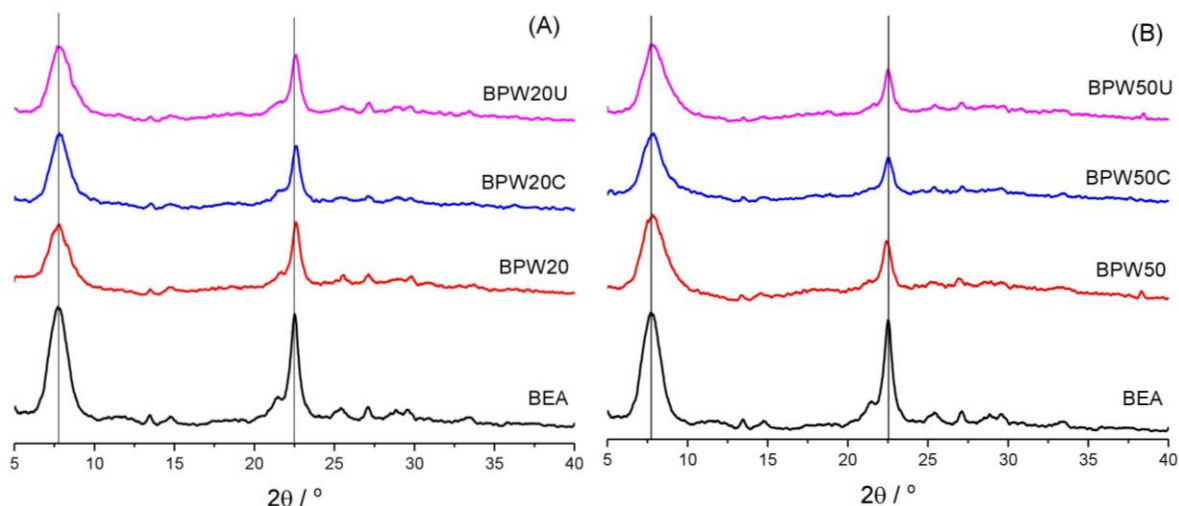
Što se tiče različitog odgovora X i Y zeolita sa istim katjonom, negativno naelektrisanje kristalne rešetke X zeolita je veće od Y zeolita i zastupljenije su vodonične veze između nedisosovanih fenola i kiseonika iz kristalne rešetke X zeolita nego kod Y zeolita. To znači da katjoni mogu lakše da preuzimaju elektrone od kiseonikovih atoma iz kristalne rešetke X zeolita nego iz kristalne rešetke Y zeolita, i to sve usled veće gustine negativnog naelektrisanja povezanog sa AlO₄ tetraedrima u X zeolitu. Dodatno, veći broj dvovalentnih katjona u super kavezima i sodalitnim kavezima, npr. u slučaju MnX (33 Mn²⁺ jona po jediničnoj ćeliji) u odnosu na MnY (21 Mn²⁺ jon po jediničnoj ćeliji) doprinosi većoj električnoj provodljivosti MnX. Stoga, značajno niža struja oksidacionog pika za NaY-PANI, MnY-PANI i CuY-PANI u poređenju sa redom navedenim NaX-PANI, MnX-PANI i CuX-PANI, je očekivana. Pored toga struja pika Y zeolitskih elektroda se smanjuje istim redosledom (MnY-PANI > CuY-PANI > NaY-PANI) kao i u slučaju X zeolitskih elektroda.

4.2. Kompoziti BEA zeolita

Kompoziti na bazi polioksometalata i zeolita mogu biti nagrađeni interakcijom polioksometalata na spoljašnjoj površini zeolita, kakav je primer ZSM-5 zeolita [193] ili do deposicije dolazi i unutar zeolitskih pora kakav je primer Y zeolita [56]. Imajući u vidu da su polioksometalati rastvorna jedinjenja i da su zeoliti tipa FAU (naročito NaX) delimično rastvaraju u kiselinama, od interesa je bilo ispitati mogućnost građenja kompozita sa zeolitom koji je stabilan u kiseljoj sredini i za koji je na osnovu stukturnih karakteristika veličine i otvora pora za očekivati da će se molekuli polioksometalata dominantno vezivati na njegovoj spoljašnjoj površini. Iz tih razloga je izabran zeolit BEA i to njegova vodonična forma HBEA čija je mreža bliska mreži ZSM-5 zeolita. Do sada je bilo svega nekoliko radova koji se tiču modifikacije HBEA zeolita fosfovolframovom kiselinom [56], [66]–[69]. HBEA zeolit (elementarna ćelija $H_7Al_{4,7}Si_{59,3}O_{128}$) je tipična čvrsta *Brønsted*-ova kiselina koja poseduje protone različite kiselosti. Protoni su vezani za premošćene OH grupe ($\equiv Si-OH-Al \equiv$) koje imaju različite strukturne položaje i samim tim imaju različite energije veza. Ovaj zeolit zbog velikog odnosa SiO_2/Al_2O_3 je hidrofoban jer u svojoj strukturi ima ($\equiv Si-O-Si \equiv$) mostove. Osim toga u strukturi ovog zeolita prisutne su terminalne strukturne grupe, koje su takođe tipične za sve vodonične forme zeolita ($\equiv Si-OH$). Trodimenzionalni sistem zeolita BEA se odlikuje porama čije su dimenzije, sa otvorom pora koji čine 12-člani prstenovi sa otvorom čije su dimenzije 0,66 x 0,67 nm. Polioksometalat *Keggin*-ovog tipa 12-volframfosforna kiselina ($H_3PW_{12}O_{40}$, skraćeno: HPW) je izabrana za gradnju kompozita jer spada u grupu najviše istraživanih jedinjenja ovog tipa kao potencijalni katalizator u mnogobrojnim važnim katalitičkim procesima, kao što su oksidaciona hidratacija olefina, alkilacija i acilacija ugljovodonika i katalitičke oksidacije benzotiofena, alkohola i alkena [55]. Molekuli polioksometalata ne mogu ispuniti kanale zeolita i deponuje se na spoljašnjoj površini zeolita [70]. Sintetisani materijali su kompoziti dve čvrste kiseline koje su samim tim protonski provodnici inkorporirani u matricu polililanilina (PANI) koja je tipični elektronski provodnik sa visokom električnom provodljivošću ($\kappa = 0,83 \text{ S cm}^{-1}$) [121], [157].

4.2.1. Karakterizacija BEA kompozita

Uticaj HPW na strukturu BEA zeolita ispitivana je **difrakcijom X-zračenja na praškastim uzorcima**. Difraktogrami odabranih uzoraka BPW20 i BPW50 (sušeni, kalcinirani, tretirani ultrazvukom), zajedno sa difraktogramom zeolita BEA su prikazani na **slici 4-15**. Promene difrakcionih refleksija kompozita u odnosu na BEA zeoliti su primetne na najintenzivnijim refleksijama ($2\theta = 7,68^\circ$ i $22,54^\circ$). Za najintenzivnije refleksije, karakteristične za BEA zeolit ($2\theta = 7,68^\circ$ i $22,54^\circ$), uočljivo je smanjenje intenziteta i relativno slabo širenje u svim difraktogramima ispitivanih kompozitnih materijala. U slučaju HPW/BEA kompozitna sa odnosom 20% i 50 %, poluširina na poluvisini se menja od $0,66^\circ$ kod BEA do $0,71^\circ$ kod BPW20U i $0,79^\circ$ kod BPW50U za refleksiju na $7,68^\circ$, odnosno od $0,29^\circ$ kod BEA do $0,30^\circ$ kod BPW20U i $0,34^\circ$ kod BPW50U za refleksiju na $22,54^\circ$. Uzorci koji su posle sinteze bili tretirani u ultrazvučnom polju pokazuju najviše izražen efekat širenja refleksija. Ovaj se rezultat može pripisati izvesnoj neuređenosti kristalne strukture zeolita koju HPW molekuli izazivaju, dok se ultrazvučnim tretmanom razbijaju aglomerisane čestice i omogućava ravnomernija raspodela sitnijih čestica HPW na površini zeolita. Karakteristične refleksije za HPW se ne mogu uočiti na prikazanim difraktogramima, tako da se može pretpostaviti da su HPW molekuli homogeno raspoređeni na površini zeolita [14, 15].



Slika 4-15. Difraktogrami uzoraka BPW20 i BPW50 koji su sušeni na 80°C , kalcinirani na 300°C (oznaka C) i tretirani u ultrazvučnom polju (oznaka U), zajedno sa difraktogram čistog BEA zeolita.

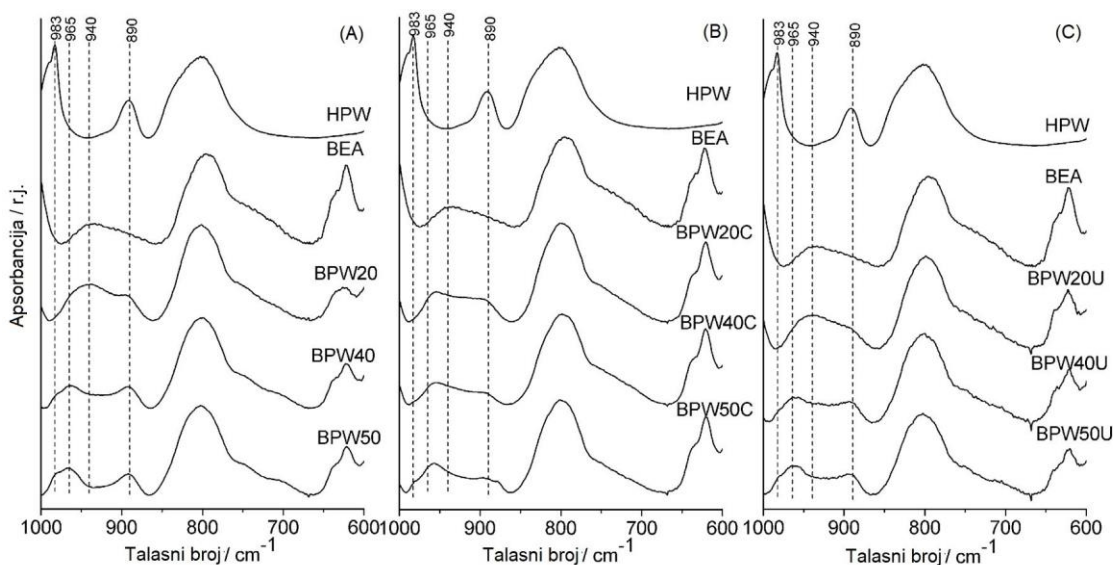
Malo, ali primetno, širenje dve najjače refleksione linije ($2\theta = 7,68^\circ$ i $22,54^\circ$) kod BEA zeolita, može biti primećeno u spektrima kompozita. Ovo ukazuje da HPW molekuli dovode do poremećaja kristalne rešetke BEA zeolita.

FTIC spektri sintetisanih kompozita u oblasti $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ su dati na **slici 4-16** zajedno sa spektrima HPW i BEA zeolita. Asignacija traka je u skladu sa literaturnim podacima [63].

HPW pokazuje tri intenzivne vibracije na 983 cm^{-1} (sa ramenom na 991 cm^{-1}), 890 cm^{-1} i jedna veoma široka i intenzivna traka na oko 800 cm^{-1} . Ove tri trake se povezuju sa istežućim vibracijama veza W-O_d , $\text{W-O}_b\text{-W}$ i $\text{W-O}_c\text{-W}$, gde je W heteroatom, O_b je zajednički kiseonik u rogljevima WO_6 oktaedara, O_c je zajednički kiseonik na ivicama WO_6 oktaedara i O_d je terminalni kiseonik.

U posmatranoj oblasti **BEA zeolit ima jednu** slabu, veoma široku, asimetričnu, traku na 940 cm^{-1} (asimetrično-istežuće vibracije u tetraedrima), traku na oko 800 cm^{-1} (Si-O simetrično-istežuća vibracija) i traku na 622 cm^{-1} sa ramenom na 637 cm^{-1} (spoljašnje vibracije dvostrukog prstena) [169].

Vibaciona traka na 800 cm^{-1} se može videti u svim spektrima **sintetisanih kompozita**. Širina trake raste sa povećanjem sadržaja HPW u uzorcima, što je posledica superpozicije vibracionih traka zeolita i traka vibracija koje se pripisuju HPW. Dve druge trake koje se odnose na vibracije *Keggin*-ovog anjona (W-O_d i $\text{W-O}_b\text{-W}$) mogu se uočiti u FTIC spektrima kompozitnih materijala uz manje uočljive razlike. Vibraciona traka koja se pripisuje istežućim vibracijama P-O veze u HPW, na 1080 cm^{-1} prekrivena je sa širokom trakom BEA zeolita na oko 1100 cm^{-1} za sve uzorke.



Slika 4-16. FTIC spektri HPW, BEA zeolita i kompozita koji su (A) sušeni, (B) kalcinirani i (C) tretirani u ultrazvučnom polju.

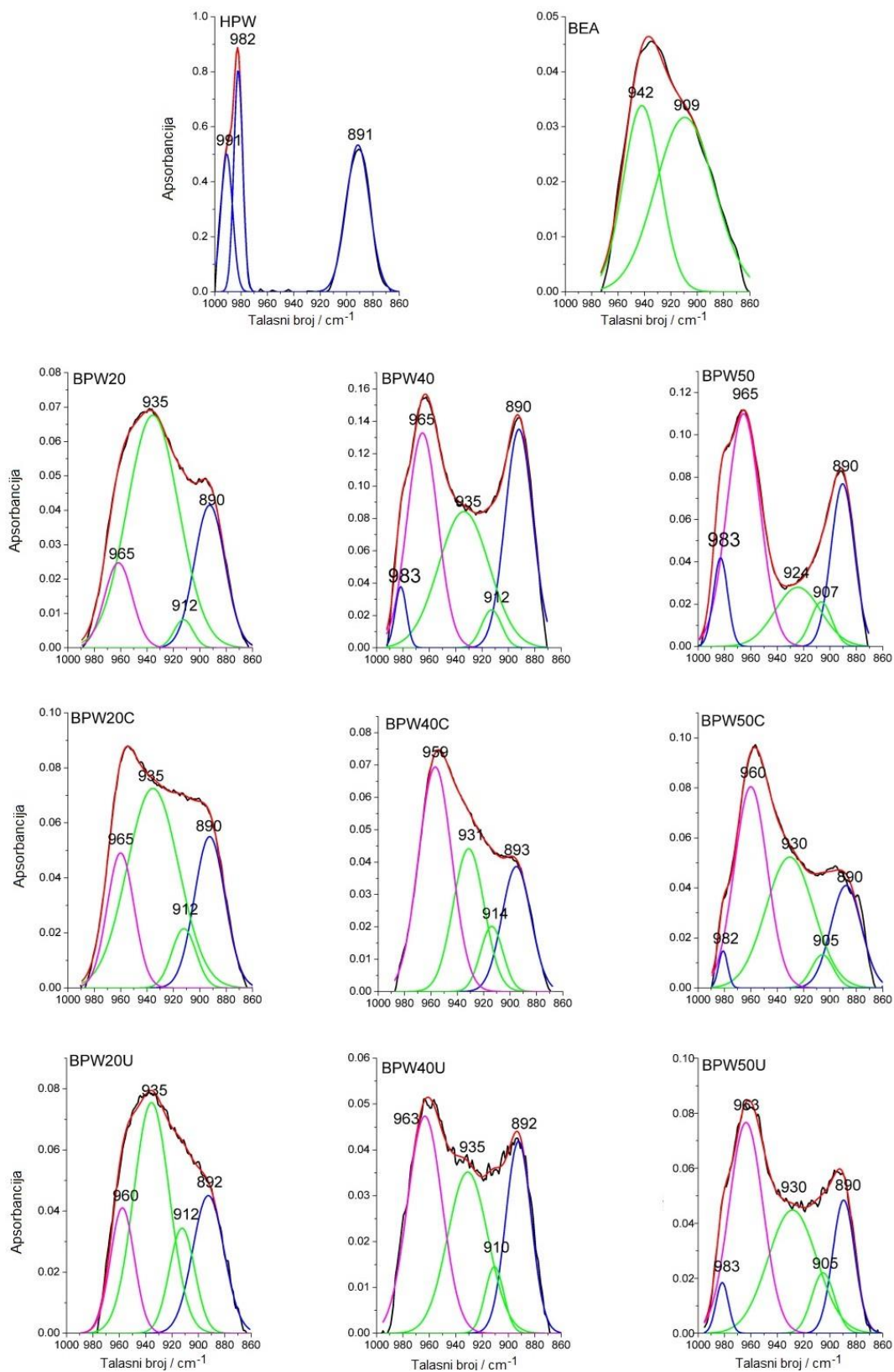
Da bi se sprovedla detaljnija analiza strukturnih promena, FTIC spektri kompozitnih materijala u opsegu 1000–860 cm^{-1} su dekonvoluirani i prikazani na **slici 4-17**, dok su spektri uzoraka tretiranih u ultrazvučnom polju dati na **slici 4-18**. Traka na 890 cm^{-1} karakteristična za HPW je prisutna u svim spektrima kompozita, dok je traka na 983 cm^{-1} uočljiva samo u spektrima uzoraka sa većim sadržajem HPW: BPW40, BPW50, BPW50C i BPW50U. Izostanak trake na 983 cm^{-1} , karakteristične za polaznu HPW, u spektru uzoraka serije BPW40 nakon kalcinacije i ultrazvučnog tretmana, pokazuje da ovi tretmani doprinose boljoj interakciji HPW sa zeolitskim nosačem. Dekonvolucija spektara uzoraka BPW20, BPW20C, BPW40C, BPW20U i BPW40U, ukazuje da su karakteristične trake W–O_d vibracija pomerene sa 983 cm^{-1} na oko 960 cm^{-1} najverovatnije zbog interakcije terminalnog kiseonika iz HPW sa vanmrežnim H⁺ u zeolitu.

Tabela 4-5. Izračunat odnos površina dekonvoluiranih profila za trake na 960 cm^{-1} i 890 cm^{-1} (uzeta kao mera interakcije HPW-zeolit) i traka na 980 cm^{-1} i 890 cm^{-1} (mera viška HPW).

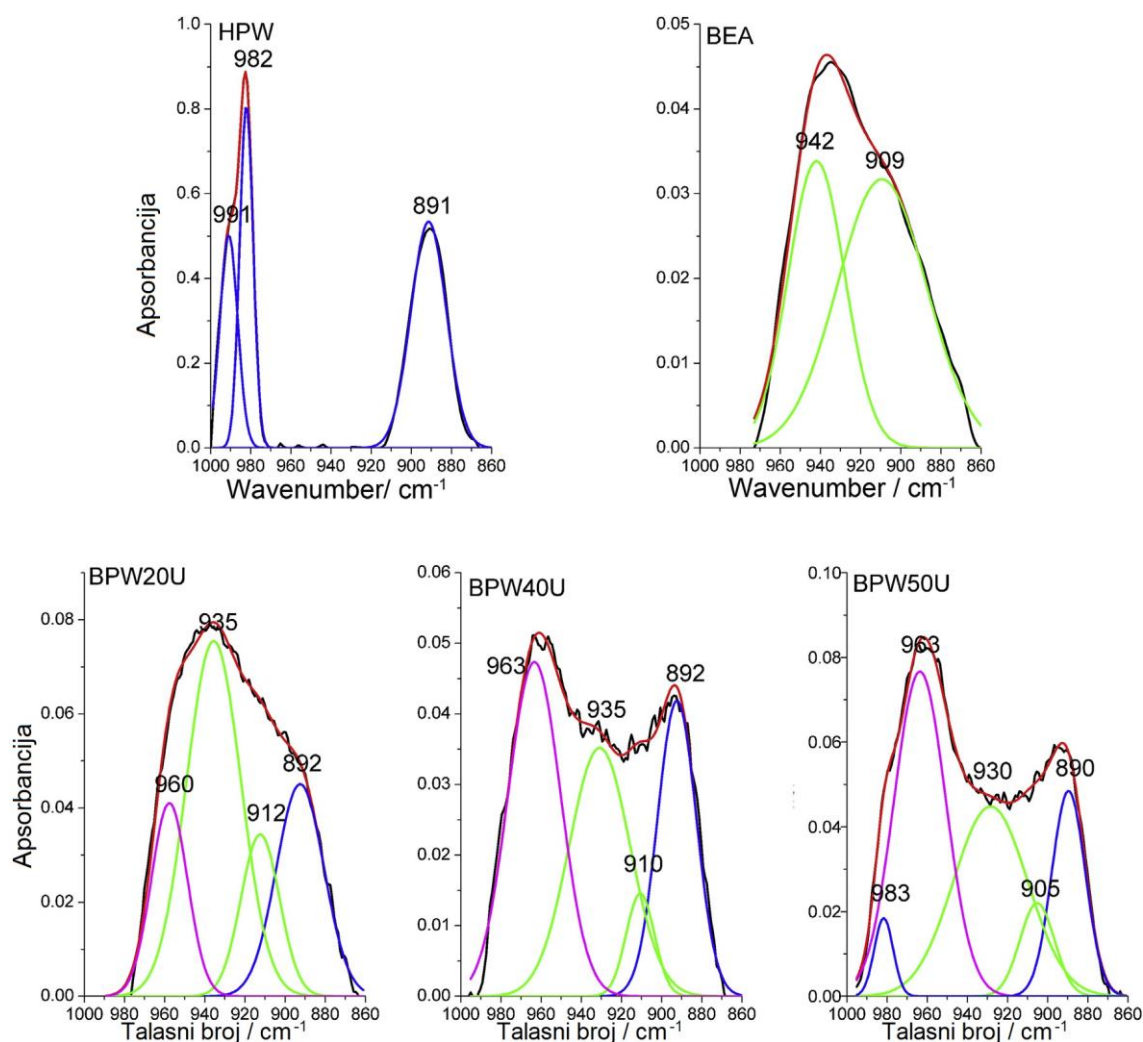
Uzorak	BPW20	BPW40	BPW50	BPW20C	BPW40C	BPW50C	BPW20U	BPW40U	BPW50U
A _{960/890}	0,5	1,8	2,0	0,8	2,1	2,1	0,7	1,5	2,4
A _{980/890}	0	0,2	0,3	0	0	0,1	0	0	0,2

Odnos površina dekonvoluiranih profila traka na 960 cm^{-1} i 890 cm^{-1} (uzeta kao mera interakcije HPW-zeolit) i odnos površine profila traka na 980 cm^{-1} i 890 cm^{-1} (uzeta kao mera viška HPW) dati su u **tabeli 4-5**. Traka na 890 cm^{-1} (istežuće vibracije W–O_b–W), ne pokazuje pomeraj usled interakcije HPW sa zeolitom i površina profila trake je uzeta kao referentna vrednost u proračunima odnosa. Vidljivo je da ultrazvučni tretman proizvodi ravnomerniju raspodelu HPW na površini zeolita jer odnos 960/890 cm^{-1} raste ravnomernije sa porastom sadržaja HPW nego što je to slučaj sa sušenim i kalcinisanim uzorcima. Takođe, kalcinacija i ultrazvučni tretman uklanjaju višak HPW i to kompletno u uzorcima BPW40C i BPW40U (u poređenju sa sušenim uzorkom BPW40), i delimično u uzorcima BPW50C i BPW50U (**tabela 4-5** i **slika 4-17**).

FTIC spektri sintetisanih materijala i rezultati njihove analize jasno ukazuju na formiranje kompozitnih materijala tipa HPW/BEA.



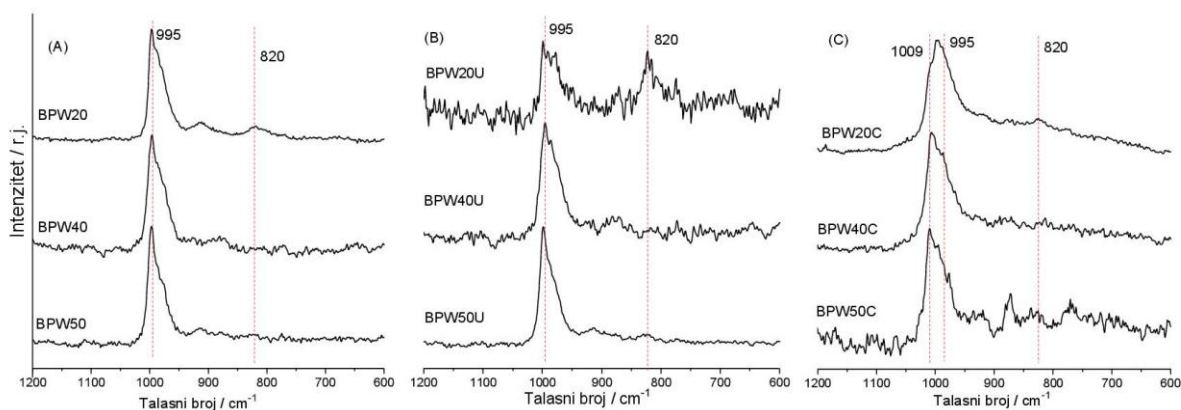
Slika 4-17. Dekonvoluirani FTIC spektri HPW, BEA zeolita i sintetisanih uzoraka, u opsegu 1000–860 cm^{-1} . Dobijeni profili odgovaraju HPW (~ 980 i 890 cm^{-1}), BEA zeolitu (~ 930 i 910 cm^{-1}) i pomerenj traci W–O_d vibracije HPW zbog interakcije sa zeolitskim nosačem ($\sim 960 \text{ cm}^{-1}$).



Slika 4-18. Dekonvoluirani FTIC spektri HPW, BEA zeolita i ultrazvučno tretiranih uzoraka, u opsegu $1000\text{--}860\text{ cm}^{-1}$. Dobijeni profili odgovaraju HPW (~ 980 i 890 cm^{-1}), BEA zeolitu (~ 930 i 910 cm^{-1}) i pomerenoj traji $\text{W}\text{--}\text{O}_d$ vibracije HPW zbog interakcije sa zeolitskim nosačem ($\sim 960\text{ cm}^{-1}$).

Ramanski spektri čvrstih sintetisanih kompozita, pripremljenih različitim metodama, u oblasti $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ su dati na **slici 4-19**. Ramanski spektri sušenih uzoraka imaju karakterističnu traku na 995 cm^{-1} i rame na 980 cm^{-1} . Uzorci iz serije BPW20 imaju najveći udeo BEA zeolita tako da Ramanski spektri uzoraka BPW20, BPW20U i BPW20C pokazuju traku na oko 820 cm^{-1} koja pripada $\equiv\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}\equiv$ vibracijama u zeolitu [58]. Ova je traka velikog intenziteta u spektru uzorka BPW20U zbog ultrazvučnog tretmana koji je omogućio dobijanje homogene morfologije, manje veličine čestica i ravnomerne raspodele polianjona na površini zeolita. Površina uzorka je kompletno prekrivena polianjonom u kompozitima sa većim sadržajem HPW tako da

se karakteristične trake zeolita ne mogu videti na spektrima. Na spektrima kalciniranih uzoraka se mogu uočiti trake karakteristične za nepromenjen *Keggin*-ov anjon. Takav rezultat može ukazivati na postojanje viška HPW u uzorcima sa najvećim sadržajem polianjona, što je u saglasnosti sa sitraživanjem koje su sproveli *Pamin* i saradnici [58]. U navedenom radu, u kompozitima tipa HPW/Y zeolit nađena su dva tipa *Keggin*-ovih anjona na površini: oni koji su jako interagovali sa hidroksilnim grupama na zeolitu pri niskim pokrivenostima površine i oni koji su učestvovali u slaboj interakciji, a bili su dominantno prisutni na većim pokrivenostima površine zeolita polianjonom.

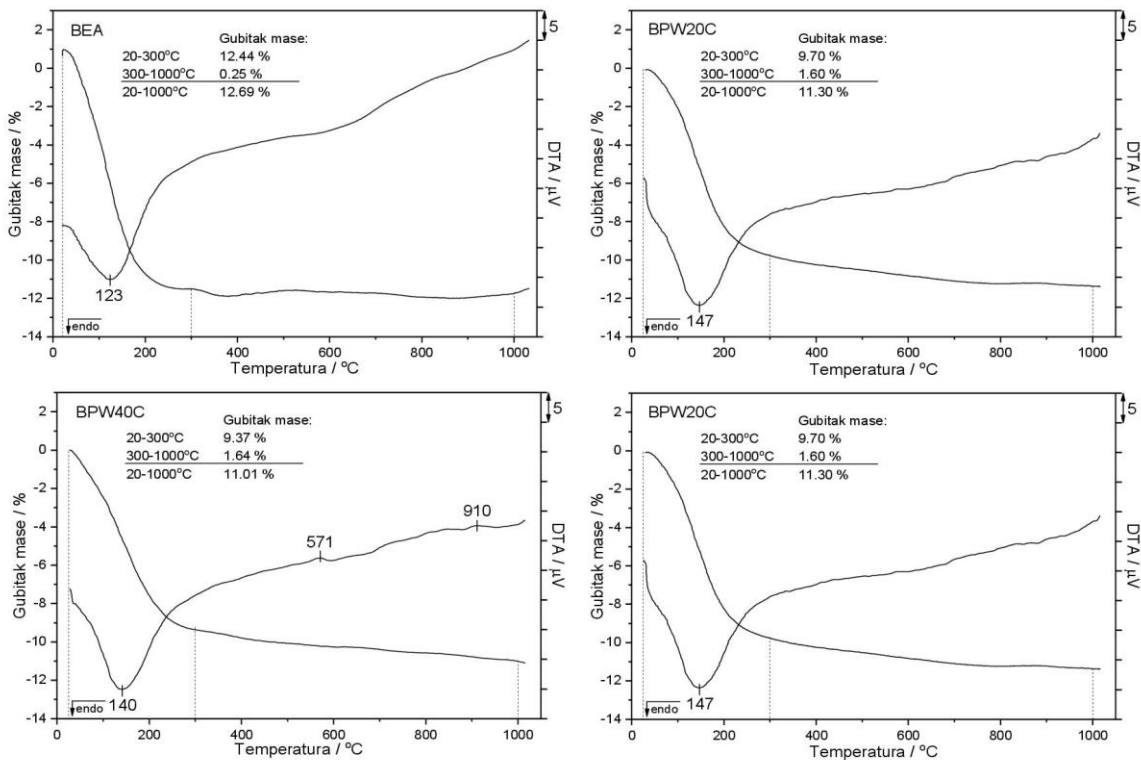


Slika 4-19. Ramanski spektri BPW kompozita koji su: (A) sušeni, (B) tretirani ultrazvukom i (C) kalcinirani.

TG/DTA krive snimljene za BEA zeolit i kalcinirane kompozite (BPW20C, BPW40C i BPW50C) su prikazane na **slici 4-20**. BEA zeolit je tertian na 550 °C da bi se, iz amonijačne, preveo u H-formu. Deo svakog uzorka kompozitnih materijala je podvrgnut kalcinaciji na 300 °C, nakon sinteze, i zatim zasićen vodom u ambijentalnim uslovima. Gubitak mase u temperaturskom intervalu od 20–300 °C je najveći za BEA zeolit (12,44 %) u poređenju sa gubitkom mase za kompozitne materijale (9,70 %, 9,37 % i 10,90 % za BPW20C, BPW40C i BPW50C, tim redosledom). Ovaj gubitak mase se pripisuje dehidraciji uzoraka, gubitkom molekula vode koja je fizisorbovana ali i čvršće veza kako u strukturi zeolita tako i za strukturu HPW. Pomeranje temperature maksimuma nisko temperaturnog pika sa 123°C (BEA) na 147 °C (BPW20C), 140 °C (BPW40C) i 132 °C (BPW50C) ukazuje na doprinos desorpcije čvršće vezane vode koja je vezana na formiranim kompozitima. Naime literaturni podaci vezani za HPW, ukazuju na gubitak mase kod HPW koji se pripisuje fizisorbovanoj i vodi u strukturi kristalohidrata [12, 21] na ~100 °C i ~200 °C i jedan

egzotermni pik na ~ 600 °C. *Dias* i saradnici su pokazali da TG/DTG krive za HPW pokazuju tri termalna pika. Gubitak mase u opsegu 25–100 °C, se može pripisati fizisorbovanoj vodi, kao i molekulima koji se nalaze u strukturi kristalo-hidrata HPW. Opseg temepratura, kao i maksimum pika zavise od početnog sadržaja vode u materijalu [197]. Drugi gubitak mase u opsegu 120–240 °C se pripisuje anhidrovanoj heteropoli kiselinu. I na kraju, treći gubitak mase se dešava u širokom opsegu temperature, ~ 380 –600 °C, što odgovara razlaganju *Keggin*-ovog anjona i formiranju anhidrida $PW_{12}O_{38,5}$, a što je dalje praćeno kompletnom transformacijom u okside fosfora i volframa [197]. Egzotermni pik odgovara urušavanju strukture HPW molekula i njenom prevođenju u volframovu bronzu bez promene mase [198].

DTA krive za BEA zeolit i uzorak BPW20C ne pokazuju egzoterman pik ali se oni pojavljuju u slučaju uzoraka koji sadrže znatno veći udeo HPW, BPW40C (571 °C i 910 °C) i BPW50C (559 °C i 913 °C). Jasno je da prvi pik odgovara formiranju volframove bronzе kao i u čistom HPW, dok pik na oko 910 °C može poticati od znatno sporijeg procesa formiranja volframove bronzе u kompozitima. Prikazani rezultati ukazuju da formiranje kompozita menja termalne osobine sintetisanih materijala.



Slika 4-20. Krive termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne termalne analize (DTA) BEA zeolita i odabranih kompozita BPW20C, BPW40C I BPW50C.

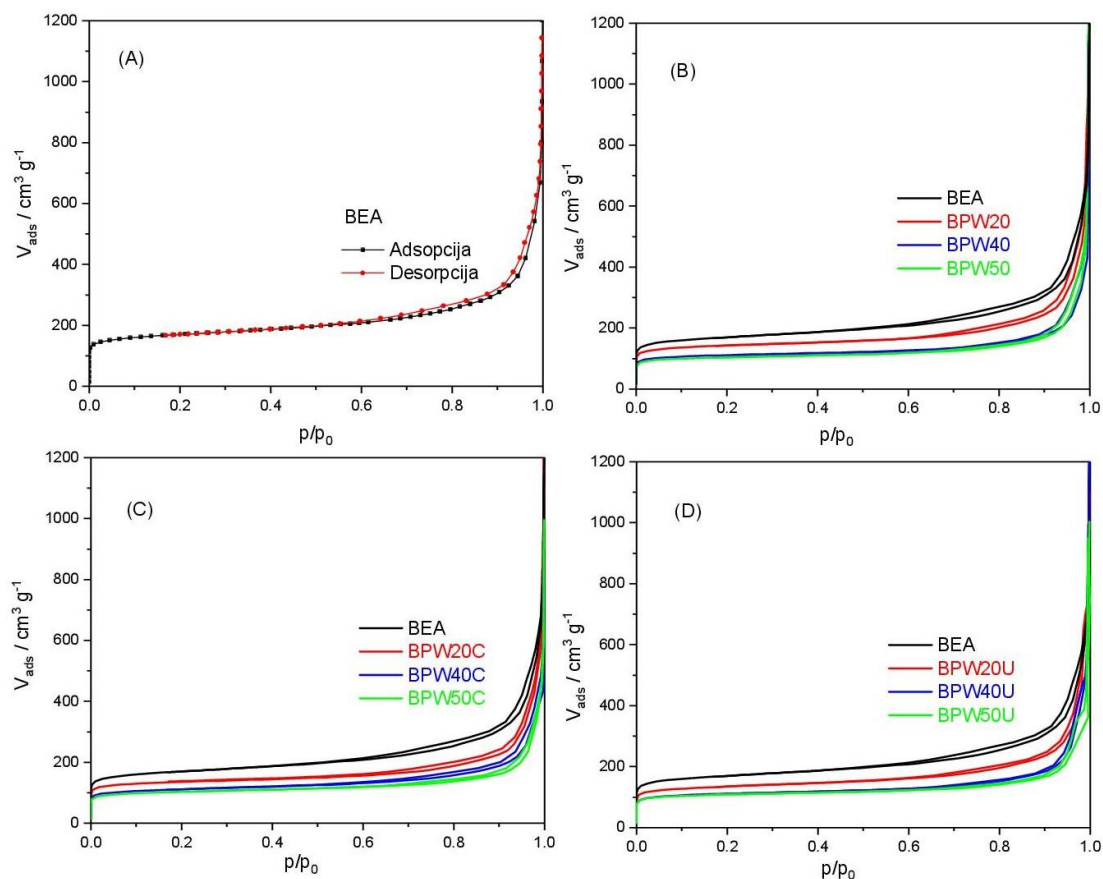
Merenje električne provodljivosti, tabela 4-6, pokazalo je da je provodljivost uzorka BEA zeolita najmanja i iznosi oko $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, dok uzorak BPW50U pokazuje najveću provodljivost od $18,0 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ pri sobnoj temperaturi. Među različitim BPW uzorcima, uzorci BPW50 pokazuju više vrednosti provodljivosti u poređenju sa BPW20 i BPW40 uzorcima. Prethodna merenja pokazala su povećanje provodljivosti HPW kada su ugrađene u silika gel, uz povećanje provodljivosti za uzorke sa većim sadržajem HPW [199]. Provodljivost takođe zavisi od sadržaja vode, koji bi mogao objasniti rezultate nižih provodljivosti koje su pronađene za kalcinirane uzorke. Uticaj ultrazvuka, kao post-sintezna procedura, dovela je do homogenije morfologije i bolje distribucije polianjonske faze u poređenju sa kalciniranim i polaznim kompozitnim materijalima [200]. Važno je napomenuti da je električna provodljivost PANI za više redova veličine viša, tj. iznosi $0,83 \text{ S cm}^{-1}$ [121] pa dodatak od 25% PANI znatno povećava provodljivost svih sintetisanih kompozita. Provodljivost kompozita BEA/HPW u svim slučajevima raste kako raste udeo HPW jer raste protonska provodljivost koja potiče od mobilnog protona u strukturi HPW.

Tabela 4-6. Električna provodljivost BEA i BPW uzoraka.

Uzorak	$\kappa \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$	Način pripreme		
		Početni BPW	Kalcinirani BPWC	Ultrazvuk BPWU
BEA	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$\kappa \text{ (} 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}\text{)}$		
HPW [201]	$6 \cdot 10^{-5}$			
PANI [121], [157]	0,83			
BPW20		2,2	1,2	1,3
BPW40		8,2	2,4	3,6
BPW50		9,3	4,3	18,0

Teksturalna svojstva ispitivanih BPW kompozitnih materijala su prikazani u **tabeli 4-7**. Najveća vrednost ukupne zapremine pora, V ($p/p_0 = 0,98$) je nađena kod BEA zeolita što je i očekivano. Smanjenje zapremine pora se može uočiti kako raste sadržaj HPW u uzorcima, za svaki od posebnih tretmana kojima su uzorci podvrgnuti i to u sledećem redosledu sušenje – kalcinisanje – ultrazvučni tretman, sa izuzetkom uzorka BPW40U. Sličan efekat, koji tretman nakon sinteze daje, potvrđen je i kod ispitivanja zapremine mezopora i mikropora. Međutim, ako se uporede efekti na zapremine mikro- i mezopora, manji je uticaj dodatka HPW u BPW kompozit na

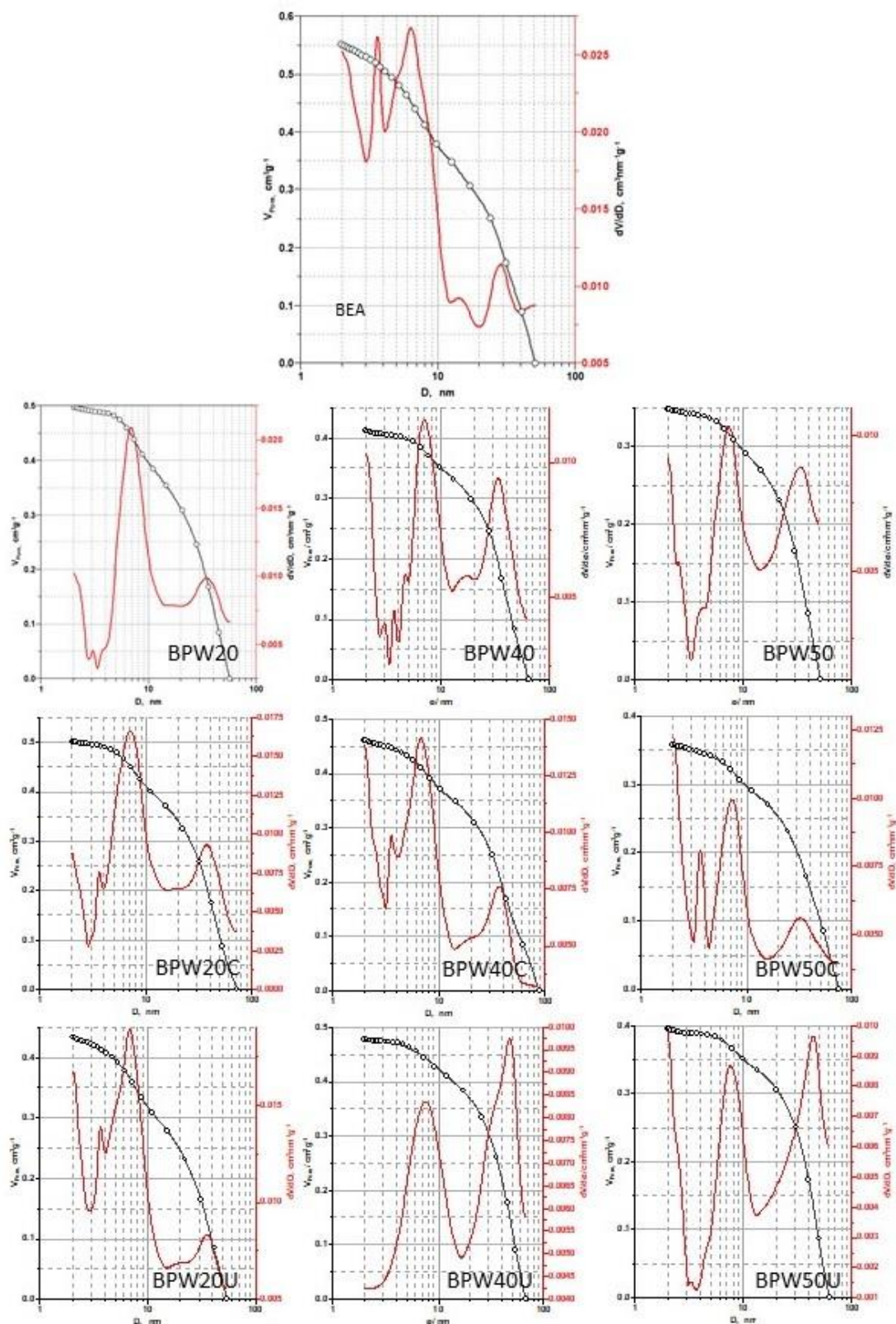
zapreminu mikropora, jer su polianjoni dominantno prisutni na površini čestica i ne mogu ući u šupljine zeolita [70].



Slika 4-21. BET izoterme za adsorpciju azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na BEA zeolitu i BPW kompozitima

Najveća vrednost specifične površine, dobijena iz BET izoterme, koje su prikazane na **slici 4-21**, je snimljena za BEA zeolit ($S_{\text{BET}} = 633\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). Dobijena vrednost je nešto niža od vrednosti deklarisanе za komercijalni NH_4BEA i može se pripisati prevođenju u HBEA oblik. Dodatak HPW smanjuje S_{BET} vrednost kod uzoraka u redosledu 20 – 40 – 50 masenih %. Ultrazvučni tretman i kalcinacija pokazuju najveći efekat na površinu uzorka BPW20, dok se kod uzorka sa većim sadržajem HPW specifična površina ne menja značajno sa primenjenim tretmanima nakon sinteze. Uticaj načina pripreme BPW kompozita na specifičnu površinu mezopora se takođe može videti, jer veličina površine opada sa kalcinacijom, a još više, sa ultrazvučnim tretmanom uzorka. Važno je napomenuti i da je S_{BET} vrednost za PANI iznosi $317\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ sa malim udelom mezopora [157].

Sa **slike 4-22**, može se uočiti prisustvo dva modela mezopora, karakterističnih za BEA zeolit, kod svih sintetisanih uzoraka kompozita BEA/HPW.



Slika 4-22. Distribucija mezopora u zeolitu BEA I sintetisanim kompozitima BPW po *Barret-Joyner-Halenda* (BJH)

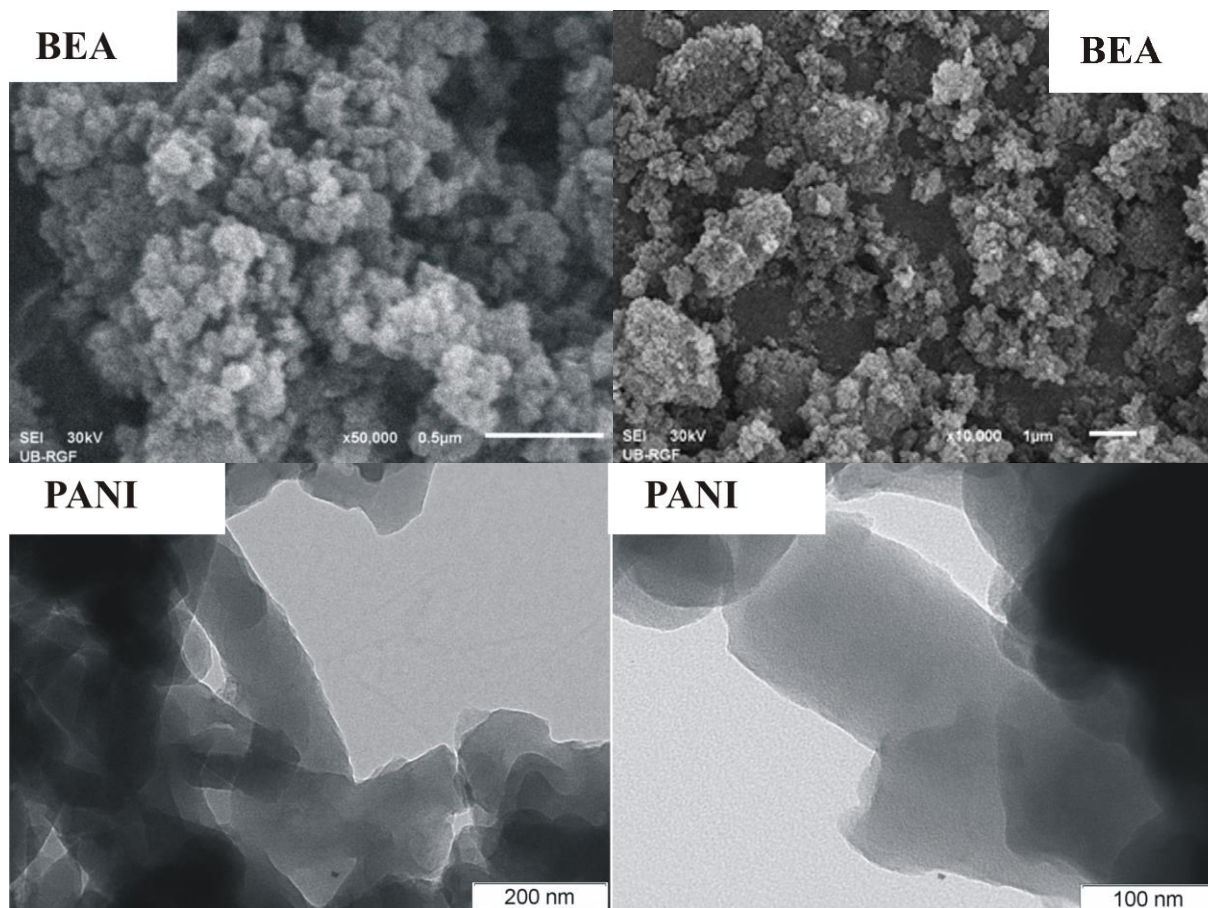
Tabela 4-7. Teksturalne karakteristike BEA zeolita i pripremljenih BPW kompozita izračunatih pomoću *G-Gurevich* metode, *BJH-Barrett, Joyner* i *Halenda* metode, *HK-Horvath* i *Kawazoe* metode.

	Uzorak										
	BEA	BPW20	BPW40	BPW50	BPW20C	BPW40C	BPW50C	BPW20U	BPW40U	BPW50U	HPW [202]
$V_{\text{tot-G}}$, $p/p_0=0,98$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,804	0,710	0,496	0,539	0,701	0,543	0,489	0,692	0,627	0,450	$8,7 \cdot 10^{-3}$
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	633	538	422	397	514	417	388	506	419	415	5,3
$V_{\text{meso-BJH}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,543	0,449	0,346	0,340	0,399	0,328	0,258	0,397	0,355	0,314	/
$S_{\text{meso-BJH}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	202	125	88,1	82,2	110	106	79,6	136	81	70,3	1,2
$V_{\text{micro-HK}}^*$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,257	0,218	0,169	0,160	0,206	0,169	0,158	0,204	0,169	0,166	$5 \cdot 10^{-4}$

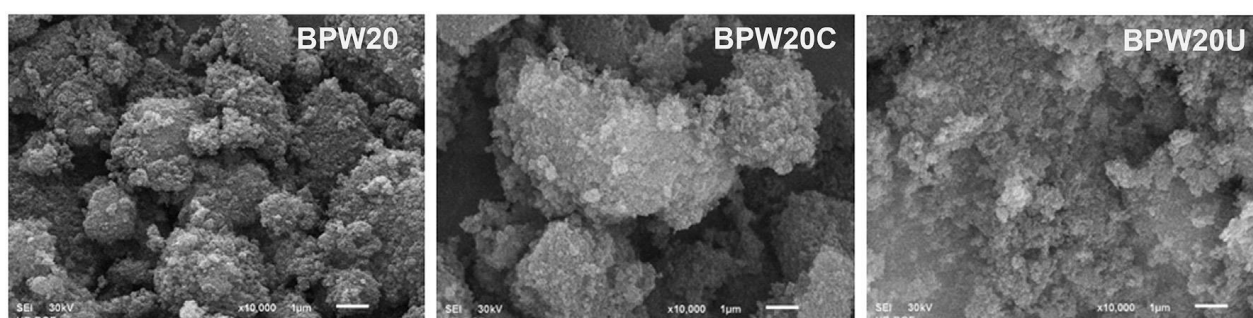
*Mikroskopske zapremine dobijene upotrebom *DR* metode bile su gotovo identične odgovarajućim zapreminama izračunatih pomoću *HK* metode.

Morfologija HPW/BEA kompozitnih materijala je ispitivana SEM mikroanalizom. Mikrografije čistog BEA zeolita i uzoraka sa rastućim sadržajem HPW, tretiranih ultrazvukom su date na **slici 4-25**. SEM osnovnog BEA zeolita i TEM korišćenog PANI su takođe prikazane kao primer na **slici 4-23**, radi poređenja. Kao što se primećuje PANI čestice su nanometarskih veličina i kao što je detaljnije obrađeno u literaturi u obliku nanotuba [112], dok je su zeoliti sitno zrnasti.

Slika 4-24 daje poređenje morfologije uzoraka sa dodatih 20 masenih procenata HPW koju su tretirani na različite načine. Nema značajnih promena u morfologiji kada se uporede uzorci koji su samo sušeni sa uzorcima koji su kalcinirani (BPW20 i BPW20C). Nakon ultrazvučnog tretmana dobija se znatno homogenija raspodela HPW aktivne faze na površini zeolita kod uzorka BPW20U.

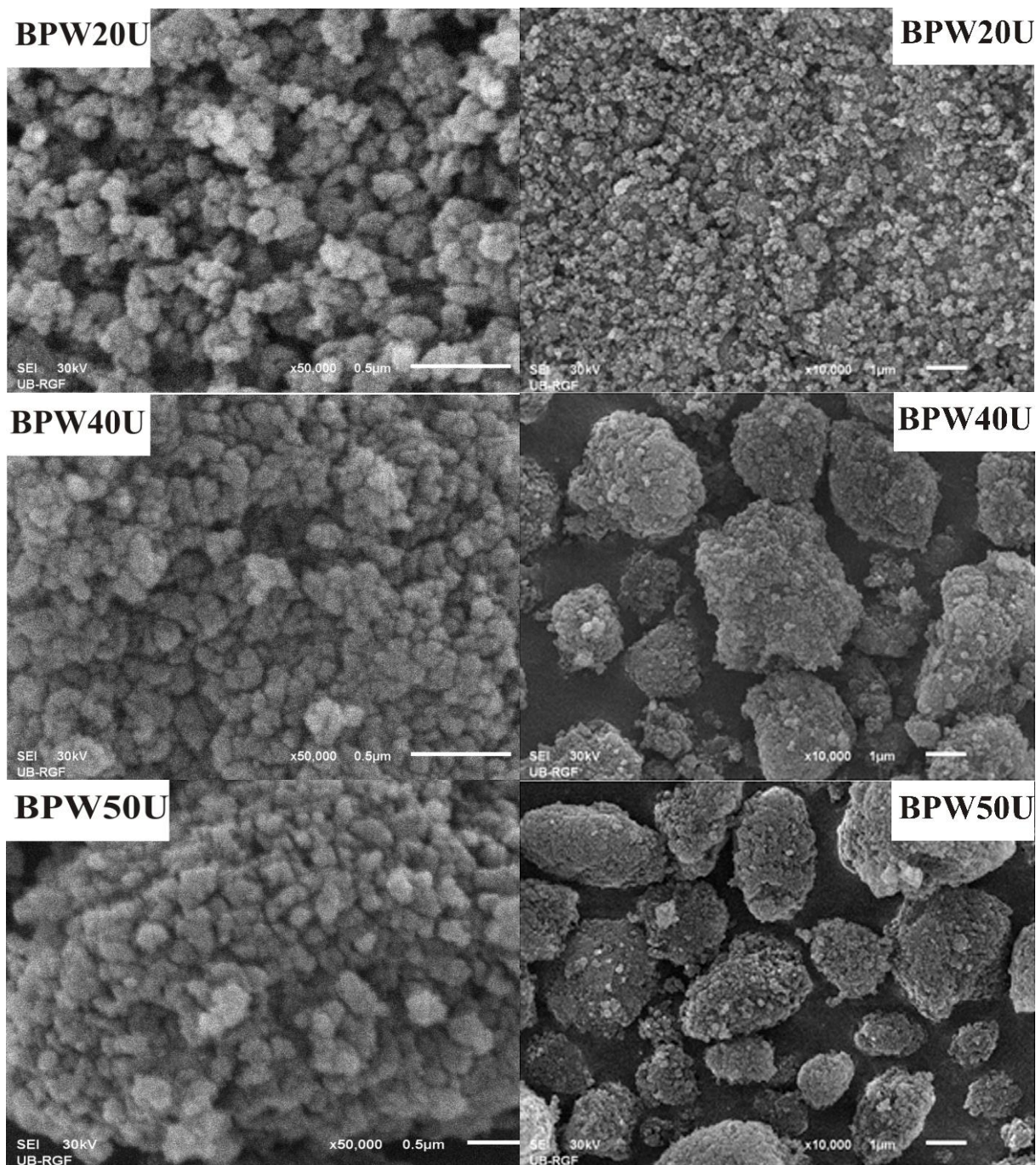


Slika 4-23. SEM mikrografija BEA zeolita, zajedno sa TEM snimcima PANI, u dva uvećanja



Slika 4-24. SEM mikrografije kompozitnih materijala sa dodatih 20 masenih procenata HPW koji su sušeni, kalcinirani (oznaka C) i tretirani u ultrazvučnom polju (oznaka U)

Na slici 4-25 može se videti da dodatak HPW proizvodi relativno aglomerisanu morfološku sliku površine u poređenju sa čistim zeolitom. Uzorak BPW20U sa najnižim sadržajem HPW ima najviše izraženu homogenu morfologiju, dok se sadržaj granula i aglomerata povećava sa porastom sadržaja HPW u uzorcima BPW40U i BPW50U.



Slika 4-25. SEM mikrografije kompozitnih BPW materijala sa različitim masenim sadržajem HPW, koji su tretirani u ultrazvučnom polju, snimljene u dva uvećanja

Katalitička aktivnost, *Brønsted*-ovi centri sintetisanih BEA kompozita

Početni uzorak HBEA zeolita kao i HPW sa kojim su građeni kompozitni uzorci su materijali koji u svojoj strukturi imaju *Brønsted*-ove centre od čije jačine i raspodele

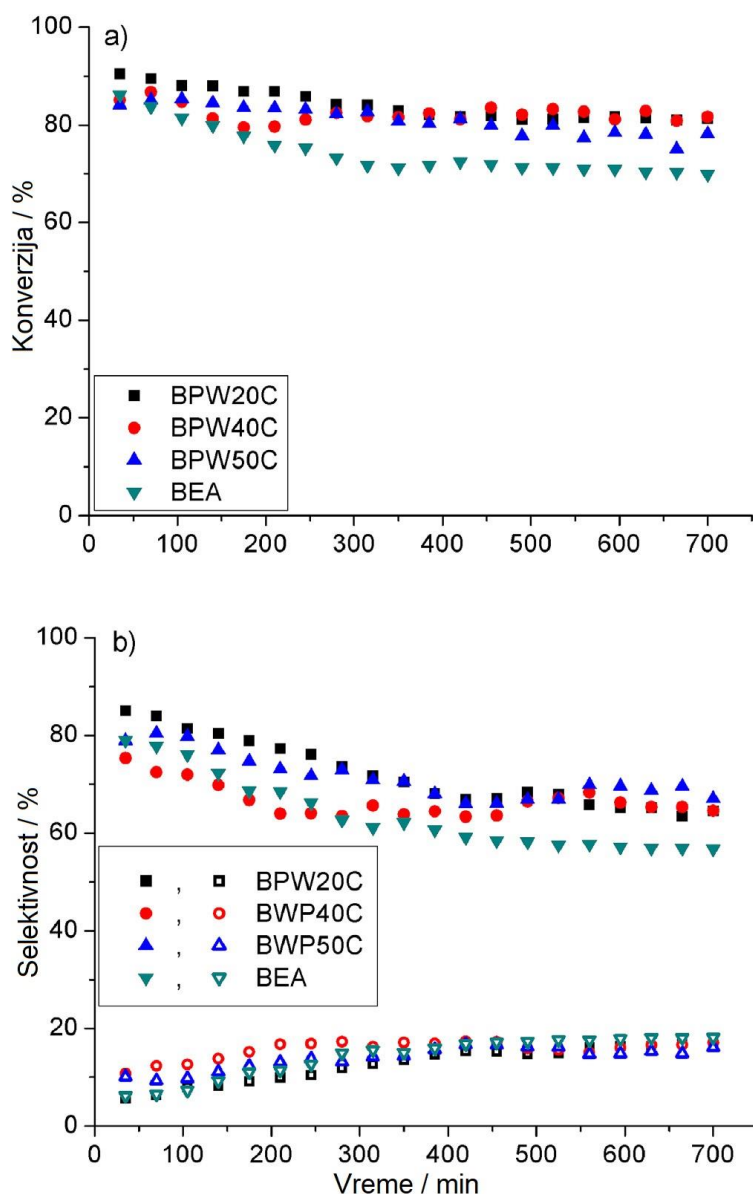
će zavisiti i interakcija fenola i drugih supstanci na elektrodama od ovih materijala, pa je od interesa bilo ispitati aktivne centre ovih materijala.

Katalitička aktivnost kalciniranih uzoraka kompozita (BPW20C, BPW40C i BPW50C) i uzoraka tretiranih u ultrazvučnom polju (BPW20U, BPW40U i BPW 50U) je ispitivana u gasnoj fazi, u reakciji dehidracije etanola i upoređene su sa vrednostima dobijenim za čist BEA zeolit. Dehidracija etanola na 300 °C se uobičajeno koristi kao katalitička test reakcija u sistemima koji poseduju *Brønsted*-ove centre.

Rezultati konverzije etanola i merenje selektivnosti su prikazani na **slici 4-26**. Dehidracija etanola do etilena i dietiletra (DEE) se dešava na jakim *Brønsted*-ovim kiselim centrima katalizatora [203]. Visoka katalitička aktivnost se očekuje za čistu HPW, zbog visoke kiselosti aktivnih centara [30-32]. Sa druge strane, zeoliti ispoljavaju visoku kiselost *Brønsted*-ovih centara na hidroksilnim mostovima [204]. Iz tog razloga je u ovoj tezi ispitivan uticaj prisustva HPW i BEA zeolita, kao i sadržaj HPW i način pripreme kompozita na katalitičku aktivnost u ispitivanoj reakciji.

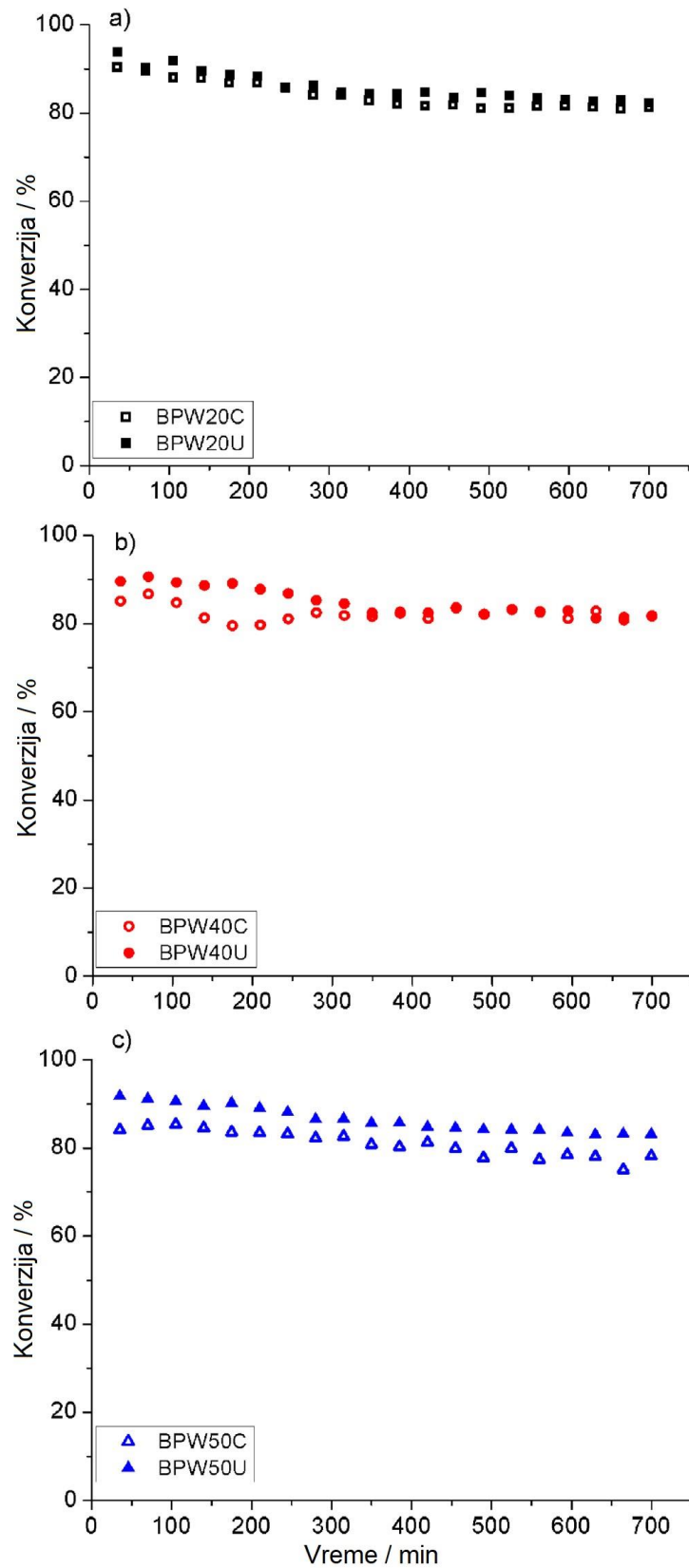
Uticaj sadržaja HPW se može primetiti kada se uporede konverzije etanola u prisustvu BEA, BPW20C, BPW40C i BPW50C uzoraka na **slici 4-26A**. Može se uočiti da je najniža konverzija dobijena u prisustvu BEA zeolita, dok je dodatak HPW povećao konverziju etanola. Budući da se HPW nalazi na površini BEA zeolita porast njegovog udela dovodi do porasta broja aktivnih *Brønsted*-ovih centara i povećanja stepena konverzije. Selektivnost za DEE je za sve uzorke bila niska na početku reakcije dok je konverzija etanola visoka, dok selektivnost za etilen opada sa vremenom, kada se i konverzija smanjuje (**slika 4-26B**). Niži sadržaj HPW je doveo do veće konverzije etanola i niže selektivnosti za etilen (**slika 4-26B**) u poređenju sa uzorcima koji su imali 40 i 50 dodatih masenih procenata HPW. Ovaj se rezultat može objasniti boljom disperzijom HPW aktivne faze na zeolitskom nosaču i većom specifičnom površinom uzorka sa 20 dodatih masenih procenata HPW što je u saglasnosti sa SEM mikrografijama, analizom FTIC spektara i merenjem zeta potencijala. Veća katalitička aktivnost je u vezi sa dostupnim kiselim centrima, a koji su preferentno dostupni u uzorku sa dodatih 20 masenih procenata HPW. U uzorcima sa većim sadržajem HPW, polianjon blokira zeolitske šupljine i aktivne centre i aglomeriše se i time smanjuje dostupnost aktivnih centara za molekule etanola. Pokazano je da su disperzija aktivnih centara i njihova dostupnost za molekule etanola od većeg značaja za katalitičku

aktivnost nego sam broj aktivnih centara, što bi se očekivalo kod kompozita sa većim sadržajem HPW.



Slika 4-26. (A) Konverzija etanola i (B) selektivnost etilena (puni simboli) i DEE (prazni simboli) u funkciji vremena protoka za uzorke BPW20C, BPW40C, BPW50C i BEA zeolit na 300 °C.

Može se primetiti mali porast u konverziji etanola za uzorke tretirane u ultrazvučnom polju u poređenju sa konverzijom u prisustvu kalciniranih katalizatora na **slici 4-27**. Ultrazvučni tretman je doprineo više homogenoj morfologiji i uklonio višak HPW i to kompletno, uzorak BPW40U i delimično za uzorak BPW50U, kao što je i pokazano kod analize FTIC spektara.



Slika 4-27. Konverzija etanola u funkciji vremena protoka na 300 °C, za ultrazvučno tretirane (puni simboli) i kalcinirane (prazni simboli) uzorke sa dodatih (A) 20 masenih %; (B) 40 masenih % i (C) 50 masenih % HPW.

Istovremeno rezultati katalitičke aktivnosti pokazuju da su sintetisani kompoziti stabilni je njihova katalitička aktivnost minimalno opada u interval od početka reakcije pa do 700 minuta, što je parametar koji ukazuje da će ovi materijali imati dugo vreme pasivizacije kao elektrode u elektroanalitičkim merenjima.

Veliki stepen konverzije na HBEA (uzorak označen sa BEA) je posledica odvijanja reakcije unutar zeolitskih kanala. Ovaj rezultat je ujedno i potvrda da se voluminozni HPW ne nalazi u kanalima zeolita BEA, jer su kanali dostupni za adsorpciju i katalitičku reakciju etanola. Porast stepena konverzije koji je evidentan kod svih kompozitnih materijala (BHPW20U, BHPW50U i BHPW50U) je doprinos kiselih centara koji potiču od HPW i najveći je kod uzorka BHPW20U. U slučaju da su molekuli HPW prisutni u kanalima zeolita, zeolit bi imao manji kapacitet za vezivanje i katalitičku konverziju etanola, porast katalitičke aktivnosti dobijen eksperimentalno upravo ukazuje da to nije slučaj. Porast stepena konverzije, promene od nekoliko procenata i promene u kinetičkim rezultatima ukazuju da na doprinos novo formiranih katalitičkih centara na površini.

Ovi su rezultati u saglasnosti sa prethodnim katalitičkim testovima u kojima aktivnost uzoraka nije bila proporcionalna sadržaju polianjona, gde je manja količina HPW odgovarala većoj katalitičkoj aktivnosti usled bolje disperzije aktivne faze na nosaču. Deponovanje *Keggin*-ovog polioksometalata na spoljašnjoj površini zeolita BEA je evidentirano pokazano u literaturi [70]. Za primenu u klasičnoj kiseloj ili redoks katalizi, aktivna faza mora da bude dostupna reaktantima za koordinaciju sa polioksometalatima koji se, iz tog razloga, moraju nalaziti na površini nosača, a ne u njihovim šupljinama [54].

4.2.2. Sintetisani BPW kompozitni materijali u vodenim rastvorima

Za primenu sintetisanih kompozita u vodenim rastvorima od interesa je ispitati ne samo njihove karakteristike u čvrstom stanju već i njihove osobine u rastvoru. Kompoziti BEA/HPW su sintetisani tako što je u vodenu suspenziju zeolita dodata ista količina rastvora HPW određene koncentracije uz konstantno mešanje u trajanju od 4h i dodatno starenje od 24 h. Obe komponente i BEA zeolit i HPW su čvrste kiseline, tako da se ovaj proces odvija u kiseloj sredini, ali tokom njega kao što se može videti iz podataka datih u **tabeli 4-8**. dolazi do promene pH rastvora. Kiselost početnih rastvora

raste sa porastom koncentracije HPW od pH= 1,7 (4,5 mmol/l) do pH= 0,5 za rastvor koncentracije 11,2 mmol/l, što je posledica disocijacije HPW.

Ravnotežne pH vrednosti rastvora nakon dodatka zeolita rastu tako što pri početnoj koncentraciji HPW 4,5 mmol/l pH rastvora je 1,0 će porasti na 1,7. Pri početnoj koncentraciji HPW 8,9 mmol/l pH rastvora sa 0,7 će porasti na 1,0, dok će pri početnoj koncentraciji HPW 11,2 mmol/l pH rastvora sa 0,5 će porasti na 0,8. Poznato je da forma HPW koja postoji u rastvoru veoma zavisi od pH vrednosti [205] i koncentracije HPW u rastvoru. *Keggin*-ov anjon je prisutan samo u vrlo razblaženom rastvoru dok porast pH vrednosti vodi razlaganju *Keggin*-ovog anjona na različite komponente. Porast koncentracije HPW u početnom rastvoru dovodi do smanjenja pH vrednosti što je posledica formiranja *Keggin*-ov anjona, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ koji se formira u razblaženim rastvorima pri niskim vrednostima pH (1-3) [205]. Nakon uspostavljanja ravnoteže rastvori će imati veće vrednosti pH (1,7; 1,0 i 0,8) što je posledica smanjenja koncentracije HPW i njegovog vezivanja za zeolit ali i formiranja anjona *Dawson* serije, $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, $[P_2W_{20}O_{70}]^{10-}$ i $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ [205].

HBEA zeolit poseduje terminalne silanolne grupe ($\equiv Si-OH$) i premošćene $-OH$ grupe $\equiv Si-OH-Al\equiv$ koje mogu biti protonizovane i deprotonizovane u zavisnosti od pH sredine ili jonske jačine rastvora. U kiseloj sredini će terminalne silanolne grupe da se protonizuju gradeći $\equiv Si-OH_2^+$ jon. Molekul $H_3PW_{12}O_{40}$ će protonizovati površinske silanolne grupe i na taj način će se vezivati za površinu zeolita, ostvarujući jon-jon interakciju. Vezivanjem molekula HPW za zeolit će se smanjivati koncentracija H^+ jona u rastvoru, pa će zato opadati pH rastvora. Prikazani rezultati jasno pokazuju da se HPW vezuje za HBEA zeolit. Dodatnu indicaciju vezivanje HPW za zeolit daju ramanski spektri.

Tabela 4-8. Koncentracija HPW korišćenja za pripremu kompozita i kiselost suspenzija merena pre i nakon dodatka zeolita.

Uzorak	BPW20	BPW40	BPW50
Koncentracija HPW (mmol/l)	4,5	8,9	11,2
Početna pH vrednost	1,0	0,7	0,5
Ravnotežna pH vrednost	1,7	1,0	0,8

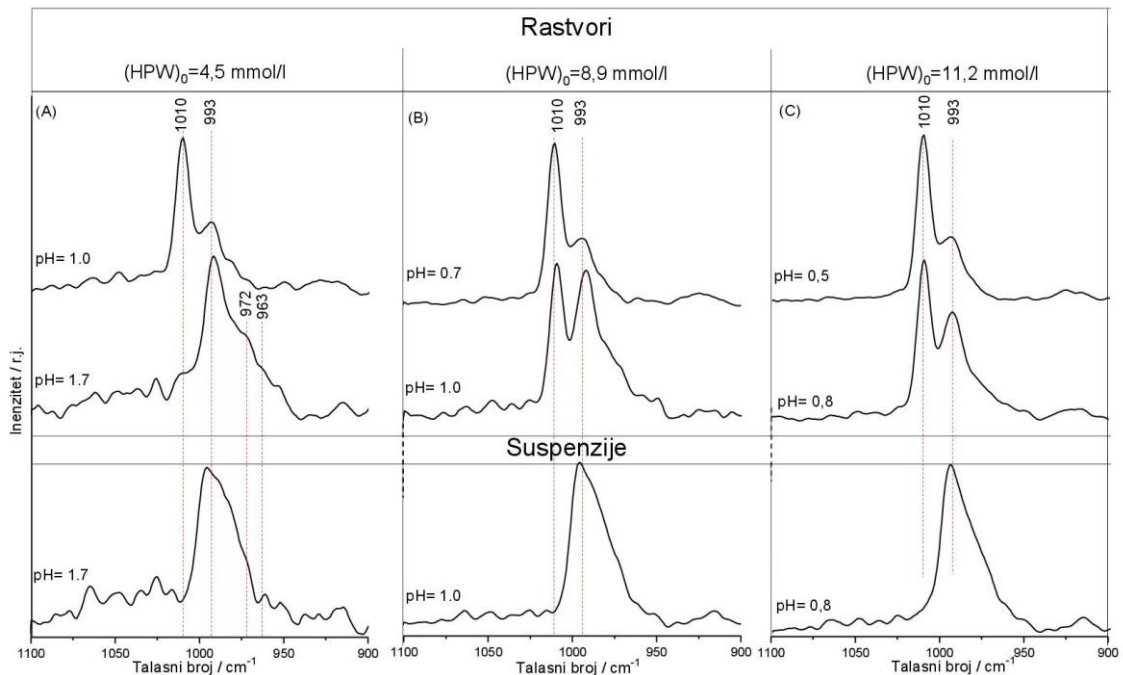
Ramanski spektri ovih rastvora su prikazani na **slici 4-28**. Spektri sa oznakom A) su spektri početnih rastvora HPW. Na svim spektrima su uočljive vibracione trake karakteristične za *Keggin*-ov anjon, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, najintenzivnija traka na 1010 cm^{-1} (odgovara $\nu_s(\text{W} = \text{O}_d)$ vibracijama) i traka srednjeg intenziteta na 993 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{W} = \text{O}_d)$, $\nu_s(\text{P} = \text{O}_a)$) [206].

Spektri sa oznakom B) su Ramanski spektri ravnotežnih rastvora HPW. Porast pH vrednosti i razlaganje *Keggin*-ovog anjona vodi do pomeranja glavne vibracione trake ka nižim vrednostima talasnih brojeva [19, 20]. Spektri HPW ravnotežnih rastvora dobijeni pri većim početnim vrednostima HPW koji imaju pH=0,8 i 1, imaju trake na istim vrednostima 1010 i 993 cm^{-1} , dominantno u rastvoru je *Keggin*-ov anjon, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Spektar ravnotežnog rastvora čiji je pH 1,7 je složeniji ima traku sa maksimumom na 995 cm^{-1} rame na 1010 cm^{-1} , kao i dva ramena na 963 i 972 cm^{-1} što je verovatno posledica udela drugih anjona.

Ako se sada uporede Ramanski spektri početnih ravnotežnih rastvora sa spektrima odgovarajućih suspenzija (**slika 4-28**, spektari sa oznakom C), mogu se uočiti značajne razlike.

U svim spektrima suspenzija nakon mešanja rastvora HPW i zeolita se može uočiti široka traka na oko 995 cm^{-1} i rame na 980 cm^{-1} . Ramanski spektri suspenzija sa širokom trakom, koja odgovara $\text{W}=\text{O}_d$ vibracijama, a čiji je položaj pokazao crveni pomeraj, su pokazatelj da su dobijene promene posledica interakcije polianjona sa zeolitskim nosačem, a ne samo promene u kiselosti suspenzija. Ove interakcije mogu biti vodonične veze između terminalnog kiseonika (O_d) u *Keggin*-ovom anjonu i vodonika u hidroksilnim mostovima zeolitskog nosača.

Traka koja odgovara suspenziji kompozita BPW20 je šira od trake koja odgovara suspenziji kompozita BPW50, što ukazuje na veći stepen njegove uređenosti hidratizanih kompozita. Ako se uporede ovi spektri sa Ramanskim spektrima osušenih uzoraka (**slika 4-16**) može se zapaziti ista pravilnost.

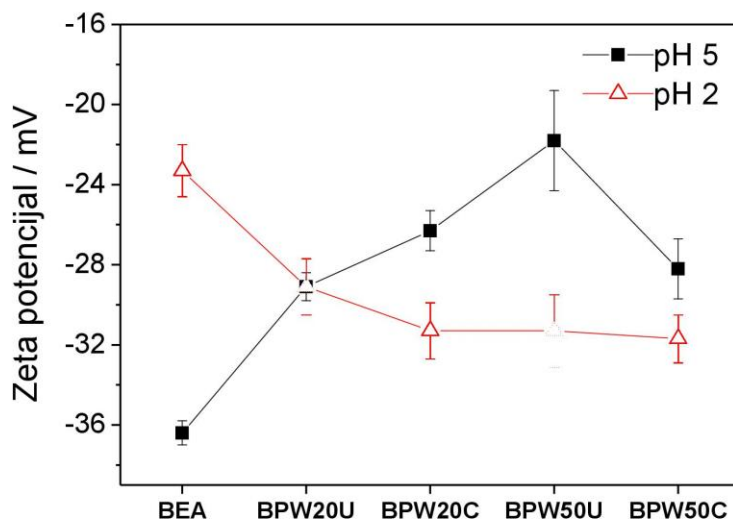


Slika 4-28. Ramanski spektri HPW rastvora za impregnaciju (na vrhu slike), rastvori HPW čija je pH vrednost podešena sa NaOH (sredina slike) HPW/BEA suspenzija (na dnu slike).

Elektrokinetički (zeta) potencijala je mera površinskog naelektrisanja i stabilnosti nagrađenih BEA/HPW kompozita. U okviru ove teze zeta potencijal je po prvi put je korišćen za karakterizaciju ove vrste kompozitnih materijala. BEA zeolit karakteriše negativna vrednost zeta potencijala u širokom opsegu pH vrednosti [201], [208]. Prema rezultatima iz reference [208] pri $\text{pH}=3$, zeta potencijal nanočestičnog (30 nm) BEA zeolita $\text{Si}/\text{Al} = 30$ iznosi -34 mV . Odnos Si/Al u zeolitu utiče na količinu i raspodelu gustine negativnog naelektrisanja zeolitske mreže što je u vezi sa vanmrežnim katjonima i hidrofobnom/hidrofilnom površinom zeolita [36, 41]. Pored terminalnih silanolnih grupa ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) koje mogu biti protonizovane ($\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$) i deprotonizovane ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$), HBEA zeolit sadrži premošćene OH grupe ($\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$) koje se takođe mogu deprotonizovati ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$). Broj ovih grupa koje doprinose zeta potencijalu zavisiće u principu u svakom zeolitu od $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ odnosa, pa i u HBEA zeolitu, gde je broj ($\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}\equiv$) određuje broj jonoizmenjivih H^+ vanmrežnih jona. Vrednosti zeta potencijala za BEA zeolita čiji je $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, koji je korišćen u ovom radu i koji je preveden u vodoničnu formu HBEA pri $\text{pH}=5$ je $-36,4 \text{ mV}$ a pri $\text{pH}=2$ je $-23,3 \text{ mV}$, **slika 4-29**. Na $\text{pH} = 2$ su deprotonizovane premošćene OH grupe, sa najjačih *Brønsted*-ovih kiselih centara. Na površini su nagrađene ($\equiv\text{Si}-\text{O}^- - \text{Al}\equiv$) grupe. Vanmrežni jonoizmenjivi protoni prelaze u rastvor, formirajući negativno naelektrisanu

površinu zeolita. Pri pH=5 se dešava takođe taj proces pri čemu se deprotonizuju slabiji *Brønsted*-ovi kiseli centri, pa površina postaje bogatija većim brojem $\equiv\text{Si-O}^-\text{-Al}\equiv$ grupa što dovodi do porasta zeta potencijala zeolita na -36,4 mV. Terminalne silanolne grupe su pri pH=5 delimično deprotonizovane tako da se negativna vrednost zeta potencijal sa -23,3 mV promenila do -36,3 mV, čestica ima veće negativno naelektrisanje.

Efekat pH vrednosti suspenzije na zeta potencijal čestica BEA zeolita i kompozitnih uzoraka je prikazan na **slici 4-29**. Vrednosti zeta potencijala su merene na pH = 2 i pH = 5 pri čemu su upoređene vrednosti kompozita tretiranih ultrazvukom uzoraka BPW20, BPW40 i BPW50 sa kalcinisanim uzorkom BPW20C.



Slika 4-29. Efekat pH vrednosti suspenzije na zeta potencijal čestica BEA zeolita i kompozitnih uzoraka. Pun kvadrat predstavlja vrednosti zeta potencijala na pH = 5, dok prazan trougao predstavlja vrednosti zeta potencijala na pH = 2.

Kao što se može videti sa krive koja odgovara merenjima na pH = 2, zeta potencijal se menja od -23,3 mV do -31 mV, koliko iznosi za uzorak kompozita BPW50U. Do porasta negativnog naelektrisanja čestice dolazi zbog vezivanja HPW za terminalne silanolne grupe i njihovu protonaciju formiranje $\equiv\text{SiOH}_2^+$, koja utiče na distribuciju naelektrisanja na površini. Porast udela HPW u kompozitu od BPW20U (-29 mV) do BPW50U (-31 mV) menja zeta potencijal, jer se dostiže saturacija terminalnih silanolnih grupa.

Promena zeta potencijala na pH=5 je složeniji proces od onog koji se dešava pri pH=2. Pri pH=5 zeta potencijal čestice od -36,4 mV koliko ima BEA zeolit se menja na -29 mV u slučaju kompozitnog uzorka BWP20U što je ista vrednost se dostiže i na pH=2. Kod ostalih uzoraka negativna vrednost zeta potencijala opada da bi u slučaju uzorka BPW50U dostigla vrednost od -22 mV. Vezivanjem većeg broja molekula heteropli kiseline za površinu zeolita se menja distribucija naelektrisanja na površini. Raste broj molekula koji su protonisali terminalne $\equiv\text{SiOH}$ - grupe ali nije isključeno da veća gustina negativnog naelektrisanja na površini utiče na formiranje različitih anjona heteropoliseline što menja zeta potencijal.

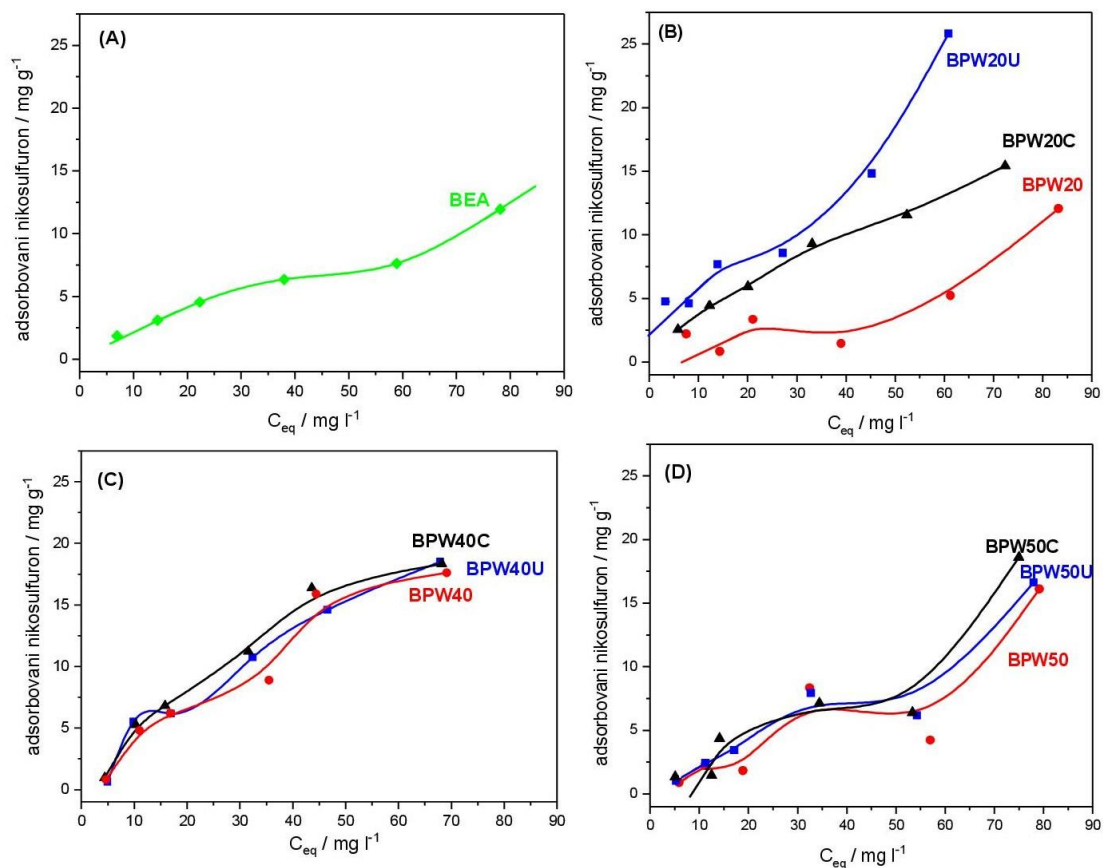
4.2.3. Adsorpcione karakteristike sintetisanih BPW kompozita u vodenim rastvorima

Prethodno izloženi rezultati karakterizacije sintetisanih uzoraka u čvrstom stanju i njihove osobine u vodenom rastvoru potvrđuju da se HPW nije deponovao u zeolitskim kanalima već da se nalazi na površini zeolita. Jedan od načina da se sagleda uticaj koji vezani molekuli HPW imaju na spoljašnju površinu kompozitnih materijala je da se ispita adsorpcija molekula čiji je kinetički dijametar takav da molekul ne može ući u kanale zeolita. Primeri takvih molekula su mnogobrojni ali je zbog značaja koji ima u oblasti zaštite životne sredine izabran molekul pesticida nikosulfurona (formula $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$), čiji kinetički dijametar imajući u vidu njegovu strukturnu formulu je značajno veći od kinetičkih dijametara fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola, kao i od dimenzija pora BEA zeolita i HPW kompozita, iako ne može da se pronađe u literaturi,

Ekperimentalno dobijene adsorpcione izoterme za adsorpciju pesticida nikosulfurona, za sintetisane kompozitne materijale koji su kalcinirani i tretirani ultrazvukom, prikazane su na **slici 4-30**. Rezultati prikazani na ovoj slici pokazuju da je adsorpcija nikosulfurona na BEA zeolitu znatno manja od adsorpcije na sintetisanim kompozitima, što jasno govori o doprinosu HPW. Oblici adsorpcionih izoterma se menjaju u zavisnosti od načina pripreme kompozita i odgovaraju različitim tipovima adsorpcionih izoterma II, III i IV. Ako se uporede vrednosti adsorbovane količine nikosulfurona u merenom opsegu koncentracija vidi se da je adsorpcioni kapacitet od 25,8 mg/g (postignut pri koncentraciji od 55 mg/l) najveći za kompozit sa najnižim sadržajem HPW koji je ultrazvučno tretiran BHPW20U. Ovaj kapacitet je više od 2,5

puta veći od kapaciteta BEA zeolita i oko dva puta u odnosu na uzorak BHPW20. Naelektrisanje i raspodela naelektrisanja na površini kompozita utiče na adsorpcione rezultate. Porast adsorpcionog kapaciteta je očigledno sa jedne strane prouzrokovan pogodanim strukturnim rasporedom HPW na površini zeolita i povećanju dostupne površine koju omogućava ultrazvučni tretman. Adsorpcioni kapaciteti ostalih ispitivanih kompozita se kreću između 16 – 18 mg/g. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima katalitičke aktivnosti. Niži sadržaj HPW i veća dostupnost aktivnih centara dovodi do većeg stepena u konverziji etanola [211].

Maksimalna adsorbovana količina nikosulfurona koja je data u literature je iznosila 58 $\mu\text{g/g}$ za mikroporozni aktivni ugalj [212], što je više od 400 puta manje od vrednosti koje su dobijene u ovoj tezi za BPW uzorke. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost potencijalne primene ovih materijala kao adsorbenata za uklanjanje nikosulfurona iz vode.

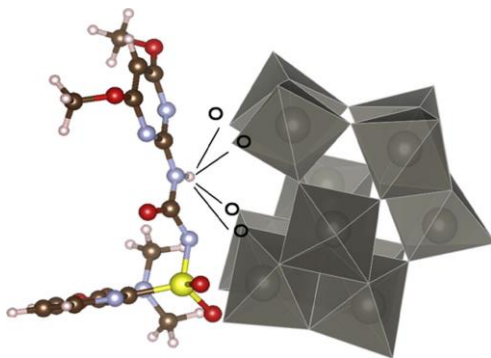


Slika 4-30. Adsorpcione izoterme nikosulfurona na BEA zeolitu (A) i sintetisanim kompozitima BPW20 (B), BPW40 (C) i BPW50 (D) pri pH=5, adsorpcioni kapacitet q_{exp} je uzet kao maksimalna količina po gramu uzorka adsorbovana u datim eksperimentalnim uslovima

Nikosulfuron se na BEA zeolitu i sintetisanim kompozitima adsorbira u molekularnom obliku. HPLC merenja, koja su primenjena za kvantifikaciju nikosulfurona, nisu dala potvrdu cepanja sulfonil-urea grupe. Brza hidroliza na površinskim kiselim centrima je predložena kao mehanizam od strane *Ukrainczyk-ove* i *Rashid-a* [213]. Uočeno je da se hromatografski pik koji odgovara nikosulfuronu opada u vremenu u hromatogramima alikvota uzetih iz suspenzija, i dodatni pikovi nisu detektovani. Ovaj rezultat može da bude potvrda molekulske adsorpcije bez cepanja nikosulfurona na aminopirimidin i piridilsulfonamid [214]. Sa druge strane, moguće je da su fragmenti razloženog nikosulfurona ostali adsorbovani na površini kompozita i da se, iz tog razloga, nisu mogli detektovati u supernatantu. U vezivanju nikosulfurona učestvuju aktivne grupe zeolita i aktivne grupe HPW.

Molekul nikosulfurona je molekul koji zbog složenosti svoje strukture može graditi vodonične veze i ostvarivati veći broj međumolekulskih *Van der Waals*-ovih interakcija. Jedan od mogućih mehanizama za vezivanje bilo bi građenje vodoničnih veza kako sa aktivnim grupama zeolita tako i sa aktivnim grupama HPW.

Vodonične veze su moguće interakcije između azota u sekundarnom aminu nikosulfurona i vodonika u zeolitskim van-mrežnim *Brønsted*-ovim centrima. Veći adsorpcioni kapacitet BPW kompozita nego BEA zeolita se može objasniti dodatnom interakcijom između HPW anjona i različitih oblika nikosulfurona. Tako, na primer, azot koji se u strukturi nikosulfurona nalazi u sekundarnom aminu (u protonovanoj formi) takođe može da ostvari vodoničnu vezu sa ne-vezujućim kiseonikom u HPW lakunarnoj strukturi, kao što je prikazano na **slici 4-31**. Ovaj oblik polianjona je poznat po svojoj povećanoj katalitičkoj reaktivnosti i ova je interakcija verovatna i zbog činjenice da se i neutralni i anjonski oblici nikosulfurona javljaju u rastvoru na pH = 5.



Slika 4-31. Šema četiri moguće interakcije molekula nikosulfurona sa lakunarnoj anjonom $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ u alkalnoj sredini na pH 7,5 - 8

Ravnotežni podaci za adsorpciju nikosulfurona na BPW uzorcima su fitovani uz korišćenje *Langmuir-ove*, *Freundlich-ove* i *Langmuir-Freundlich-ove* izoterme. Na mnogobrojne procese adsorpcije u rastvoru zbog heterogenosti površine se ne [215] može primeniti Langmuir-ov model. Takva je empirijski *Freundlich-ov* model izoterme (FM) [7] koji pretpostavlja heterogenu raspodelu adsorpcionih centara i ma oblik $q = K \cdot C^{1/n}$, gde je q količina adsorbata adsorbovana na adsorbentu u mg/g, C je ravnotežna koncentracija (mg/ L), dok su K i n konstante koje predstavljaju adsorpcioni kapacitet i intenzitet adsorpcije, tim redosledom. Da bi se zadržao određeni stepen heterogene raspodele adsorpcionih centara, ali i da bi se izbeglo beskonačno povećanje adsorpcije sa koncentracijom, korisno je upotrebiti *Langmuir-Freundlich-ov* model (LFM) adsorpcione izoterme: $q/q_m = K \cdot C^{1/n} / (1 + K C^{1/n})$, gde je q_m (mg/g) maksimalna količina adsorbata koja može da formira monosloj na adsorbentu. Ovaj model se može primeniti na adsorpciju na neuniformnim površinama dok K predstavlja konstantu koja je u vezi sa energijom vezivanja adsorbata za adsorpcioni centar. FM i LFM modeli daju kontinualnu funkciju raspodele adsorpcionih centara sa beskonačnim brojem različitih adsorpcionih mesta što omogućava da se korišćenjem modela proceni heterogenost površine adsorbenta [152]. Indeks heterogenosti se označava kao $1/n$ i može imati vrednosti u opsegu 0 – 1 za FM izotermu, i raste kako opada heterogenost površine. U slučaju LFM izoterme, indeks heterogenosti ukazuje na homogenu raspodelu adsorpcionih centara kada je blizak vrednost 1, dok svako odsupanje od jedinice ukazuje na postojanje energetske heterogene površine adsorbenta. U **tabeli 4-9** su dati parametri izračunati iz adsorpcionih izoterma za uzorke čije su eksperimentalne vrednosti davale dobru korelaciju sa modelima FM ili LFM. Dobijene vrednosti parametara ukazuju na energetske heterogene površine koja je prisutna kod uzoraka koji nisu sadžavali veliki udeo HPW. Zbog velike strukturne složenosti molekula nikosulfurona i složenosti koja potiče od površinske strukture sintetisanih uzoraka sa najvećim sadržajem HPW jednostavna interpretacija LF ili LFM izotermama nije dala pouzdane rezultate.

Adsorpcioni rezultati pokazuju da sintetisani uzorci imaju energetske heterogene površine čija se heterogenost međusobno razlikuje u zavisnosti od udela HPW i načina pripreme uzoraka.

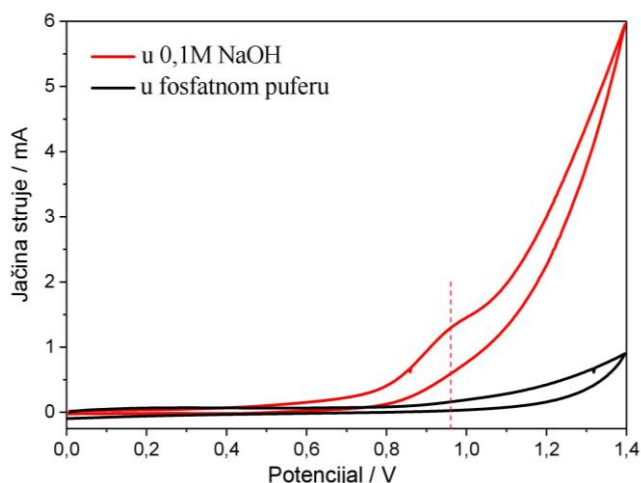
Tabela 4-9. Parametri sorpcije izračunati iz adsorpcijskih izoterma

Uzorak	q_{exp} (mg/g)	Langmuir–Freundlich-ova izoterma			Freundlich-ova izoterma		
		K_{LFM} (l^n/mg^n)	1/n	R^2	K_{FM} ($\text{l}^n\text{mg}^{1-n}/\text{g}$)	1/n	R^2
BEA	11,9	$8 \cdot 10^{-5}$	0,8	0,96	0,5	0,7	0,96
BPW40	17,6	$8 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,94	0,6	0,8	0,93
BPW20C	15,4	$9 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,99	0,7	0,7	0,99
BPW40C	18,3	$9 \cdot 10^{-5}$	3,0	0,90	1,0	0,7	0,96
BPW20U	25,8	$2 \cdot 10^{-4}$	0,9	0,89			
BPW40U	18,5	$9 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,98			

4.2.4. Elektrohemijska određivanje fenolâ na kompozitima BEA zeolita u vodenim rastvorima

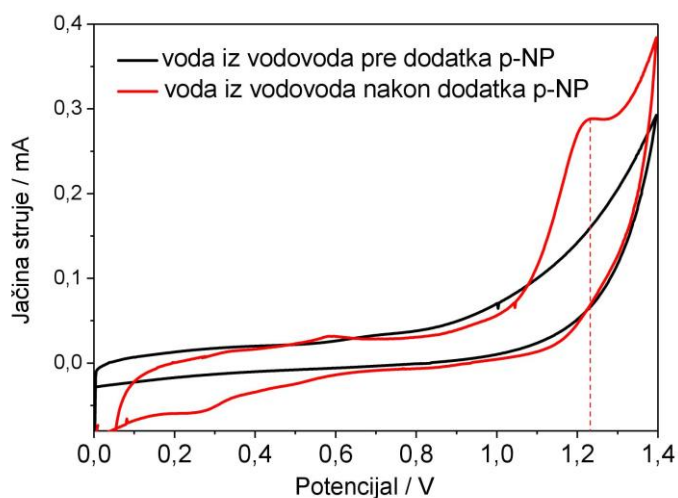
4.2.4.1. Određivanje fenola u neutralnoj i alkalnoj sredini

Vode u realnim uslovima mogu biti različite pH vrednosti, pa je ispitana potencijalna primena BPW-PANI kompozitnih elektroda za određivanje fenola u neutralnoj i baznoj sredini. Na cikličnom voltamogramu snimljenom pomoću BPW50C-PANI elektrode u rastvoru p-nitrofenola u fosfatnom puferu pH = 7, ne uočava se pik koji potiče od oksidacije p-nitrofenola. Sa druge strane, oksidacioni pik na oko 1,0 V se može uočiti na cikličnom voltamogramu snimljenom pomoću iste elektrode u rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M NaOH (slika 4-32), što ukazuje na to da se pripremljene kompozitne BPW-PANI elektrode mogu koristiti za određivanje p-nitrofenola u baznim sredinama.



Slika 4-32. Ciklična voltametrijna krivica BPW50C-PANI kompozita u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M NaOH i u pH 7 fosfatnom puferu, pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} .

Imajući u vidu da je pH vrednost u vodi iz javnim sistema za snabdevanje između 7 i 8, ispitana je mogućnost upotrebe pripremljenih kompozitnih elektroda za elektrohemijsku detekciju fenola u realnim uzorcima voda. Za tu svrhu, snimljeni su ciklični voltamogrami BPW50C-PANI kompozitne elektrode u vodi za piće iz vodovoda za javno snabdevanje Grada Beograda, pre i nakon dodatka p-nitrofenola, tj. u rastvoru 1 mM p-nitrofenola u vodi iz beogradskog vodovodnog sistema. Strujni pik koji odgovara oksidaciji p-nitrofenola pojavljuje se na oko 1 V i to bez ikakvog prethodnog tretiranja uzorka vode, **slika 4-33**. Na osnovu ovoga, možemo zaključiti da se kompozitne elektrode na bazi BPW-PANI mogu koristiti za detekciju p-nitrofenola u stvarnim uzorcima voda, što daje mogućnost za korišćenje ovih materijala u zaštiti životne sredine, odnosno za pripremu kompozitnih elektroda koje se mogu koristiti za elektrohemijsku detekciju polutanata u različitim vodama.

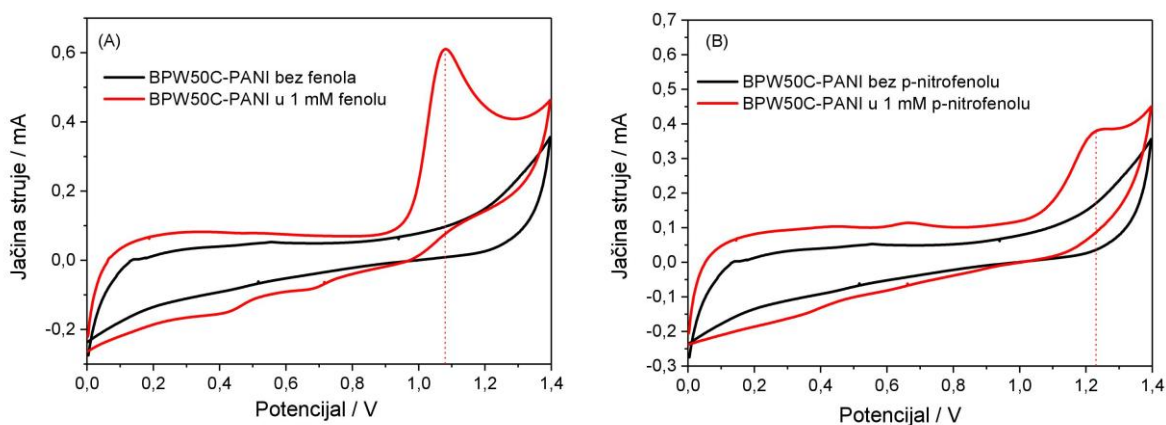


Slika 4-33. Ciklična voltametrijna na BPW50C-PANI elektrodi u vodi za piće iz beogradskog vodovodnog sistema pre dodatka p-nitrofenola i nakon dodatka p-nitrofenola, pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} .

4.2.4.2. Određivanje fenola u kiseljoj sredini

Na kontrolnim voltamogramima kompozitnih BPW-PANI elektroda snimljenim u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, kao osnovnom elektrolitu bez prisustva fenola, u opsegu intervala od 0,0 do 1,4 V ne javljaju se pikovi, **slika 4-34**, primer BPW50C-PANI kompozita. Nasuprot tome, na cikličnim voltamogramima datih kompozitnih elektroda snimljenim u 1 mM rastvoru fenola u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ u opsegu potencijala od 0,0 do 1,4 V dolazi do pojave karakterističnih pikova kako jednog šireg pika na oko 0,4 V u oblasti nižih vrednosti potencijala, tako i jedan jasno definisan pik na oko 1,0 V u oblasti viših potencijala

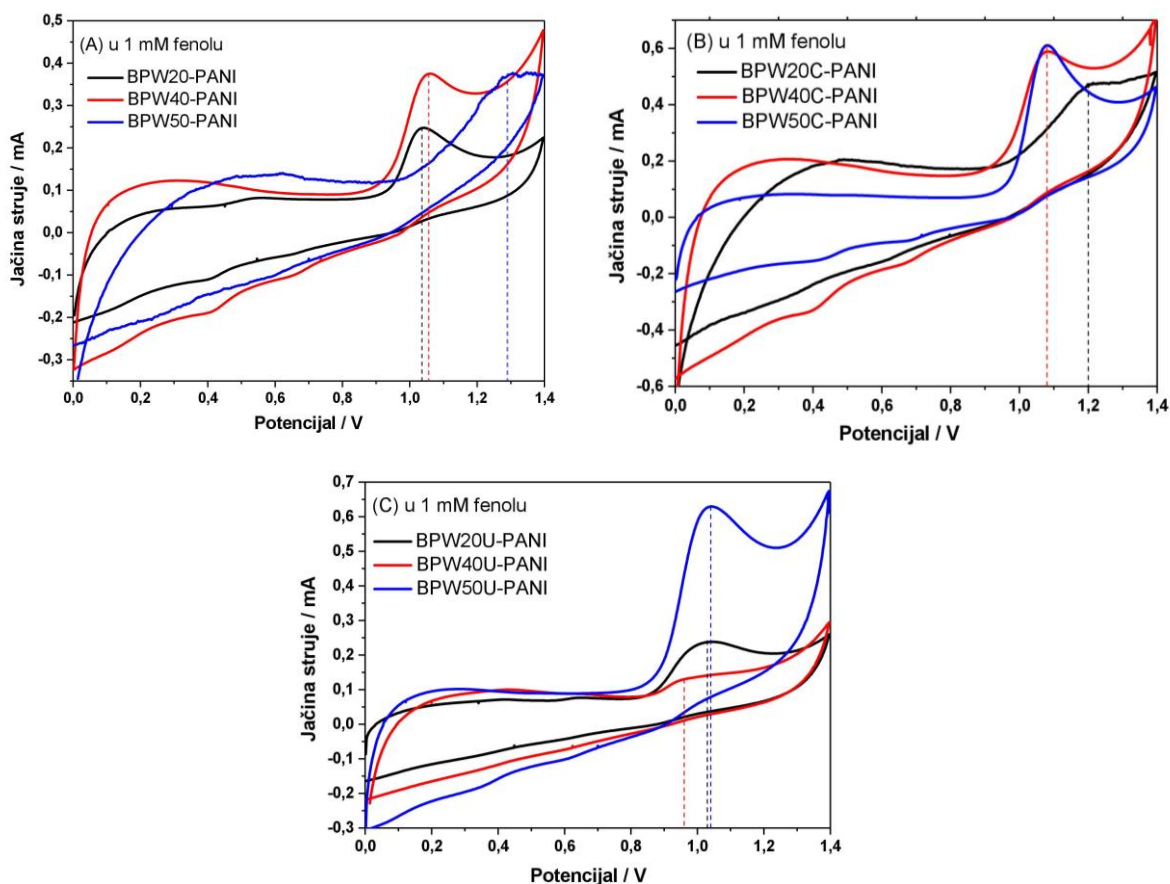
između, **slika 4-35**, što je u saglasnosti sa ranijim istraživanjima oksidacije fenola do hidrohinona (p-benzokinon) i katehola (o-benzokinon) [87], [216]. Takođe, na cikličnim voltamogramima ovih elektroda snimljenim u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄ u opsegu potencijala od 0,0 do 1,4 V dolazi do pojave karakterističnih pikova kako jedan širi pik na oko 0,4 V u oblasti nižih potencijala, tako i jedan jasno definisan pik na oko 1,2 V u oblasti viših potencijala, **slika 4-36**, što odgovara literaturnim podacima [42, 43, 59].



Slika 4-34. Ciklična voltametrij BPW50C-PANI kompozita u (A) 1,0 mM fenolu u 0,1 M H₂SO₄, i u (B) 1,0 mM p-nitrofenolu u 0,1 M H₂SO₄ snimljeni pri brzini polarizacije od 10 mVs⁻¹.

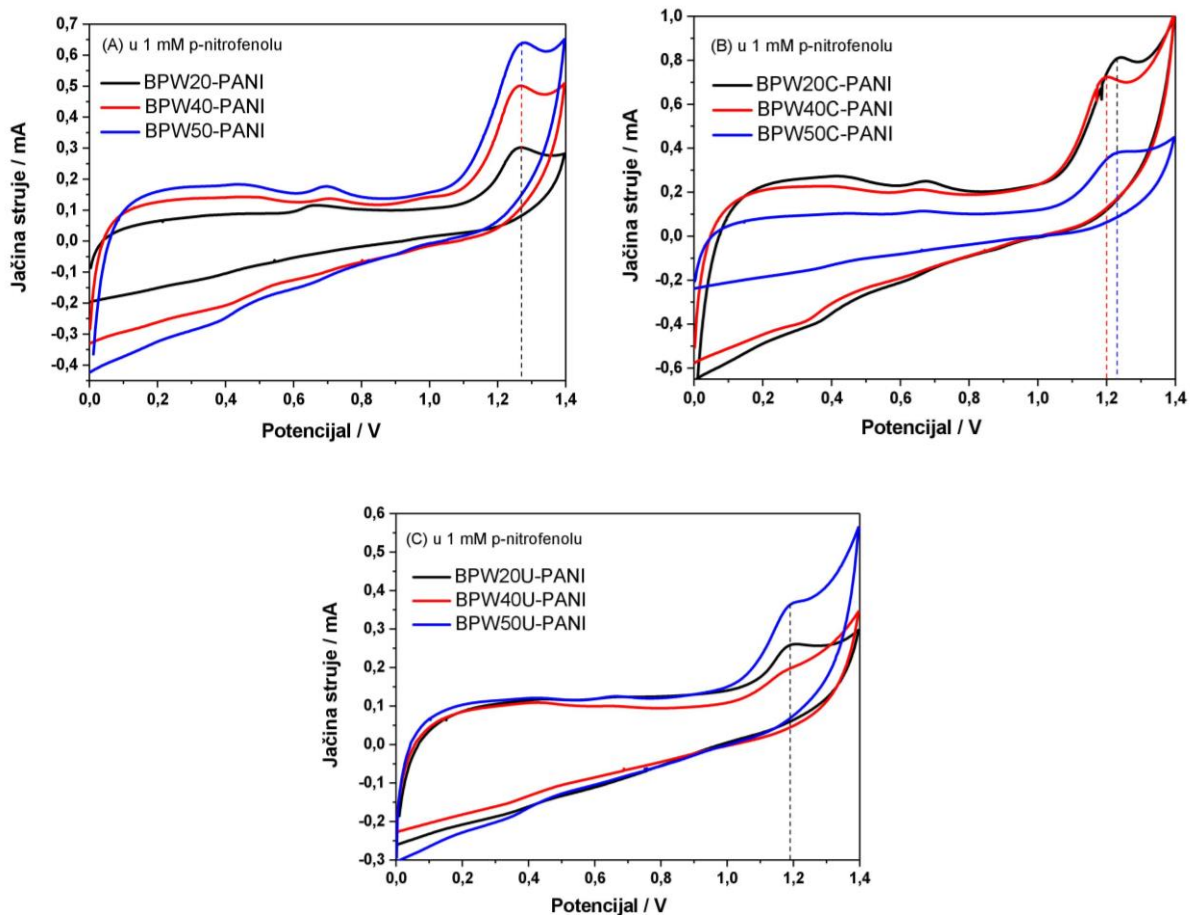
Kompozitne elektrode BPW40-PANI i BPW50-PANI daju slične jačine struje pika u rastvoru 1mM fenola (oko 0,29 i 0,25 mA posle oduzimanja odziva pozadine, respektivno), koje su veće nego jačina struje pika dobijene pomoću BPW20-PANI elektrode (oko 0,17 mA), **slika 4-35A**. Na cikličnom voltamogramu BPW50-PANI elektrode može se uočiti da je drugi pik koji potiče od oksidacije fenola pomeren ka pozitivnijim vrednostima potencijala, odnosno na 1,29 V. Ciklični voltamogrami snimljeni na elektrodama napravljenim od kompozita tretiranih ultrazvukom ili kalciniranih BPW uzoraka pokazuju pikove koji odgovaraju oksidaciji fenola na sličnim potencijalima, kao i u slučaju kompozita na bazi netretiranih BPW uzoraka. Među kompozitima sa ultrazvučnim tretiranim BPW uzorcima, BPW50U-PANI daje najviši strujni odziv (oko 0,53 mA), zatim BPW20U-PANI i na kraju BPW40U-PANI (oko 0,06 mA), **slika 4-35B**. U slučaju kompozita sa kalciniranim BPW uzorcima, jačine struje pika na cikličnim voltamogramima snimljenim pomoću kompozitnih elektroda BPW40C-PANI i BPW50C-PANI su veće nego u slučaju BPW20C-PANI elektrode,

slika 4-35C. Među svim analiziranim uzorcima, kompozitna elektroda BPW50U-PANI daje najviši strujni odziv usled oksidacije fenola.



Slika 4-35. Ciklična voltametrija BPW-PANI kompozita, koji su sušeni (A), kalcinirani (B) i tretirani ultrazvukom (C) u 1,0 mM fenolu u 0,1 M H_2SO_4 , snimljeni pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} .

Ciklični voltamogrami pripremljenih kompozitnih elektroda snimljeni su, takođe, u rastvoru 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 u istom opsegu potencijala od 0,0 do 1,4 V. Jedan nejasan pik i drugi jasno definisani pik koji odgovaraju elektrohemijskoj oksidaciji p-nitrofenola mogu se uočiti na cikličnim voltamogramima svih pripremljenih uzoraka na 0,4 V i 1,2 V, respektivno, **slika 4-36**. Sa kompozitnom elektrodom BPW50-PANI dobija se najviša jačina struje pika usled oksidacije p-nitrofenola (0,48 mA), dok se sa elektrodom BPW20-PANI dobija najmanji strujni odziv (0,19 mA), **slika 4-36A**. Kompozitne elektrode sa kalciniranim BPW uzorcima daju veće vrednosti jačine struje oksidacije p-nitrofenola nego elektrode sa BPW uzorcima tretiranim ultrazvukom. Među svim analiziranim uzorcima, kompozitna elektroda BPW20C-PANI daje najveću vrednost jačine struje pika usled oksidacije p-nitrofenola (0,6 mA).



Slika 4-36. Ciklična voltometrija BPW-PANI kompozita, koji su sušeni (A), kalcinirani (B) i tretirani ultrazvukom (C) u 1,0 mM p-nitrofenolu u 0,1 M H₂SO₄, snimljeni pri brzini polarizacije od 10 mVs⁻¹.

Različito ponašanje u smislu različitih vrednosti jačine struje pika snimljenih na ovde testiranim kompozitnim materijalima, posledica su razlike u njihovoj električnoj provodljivosti i morfologije BPW kompozitnih materijala. Naime, kao što već rečeno, svi pripremljeni i analizirani kompozitni materijali primenljivi su za elektrohemijску detekciju fenola. Najveća jačina struje koja potiče od oksidacije fenola registrovana je kod BPW50U-PANI uzorka, koji ima najveću električnu provodljivost među svim sintetisanim materijalima. Kao što je spomenuto, elektrohemijška oksidacija fenola na elektrodama na bazi zeolita uključuje adsorpciju ovih jedinjenja unutar strukture zeolita [45, 46]. Zbog svog električnog polja, zeoliti orijentišu molekule koji se približavaju njihovoj površini, što dovodi do povećanja brzine redoks reakcije [217]. Takođe, rastvor ulazi u mikroporoznu strukturu zeolita kroz njihove velike pore, što dovodi do koncentrisanja fenola u poroznoj strukturi zeolita, tj. povećava se količina fenola koja može da učestvuje u reakciji elektrohemijške oksidacije. Zbog velike unutrašnje

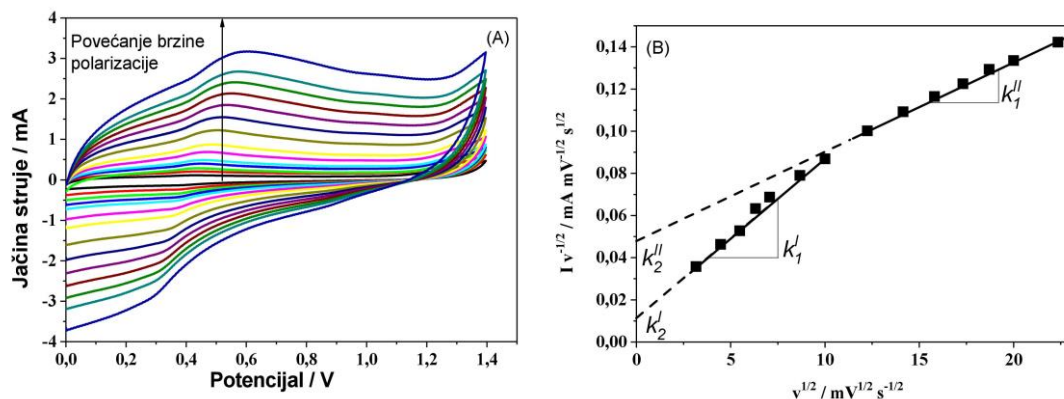
porozne zapremine zeolita, povećana je kontaktna površina, što dovodi do smanjenja potencijala oksidacije i povećanja brzine oksidacije. U **tabeli 4-10** prikazane su jačine struje pikova na karakterističnim potencijalima za sve BPW-PANI kompozite.

Tabela 4-10. Pregled jačine struje pikova na karakterističnim potencijalima za fenol i p-nitrofenol za sve sintetisane uzoraka BPW-PANI kompozita

Kompozit BPW-PANI	fenol		p-nitrofenol	
	I_{max} / mA	E / V	I_{max} / mA	E / V
BPW20-PANI	0,17	1,03	0,190	1,27
BPW40-PANI	0,29	1,05	0,350	1,27
BPW50-PANI	0,25	1,29	0,480	1,27
BPW20C-PANI	0,29	1,20	0,600	1,22
BPW40C-PANI	0,43	1,08	0,510	1,27
BPW50C-PANI	0,49	1,08	0,250	1,22
BPW20U-PANI	0,16	1,03	0,120	1,19
BPW40U-PANI	0,06	0,96	0,100	1,19
BPW50U-PANI	0,53	1,04	0,240	1,19

PANI doprinosi poboljšanom odgovoru kompozitnih elektroda na prisustvo fenolnih jedinjenja svojom velikom specifičnom površinom ($317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i, što je važnije, visokom električnom provodljivošću ($0,83 \text{ S cm}^{-1}$) [157]. Takođe, poznato je da nanostrukturni ugljeni materijali povećavaju stabilnost odgovora elektrode na jedinjenja fenola [180].

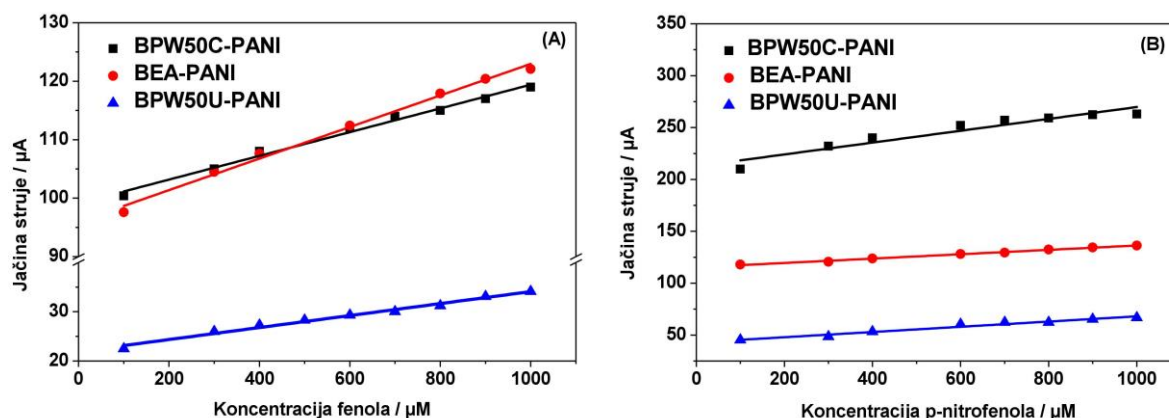
Analiza uticaja difuzije i adsorpcije na elektrohemijski odgovor kompozitnih elektroda na oksidaciju fenola, ciklični voltamogrami elektrode BPW50C-PANI snimljeni su u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 sa povećanjem brzine polarizacija od 10 do 500 mV s^{-1} , **slika 4-37A**.



Slika 4-37. Ciklična voltametrij BPW50C-PANI elektrode u 1 mM rastvoru p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 pri brzinama polarizacije u intervalu od 10 do 500 mV s^{-1} (A) i odgovarajućom pravom $i \cdot v^{-1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2$ (B).

Jačina struje pika na oko 1,2 V, koji potiče od oksidacije p-nitrofenola, prikazana je u funkciji brzine polarizacije, $i = f(v)$, i u funkciji kvadratnog korena brzine polarizacije, $i = f(v^{1/2})$, pri čemu linearna zavisnost u prvom slučaju ukazuje da su površinski adsorbovane vrste uključene u reakciju, dok linearna zavisnost u drugom slučaju ukazuje da je proces difuziono kontrolisan. Uočeno je da je zavisnost linearna u oba slučaja, ali da se nagibi dve prave menjaju za brzine polarizacije veće od 100 mV s^{-1} . Za dodatnu analizu uticaja ova dva procesa na odgovor kompozitnih elektroda na prisustvo fenola, jačina struje pika predstavljena je u funkciji brzine polarizacije i kvadratnog korena brzine polarizacije, tj. $i = k_1v + k_2v^{1/2}$ ili $i \cdot v^{-1/2} = k_1v^{1/2} + k_2$, kao što je prikazano na **slici 4-37B**. Može se uočiti postojanje dva regiona linearnosti. Konstanta brzine k_1 koja je vezana za proces adsorpcije, opada za brzine veće od 100 mV s^{-1} , dok konstanta brzine k_2 , koja je vezana za proces difuzije, raste za brzine polarizacije veće od 100 mV s^{-1} .

Za potrebe određivanja granice detekcije fenola pomoću BPW-PANI kompozitnih elektroda, snimljeni su ciklični voltamogrami u 0,1 M rastvoru H_2SO_4 sa postepenim povećanjem koncentracije fenola ili p-nitrofenola od 0,1 do 1,0 mM sa korakom od $100 \mu\text{M}$. Granica detekcije je određena crtanjem strujnog odgovora (jačine struje pika) u funkciji koncentracije, $i_p = f(c)$, **slika 4-38**, i korišćenjem 3σ metoda (**jednačina 4.1**).



Slika 4-38. Strujni odgovor odabranih elektroda na bazi zeolita (BPW50C-PANI, BEA-PANI i BPW50U-PANI) u funkciji koncentracije fenola (a) i p-nitrofenila (b).

U **tabeli 4-11** su sumirani rezultati određivanja fenola i p-nitrofenola u kiseljoj sredini upotrebom elektrode napravljene od kompozita BPW-PANI, kao i elektroda napravljenih od njegovih individualnih komponenti. Može se primetiti da su struja pika dobijena na kompozitnim elektrodama elektrodi veća u odnosu na struju dobijenu na

BEA-PANI i PANI elektrodama. Najniža granica detekcije je dobijena na kompozitnoj elektrodi BPW50U-PANI.

Tabela 4-11. Granice detekcije sa standardnom devijacijom (SD) određivanja, potencijal pika i jačina struje pika oksidacije fenola i p-nitrofenola u kiseloj sredini dobijene upotrebom PANI, BEA-PANI i kompozitnih elektroda BPW50U-PANI i BPW50C-PANI.

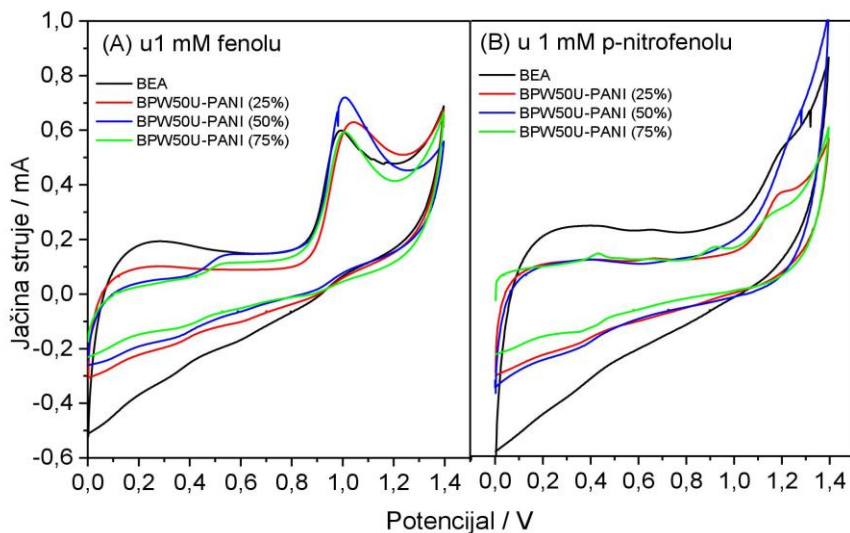
Granica detekcije / μM	fenol	p-nitrofenol
PANI		94,5
BEA-PANI	97,0	122,0
BPW50U-PANI	66,1	77,1
BPW50C-PANI	85,8	106,0

Pokazalo se da je granica detekcije fenola, odnosno p-nitrofenola na BPW50U-PANI kompozitnoj elektrodi 66,1 μM , odnosno 77,1 μM , respektivno. Sve ostale korišćene kompozitne elektrode pokazale su manju osetljivost za određivanje fenola i p-nitrofenola, odnosno više vrednosti granice detekcije određivanja ovih jedinjenja. Sa elektrodom na bazi BPW50C-PANI, dobijene su više vrednosti granice detekcije i to 85,8 μM za fenol i 106 μM za p-nitrofenol. Treba napomenuti da je granica detekcije fenola i p-nitrofenola testiranom kompozitnom elektrodom BEA-PANI najveća i da iznosi 97 μM za fenol, odnosno 122 μM za p-nitrofenol. Ponavljanje eksperimenata pokazuje da je reproduktivnost rezultata dobra, sa standardnom devijacijom u opsegu od 5,7 do 7,3 %.

4.2.4.3. Uticaj PANI na određivanje fenola

Posebno značajno je određivanje uticaja sastava kompozitnih materijala na osetljivost elektrohemijske detekcije fenola. Sa tim ciljem snimljeni su ciklični voltamogrami u rastvorima fenola i p-nitrofenola pomoću elektroda od čistog BEA zeolita, kao i na kompozitnim elektrodama BPW50U-PANI sa 25, 50 i 75 % BPW50U, odnosno 75, 50 i 25 % PANI, respektivno, **slika 4-39**. Na ciklovoltamogramima uzoraka sa 25 i 50% BPW50U javlja se pik usled oksidacije fenola na oko 1,0 V sa sličnim vrednostima jačine struje pika od oko 0,55 mA, što je više od jačine struje pikova snimljenih pomoću elektroda na bazi 75% BPW50U ili čiste BEA (oko 0,45 mA), **slika 4-39A**.

U rastvoru p-nitrofenola elektroda BPW50U-PANI (50%) daje najveću jačinu struje pika koja odgovara oksidaciji p-nitrofenola na oko 1,2 V (oko 0,50 mA), a prate je po vrednostima elektroda od čistog BEA zeolita (oko 0,30 mA), BPW50U-PANI (25%) (0,23 mA), dok BPW50U-PANI (75%) daje najmanju jačinu struje pika (oko 0,13 mA), **slika 4-39B**.



Slika 4-39. Ciklična voltametrija na elektrodama od čistog BEA i elektrodama sa 25, 50 i 75 masenih % BPW50U u BPW50U-PANI kompozitnom materijalu u (A) 1 mM fenola i (B) 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H_2SO_4 pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} .

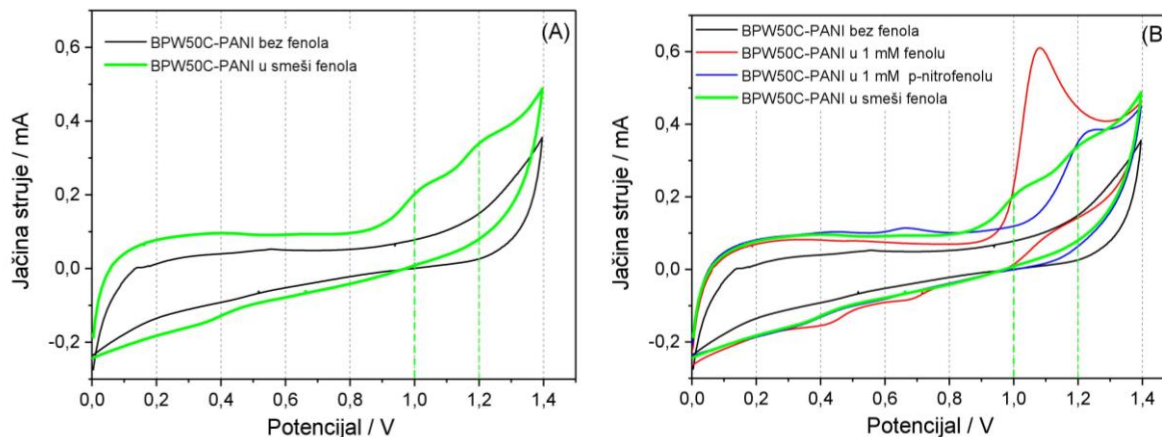
Ciklični voltamogrami u rastvorima fenola i p-nitrofenola na elektrodama BEA-PANI kompozita koji ne sadrži HPW, kao i na kompozitnim elektrodama BPW50U-PANI sa 75, 50 i 25 % PANI su pokazali da udeo polianilina u sastavu kompozitnih elektroda utiče na oblik krivih i položaje oksidacionih pikova u cikličnim voltagramima.

Treba napomenuti da kompozitna elektroda BPW50U-PANI (50%) daje 10 puta veće jačine struje pika tokom oksidacije p-nitrofenola nego elektroda od čistog PANI. Naime, PANI elektroda se pokazala kao primenljiva za detekciju fenola u smislu da je dala strujni odgovor usled oksidacije p-nitrofenola, ali sa jačinom struje pika od samo 0,068 mA [122].

4.2.4.4. *Simultano određivanje fenola i p-nitrofenola*

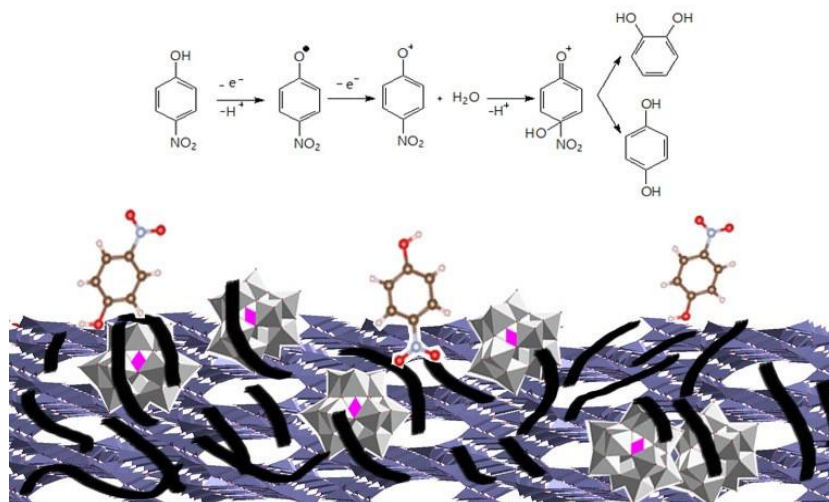
Imajući u vidu da se u realnim uslovima polutanti uglavnom nalaze u smeši, važno je ispitati mogućnost primene BPW-PANI kompozitnih elektroda za simultano određivanje više fenolnih jedinjenja. U ovom slučaju ispitana je mogućnost primene pripremljenih kompozitnih elektroda za simultano određivanje fenola i p-nitrofenola u

kiseloj sredini. Ciklični voltamogrami snimljeni kompozitnom BPW50C-PANI elektrodom u rastvoru 1 mM fenola i 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄ pokazuju tri karakteristična pika, širok pik na oko 0,2 V i dva jasna pika na oko 1,0 i 1,2 V (**slika 4-40**). Zaključuje se da pik na 1,0 V potiče od oksidacije fenola, dok pik na 1,2 V potiče od oksidacije p-nitrofenola.



Slika 4-40. Ciklična voltametrija BPW50C-PANI elektrode u rastvoru 1 mM fenola i 1 mM p-nitrofenola u 0,1 M H₂SO₄ prikazana uporedo sa cikličnom voltametrijom BPW50C-PANI u rastvoru 0,1 M H₂SO₄ (A) i uporedo sa cikličnom voltametrijom BPW50C-PANI u rastvoru 0,1 M H₂SO₄, u 1 mM p-nitrofenolu u 0,1 M H₂SO₄ i u 1 mM fenolu u 0,1 M H₂SO₄ (B), pri brzini polarizacije od 10 mVs⁻¹.

Oksidacija fenola i p-nitrofenola do katehola i hidrohinon dešava se na aktivnim centrima kompozita BPW-PANI. Pretpostavljeni izgled kompozita BPW-PANI, na osnovu rezultata površinske i strukturne karakterizacije kompozita i podataka elektroanalitičkih merenja, zajedno sa šemom oksidacije p-nitrofenola, prikazan je na **slici 4-41**.



Slika 4-41. Izgled kompozita BPW-PANI sa mogućom aktivnim centrima sa oksidacijom p-nitrofenola

V Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije su istražene karakteristike novih elektrodnih materijali na bazi kompozita zeolita sa heteropoli kiselinom $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) i karbonizovanim polianilinom (PANI) za elektrohemijsku detekciju fenola.

Cikličnom voltametrijom u opsegu potencijala od 0 do 1,5 V, gde se javljaju karakteristični maksimumi struje oksidacije fenola, p-nitrofenola i 5-aminofenola, u neutralnim, alkalnim i kiselim vodenim rastvorima ispitana je elektranalitička aktivnost sintetisanih kompozitnih materijala.

Kompozitni materijali su sintetisani sa dva tipa zeolita: FAU (X i Y) i BEA, koji su jonski provodnici i karbonizovanim nanostrukturnim polianilinom, kao elektronskim provodnikom. BPW kompoziti su sintetisani u postupku impregnacije iz vodenih suspenzija BEA zeolita sa heksahidratom 12-volframfosforne kiseline (HPW).

Treba naglasiti da su novi novi elektrodni materijali na bazi BEA zeolita, heteropoli kiseline $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) i karbonizovanog polianilina (PANI) prvi put sintetisan u ovoj tezi.

Difrakcija X-zraka na prahu, FTIC spektri i SEM mikroskopija X (Si/Al=1,2) i Y (Si/Al=1,2) zeolita i njihovih jonoizmenjenih formi katjonima Mn^{2+} i Cu^{2+} , pokazuju da nema značajne promene u strukturi zeolita usled jonske izmene. Kristalna struktura Y zeolita bolje je očuvana zbog većeg Si/Al odnosa. Smanjeni intenziteti pojedinih CuX refleksija nedostatak karakterističnih traka u IC spektrima ukazuje na mali gubitak kristaličnosti ovog zeolita. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije zeolita FAU i jonoizmenjenih oblika potvrđuju da zamena Na^+ jona sa Mn^{2+} i Cu^{2+} nije uticala na morfološke karakteristike osnovnog X i Y zeolita, već je samo rezultiralo česticama manjih veličina kod MnX i CuX. Takođe, SEM pokazuje da su PANI nanotubusi vezani na površini zeolita čineći da morfologija kompozita bude hrapavija od morfologije čistog zeolita, kao i da se nalaze između čestica zeolita povezujući ih.

Elektroanalitička merenja u neutralnim i baznim sredinama potvrđuju u literaturi prepoznate probleme elektroanalitičke detekcije fenola u alkalnim i neutralnim sredinama. Sve kompozitne FAU-PANI elektrode pokazuju povećanje struje u rastvorima fenola, ali se samo u slučaju NaX-PANI i MnX-PANI kompozita na cikličnim voltamogramima u neutralnim rastvorima javljaju karakteristični maksimumi.

Kontinualnim cikliranjem utvrđeno je da kompozitne elektrode NaX-PANI i Mn-PANI nemaju potrebnu stabilnost i da se nakon malog broja ciklusa pasiviziraju.

Utvrđeno je da kiseloj sredini sintetisane kompozitne FAU-PANI elektrode pokazuju poboljšane elektrohemijske osobine kako u poređenju sa komponentama kompozita (FAU zeoliti i PANI) tako i sa nemodifikovanom elektrodom od staklastog ugljenika i elektrodnim materijalima datim u literaturi. Najveću struju oksidacionog pika je dao MnX-PANI kompozit (0,58 mA), a najnižu granicu detekcije NaX-PANI (1,75 μ M). Granica detekcije nitrofenola NaX-PANI kompozitne elektrode je niža u poređenju sa granicom detekcije koju daje čista PANI elektroda 94,5 μ M i niza elektrohemijskih senzora datih u literaturi. U poređenju sa elektrodnim materijalima koji imaju veću osjetljivost od NaX-PANI kompozit pokazuje veću stabilnost, jer se elektroda ne pasivizira ni posle 10 uzastopnih ciklusa. Cikličnim voltamogrami na NaX-PANI elektrodi pokazuju karakteristične pikove za oksidacije p-nitrofenola, 5-aminofenola i fenola a rezultati pokazuju da se ova kompozitna elektroda može primeniti za simultano određivanje fenolnih jedinjenja u kiseloj sredini.

Sintetisani su BWP kompoziti protonske forme zeolita BEA (HBEA) sa različitim udelom HPW (20, 40 i 50 masenih % pri impregnaciji). Pokazano je da strukturne i elektrohemijske karakteristike kompozita BWP zavise kako od udela HPW tako i od načina pripreme (sušenja, ultrazvučnog tretmana i kalcinacije) uzoraka.

Difrakcija X-zraka na prahu i FTIC spektri sintetisanih kompozita BPW pokazuju je da HPW molekuli dovode do promena kristalne rešetke BEA zeolita. Uočeno je smanjenje intenziteta i relativno širenje karakterističnih difrakcionih refleksija, kao i pomeranje maksimuma karakterističnih vibracionih traka, što ukazuje na jaku interakciju BEA zeolita sa HPW. Ramanski spektri čvrstih sintetisanih kompozita, pokazuju da interakciji složenog molekula HPW sa zeolitskom strukturom značajno zavisi od načina sintetisanja kompozita. TG/DTA krive snimljene za BEA zeolit i kalcinisane kompozite pokazuju pomeranje temperature maksimuma nisko temperaturnog pika (sa 123°C za BEA zeolit na 147 °C za kompozit BPW20C). Veći udeo HPW u kompozitu dovodi do pojave egzotermnih pikova, BPW40C (571 °C i 910 °C) i BPW50C (559 °C i 913 °C), koji se mogu pripisati faznim transformacijama HPW. Međusobnu interakciju BEA zeolita i HPW u kompozitu potvrđuju i merenja elektroprovodljivosti, pri čemu utvrđeno da elektroprovodljivost zavisi od načina

pripreme materijala, najniža je za kalcinisanе uzorke, ali i da raste sa porastom udela HPW, jer raste protonska provodljivost, pa uzorak BPW50U ima za čitav red veličine veću provodljivost od ostalih uzoraka. Ispitivanje teksturalnih svojstava BPW kompozitnih materijala pokazala su da dodatak HPW menja ukupnu površinu, kao i da način pripreme BPW kompozita utiče na specifičnu površinu mezopora. Rezultati ispitivanja BPW kompozita SEM mikroanalizom pokazuju da se morfologija površine menja sa povećanjem udela HPW. Rezultati XRD, FTIC, Ramanske spektroskopije, TG/DTG i SEM analiza jasno pokazuju da u sintetisanim uzorcima HPW ostvaruje značajnu interakciju sa zeolitom BEA. HPW se nalazi dominantno na površini zeolita a ne u zeolitskim kanalima što je potvrđeno ispitivanjem katalitičke aktivnosti sintetisanih kompozita u test reakciji dehidracije etanola. Svi sintetisani uzorci i BEA zeolit imaju visok stepen konverzije što je dokaz da su kanali BEA zeolita ispunjeni etanolom, a ne HPW-om a da povećanje stepena konverzije za oko 5-8 % u prisustvu HPW-a ukazuje na doprinos HPW koji ubrzava katalitičku reakciju na površini.

Sintetisani kompoziti su dodatno karakterisani u vodenim rastvorima, jer je cilj teze sinteza elektrodnih materijala za detekciju fenolnih jedinjenja iz vodenih rastvora. Pokazano je da osobine kompozita BPW u rastvorima zavise od sastava i načina sinteze materijala, što je potvrđeno ramanskim spektrima suspenzija i merenjem njihovog zeta potencijala. Negativnost površine raste u prisustvu HPW-a što je posledica doprinosa anjona HPW-a na površini zeolita. Rezultati adsorpcije nikosulforona, koji se zbog svog kinetičkog dijametra adsorbuje samo na površini zeolita ukazuju da energetska heterogenost površine zavisnosti kako od udela HPW tako i od načina pripreme uzoraka. Ovi rezultati takođe potvrđuju da se HPW molekul vezuje za površinu zeolita tipa BEA

Elektroanalitička aktivnost sintetisanih BPW uzoraka u vodenim rastvorima fenola i nitrofenola ispitivana je u vidu kompozita BPW-PANI, u kojima PANI čini 75 masenih procenata. U neutralnoj sredini ciklični voltamogrami na BPW-PANI kompozitnim elektrodama ne pokazuju odgovarajuće pikove za oksidaciju fenola i p-nitrofenola. U jako alkalnoj sredini na pH= 13 se pojavljuju karakteristični maksimumi ali se elektrode već nakon nekoliko ciklusa pasiviziraju.

Utvrđeno je da su kiseloj sredini BPW-PANI kompozitne elektrode aktivne u detekciji fenola i p-nitrofenola, pri čemu njihove elektrohemijske karakteristike zavise od sastava i načine pripreme kompozita. Sve elektrode kao i kompozitna elektroda

BEA-PANI u ispitivanom opsegu koncentracija pokazuju linearnu zavisnost jačina struje sa koncentracijom. BPW50U-PANI kompozitna elektroda pokazuje najvišu struju oksidacije fenola (0,55 mA), dok je BPW20C-PANI dala najvišu struju oksidacije p-nitrofenola (0,60 mA). Utvrđeno je da najnižu granicu detekcije za fenol i p-nitrofenol ima BPW50U-PANI kompozitna elektroda 66,1 i 77,1 μM , respektivno, što je najniža granica detekcije za sintetisane BPW-PANI kompozitne elektrode. BPW-PANI kompozitne elektrode su stabilne jer i nakon višestruko ponovljenih ciklusa ne pokazuju rezistenciju.

Cikličnim voltamogrami na BPW20C-PANI elektrodi pokazuju karakteristične pikove oksidacije p-nitrofenola i fenola pa se ova kompozitna elektroda može primeniti za simultano određivanje fenolnih jedinjenja u kiselj sredini.

Ciklični voltagrami u rastvorima fenola i p-nitrofenola na elektrodama BEA-PANI kompozita koji ne sadrži HPW, kao i na kompozitnim elektrodama BPW50U-PANI sa 75, 50 i 25 % PANI su pokazali da udeo polianilina u sastavu kompozitnih elektroda utiče na oblik krivih i položaje oksidacionih pikova na cikličnim voltagramima. Kompozitna elektroda BPW50U-PANI (50%) daje 10 puta veće jačine struje pika tokom oksidacije p-nitrofenola nego elektroda od čistog PANI (68 μA).

Na osnovu izloženog se može zaključiti da su sintetisani novi kompozitni materijali FAU i BEA zeolita sa heteropoli kiselinom i karbonizovanim polianilinom pogodni za elektrohemijsku detekciju fenolnih jedinjenja: fenola, p-nitrofenola i aminofenola i njihovih smeša u kiselim vodenim rastvorima.

Sintetisani kompozit FAU zeolita NaX-PANI ima najbolje elektrohemijske karakteristike, najnižu granicu detekcije p-nitrofenola od 1,75 μM i struju pika od 96 μA . Sintetsana kompozitna elektroda BEA zeolita BPW50U-PANI ima granicu detekcije od 66,1 μM za fenol i 77,1 μM za p-nitrofenol i struju pika 0,55 mA za fenol i 0,50 mA za p-nitrofenol.

VI Literatura

- [1] V. Rakić, V. Dondur, and R. Hercigonja, “FTIR study of carbon monoxide adsorption on ion-exchanged X, Y and mordenite type zeolites *,” 2003.
- [2] T. Maesen, “The Zeolite Scene – An Overview,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 168, pp. 1–12, Jan. 2007.
- [3] D. W. Breck, “Crystalline molecular sieves,” *J. Chem. Educ.*, vol. 41, no. 12, p. 678, Dec. 1964.
- [4] R. Millini, “Application of modeling in zeolite science,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 41–51, May 1998.
- [5] R. Millini and C. Perego, “The Role of Molecular Mechanics and Dynamics Methods in the Development of Zeolite Catalytic Processes,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 42–66, Mar. 2009.
- [6] R. Le Febre and R. Dsm, “High-silica zeolites and their use as catalyst in organic chemistry.”
- [7] R. T. Yang, “ADSORBENTS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS.”
- [8] M. Guisnet, “Zeolites for Cleaner Technologies Catalytic properties of nano and hierarchical zeolites and molecular sieves. View project Solid-state NMR characterization of zeolites View project.”
- [9] C. Baerlocher, L. B. Mccusker, and D. H. Olson, “AtlAs of Zeolite frAmework types.”
- [10] V. I. Hart, M. B. Bryant, L. G. Butler, X. Wu, and K. M. Dooley, “Proton- poor, gallium- and indium- loaded zeolite dehydrogenation catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 53, no. 1/2, pp. 111–118, 1998.
- [11] J. E. Gallot, M. P. Kapoor, and S. Kaliaguine, “Kinetics of 2-hexanol and 3-hexanol oxidation reaction over TS-1 catalysts,” *AIChE J.*, vol. 44, no. 6, pp. 1438–1454, Jun. 1998.
- [12] J.-Q. Wang, Y.-X. Huang, Y. Pan, and J.-X. Mi, “Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 199, pp. 50–56, Nov. 2014.
- [13] J. V. Smith, “Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry,” *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 1, pp. 149–182, Jan. 1988.

- [14] H. van. Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2001.
- [15] *,† Yousheng Tao, † Hirofumi Kanoh, ‡ and Lloyd Abrams, and † Katsumi Kaneko*, “Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications,” 2006.
- [16] D. M. Ruthven, “Diffusion in type A zeolites: New insights from old data,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 162, pp. 69–79, Nov. 2012.
- [17] F. Sastre, A. Corma, and H. García, “185 nm Photoreduction of CO₂ to Methane by Water. Influence of the Presence of a Basic Catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 34, pp. 14137–14141, Aug. 2012.
- [18] B. Kaur and R. Srivastava, “Synthesis of ionic liquids coated nanocrystalline zeolite materials and their application in the simultaneous determination of adenine, cytosine, guanine, and thymine,” *Electrochim. Acta*, vol. 133, pp. 428–439, Jul. 2014.
- [19] K. Hemelsoet *et al.*, “Identification of Intermediates in Zeolite- Catalyzed Reactions by In Situ UV/Vis Microspectroscopy and a Complementary Set of Molecular Simulations,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 19, no. 49, pp. 16595–16606, Dec. 2013.
- [20] C. Hammond, S. Conrad, and I. Hermans, “Oxidative Methane Upgrading,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 9, pp. 1668–1686, Sep. 2012.
- [21] F. Göttl, R. E. Buló, J. Hafner, and P. Sautet, “What Makes Copper-Exchanged SSZ-13 Zeolite Efficient at Cleaning Car Exhaust Gases?,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 14, pp. 2244–2249, Jul. 2013.
- [22] J. R. A. Sietsma *et al.*, “The Preparation of Supported NiO and Co₃O₄ Nanoparticles by the Nitric Oxide Controlled Thermal Decomposition of Nitrates,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 46, no. 24, pp. 4547–4549, Jun. 2007.
- [23] N. J. Divins, I. Angurell, C. Escudero, V. Pérez-Dieste, and J. Llorca, “Nanomaterials. Influence of the support on surface rearrangements of bimetallic nanoparticles in real catalyts.,” *Science*, vol. 346, no. 6209, pp. 620–3, Oct. 2014.
- [24] J. Lu *et al.*, “Coking- and sintering-resistant palladium catalysts achieved through atomic layer deposition,” *Science*, vol. 335, no. 6073, pp. 1205–8, Mar. 2012.
- [25] A. Walcarius, S. Rozanska, J. Bessière, and J. Wang, “Screen-printed zeolite-

- modified carbon electrodes,” *Analyst*, vol. 124, no. 8, pp. 1185–1190, Jan. 1999.
- [26] P. He, W. Wang, L. Du, F. Dong, Y. Deng, and T. Zhang, “Zeolite A functionalized with copper nanoparticles and graphene oxide for simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 739, pp. 25–30, Aug. 2012.
- [27] M. E. Franke, M. Sierka, U. Simon, and J. Sauer, “Translational proton motion in zeolite H-ZSM-5. Energy barriers and jump rates from DFT calculations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 20, pp. 5207–5216, Oct. 2002.
- [28] T.-C. W. and H. W. Hillhouse*, “Ion Transport in the Microporous Titanosilicate ETS-10,” 2006.
- [29] M. E. Franke and U. Simon, “Proton mobility in H-ZSM5 studied by impedance spectroscopy,” *Solid State Ionics*, vol. 118, no. 3–4, pp. 311–316, Mar. 1999.
- [30] A. W. Adamson, A. P. Gast, and J. Wiley, “Physical Chemistry of Surfaces Sixth Edition.”
- [31] E. F. Sousa-Aguiar, F. E. Trigueiro, and F. M. Z. Zotin, “The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts,” *Catal. Today*, vol. 218–219, pp. 115–122, Dec. 2013.
- [32] B. Donald and D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York,: John Wiley & Sons, Inc, 1973.
- [33] L. Xie, F. Liu, K. Liu, X. Shi, and H. He, “Inhibitory effect of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over one-pot-synthesized Cu-SSZ-13 catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 4, p. 1104, Mar. 2014.
- [34] R. V. Hercigonja and V. M. Radak, “Isosteric heats of n-hexane sorption on MxNa_{56-2x}Y (M = Co, Ni, Zn, Cd),” *Colloids and Surfaces*, vol. 64, no. 3–4, pp. 191–195, Jul. 1992.
- [35] J. B. Higgins *et al.*, “The framework topology of zeolite beta,” *Zeolites*, vol. 8, no. 6, pp. 446–452, 2005.
- [36] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, and C. B. D. Gruyter, “Structural Characterization of Zeolite Beta,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 420, no. 1859, pp. 375–405, 1988.
- [37] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1999.

- [38] A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Conducting Polymers: Past, Present and Future...", *MRS Proc.*, vol. 328, p. 133, Feb. 1993.
- [39] J. Stejskal and R. G. Gilbert, "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer(IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 857–867, Jan. 2002.
- [40] A. . MacDiarmid, L. . Yang, W. . Huang, and B. . Humphrey, "Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries," *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 393–398, Feb. 1987.
- [41] G. Ćirić-Marjanović, "Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications," *Synth. Met.*, vol. 177, pp. 1–47, Aug. 2013.
- [42] G. G. Wallace, *Conductive electroactive polymers : intelligent polymer systems*. CRC Press, 2009.
- [43] E. C. Gomes and M. A. S. Oliveira, "Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines," *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 5–13, 2012.
- [44] M. Kögel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, and T. Turek, "Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe–MFI," *J. Catal.*, vol. 182, no. 2, pp. 470–478, Mar. 1999.
- [45] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, "MNDO-PM3 Study of the Early Stages of the Chemical Oxidative Polymerization of Aniline," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 71, no. 10, pp. 1407–1426, 2006.
- [46] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, "Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 108, no. 2, pp. 318–333, Jan. 2008.
- [47] *,† Miroslava Trchová, † Ivana Šeděnková, † Elena N. Konyushenko, † Jaroslav Stejskal, † and Petr Holler, and G. Ćirić-Marjanović‡, "Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water," 2006.
- [48] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag, 1983.
- [49] D. L. Kepert, "Structures of polyanions," *Inorg. Chem.*, vol. 8, no. 7, pp. 1556–1558, Jul. 1969.

- [50] J. B. Moffat, *Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [51] R. Rocchiccioli-Deltcheff, R., Thouvenot, R., Franck, “No Title,” *Spectrochim. Acta*, vol. 32A, p. 587, 1976.
- [52] J. M. Poblet, X. López, and C. Bo, “Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, no. 5, pp. 297–308, Aug. 2003.
- [53] N. Narkhede, S. Singh, and A. Patel, “Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 89–107, Dec. 2015.
- [54] S. L. Suib and F. Lefebvre, “Polyoxometalates Encapsulated in Inorganic Materials: Applications in Catalysis,” *New Futur. Dev. Catal.*, pp. 265–288, Jan. 2013.
- [55] S. L. Suib and G. S. Armatas, “Heterogeneous Polyoxometalate-Containing Mesoporous Catalysts,” *New Futur. Dev. Catal.*, pp. 311–342, Jan. 2013.
- [56] F. Lefebvre, Lefebvre, and Frédéric, “Synthesis, Characterization and Applications in Catalysis of Polyoxometalate/Zeolite Composites,” *Inorganics*, vol. 4, no. 2, p. 13, May 2016.
- [57] M. I. Ahmad, S. M. J. Zaidi, S. U. Rahman, and S. Ahmed, “Synthesis and proton conductivity of heteropolyacids loaded Y-zeolite as solid proton conductors for fuel cell applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 91, no. 1–3, pp. 296–304, Apr. 2006.
- [58] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, and B. Sulikowski, “Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 194–195, pp. 137–146, Mar. 2000.
- [59] Z. Olejniczak, B. Sulikowski, A. Kubacka, and M. Gąsior, “Heterogenization of 12-tungstophosphoric acid on stabilized zeolite Y,” *Top. Catal.*, vol. 11/12, no. 1/4, pp. 391–400, 2000.
- [60] B. Sulikowski and R. Rachwalik, “Catalytic properties of heteropoly acid/zeolite hybrid materials: toluene disproportionation and transalkylation with 1,2,4-trimethylbenzene,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 173–182, Dec.

- 2003.
- [61] R. WEI, M. GUO, and J. WANG, "Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of 12-Molybdophosphoric Acid Encapsulated in the Supercage of Cs⁺-exchanged Y Zeolite," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 58–63, Feb. 2009.
- [62] S. Anandan, S. Y. Ryu, W. Cho, and M. Yoon, "Heteropolytungstic acid (H3PW12O40)—encapsulated into the titanium-exchanged HY (TiHY) zeolite: a novel photocatalyst for photoreduction of methyl orange," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 195, no. 1–2, pp. 201–208, Mar. 2003.
- [63] C. L. Marchena, R. A. Frenzel, S. Gomez, L. B. Pierella, and L. R. Pizzio, "Tungstophosphoric acid immobilized on ammonium Y and ZSM5 zeolites: Synthesis, characterization and catalytic evaluation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 130–131, pp. 187–196, Feb. 2013.
- [64] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R. J. J. Jansen, K. Pamin, and H. van Bekkum, "New acid catalyst comprising heteropoly acid on a mesoporous molecular sieve MCM-41," *Catal. Letters*, vol. 30, no. 1–4, pp. 241–252, Mar. 1994.
- [65] I. . Kozhevnikov, K. . Kloetstra, A. Sinnema, H. . Zandbergen, and H. van Bekkum, "Study of catalysts comprising heteropoly acid H3PW12O40 supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 287–298, Dec. 1996.
- [66] N. Narkhede and A. Patel, "Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid and Transesterification of Soybean Oil Using a New Solid Acid Catalyst Comprising 12-Tungstosilicic Acid and Zeolite H β ," 2013.
- [67] N. Narkhede and A. Patel, "Greener, solvent free three component Biginelli reaction over different recyclable solid acid catalysts," *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 579–588, 2014.
- [68] G. Bai *et al.*, "Microwave-assisted Friedel – Crafts acylation of indole with acetic anhydride over tungstophosphoric acid modified H β zeolite," *CATCOM*, vol. 29, pp. 114–117, 2012.
- [69] A. Patel and N. Narkhede, "12-Tungstophosphoric Acid Anchored to Zeolite H β : Synthesis, Characterization, and Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol," 2012.

- [70] R. P. Wei, J. Wang, D. M. Jiang, and X. Q. Ren, "12-Phosphotungstic acid catalysts supported on β zeolite for hydroisomerization of n-heptane.," *J. Mol. Catal.*, vol. 19, pp. 251–254, 2005.
- [71] B. J. Finlayson-pitts and J. N. P. Jr, "Pollution : Tropospheric Air Airborne Toxics , Ozone , Aromatic Polycyclic and Particles Hydrocarbons ," *Science (80- .)*, vol. 276, no. 5315, pp. 1045–1052, 1997.
- [72] J. Michałowicz and W. Duda, "Phenols – Sources and Toxicity," vol. 16, no. 3, pp. 347–362, 2007.
- [73] *Toxic Substance Control Act*. Washington,DC: US Environmental Protection Agency, 1979.
- [74] "Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl.glasnik RS, 42/1998-4, 44/1999-19, 28/2019-114)."
- [75] D. Peng, J. Zhang, D. Qin, J. Chen, D. Shan, and X. Lu, "An electrochemical sensor based on polyelectrolyte-functionalized graphene for detection of 4-nitrophenol," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 734, pp. 1–6, Nov. 2014.
- [76] J. Sun, Y. Fu, G. He, X. Sun, and X. Wang, "Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 1742–1748, May 2014.
- [77] J. Shen *et al.*, "Coupling of a bioelectrochemical system for p-nitrophenol removal in an upflow anaerobic sludge blanket reactor," *Water Res.*, vol. 67, pp. 11–18, Dec. 2014.
- [78] A. Rana and A.-N. Kawde, "Open-circuit Electrochemical Polymerization for the Sensitive Detection of Phenols," *Electroanalysis*, vol. 28, no. 4, pp. 898–902, Apr. 2016.
- [79] S. Singh, N. Kumar, M. Kumar, Jyoti, A. Agarwal, and B. Mizaikoff, "Electrochemical sensing and remediation of 4-nitrophenol using bio-synthesized copper oxide nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 283–292, Apr. 2017.
- [80] C. Han, Y. Ye, G. Wang, W. Hong, and C. Feng, "Selective electro-oxidation of phenol to benzoquinone/hydroquinone on polyaniline enhances capacitance and cycling stability of polyaniline electrodes," *Chem. Eng. J.*, vol. 347, pp. 648–659, Sep. 2018.
- [81] S. K. Maji, S. Sreejith, A. K. Mandal, A. K. Dutta, and Y. Zhao, "Synthesis of

- Ag₂S quantum dots by a single-source precursor: an efficient electrode material for rapid detection of phenol,” *Anal. Methods*, vol. 6, no. 7, p. 2059, Mar. 2014.
- [82] M. Govindhan, T. Lafleur, B.-R. Adhikari, and A. Chen, “Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes for the Simultaneous Detection of Phenolic Pollutants,” *Electroanalysis*, vol. 27, no. 4, pp. 902–909, Apr. 2015.
- [83] “Global Phenol Supply to Exceed 10.7 Mln Tonnes in 2016 | Merchant Research & Consulting, Ltd.” [Online]. Available: <https://mcgroup.co.uk/news/20140131/global-phenol-supply-exceed-107-mln-tonnes.html>. [Accessed: 05-Aug-2019].
- [84] M. J. Žunić *et al.*, “Electrooxidation of p-nitrophenol using a composite organo-smectite clay glassy carbon electrode,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 440–448, Sep. 2014.
- [85] R. Belloli, B. Barletta, E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, and B. Rindone, “Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high-performance liquid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 846, no. 1–2, pp. 277–281, Jun. 1999.
- [86] A. Niazi and A. Yazdanipour, “Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 421–427, Jul. 2007.
- [87] A. Safavi, N. Maleki, and F. Tajabadi, “Highly stable electrochemical oxidation of phenolic compounds at carbon ionic liquid electrode,” *Analyst*, vol. 132, no. 1, pp. 54–58, 2007.
- [88] X. Zhu, M. Tong, S. Shi, H. Zhao, and J. Ni, “Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 13, pp. 4914–4920, Jul. 2008.
- [89] X. He *et al.*, “Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 8, pp. 1568–1575, Aug. 2013.
- [90] J. Wei, Y. Feng, X. Sun, J. Liu, and L. Zhu, “Effectiveness and pathways of electrochemical degradation of pretilachlor herbicides,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, no. 1–2, pp. 84–91, May 2011.
- [91] H. Yin, Y. Zhou, R. Han, Y. Qiu, S. Ai, and L. Zhu, “Electrochemical oxidation

- behavior of 2,4-dinitrophenol at hydroxylapatite film-modified glassy carbon electrode and its determination in water samples,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 1, pp. 75–82, Jan. 2012.
- [92] D. Gligor *et al.*, “Carbon paste electrodes modified with a new phenothiazine derivative adsorbed on zeolite and on mineral clay for NADH oxidation,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 283–289, Jan. 2009.
- [93] M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, R. Akbari, and M. Bemanadi Parizi, “Simultaneous and sensitive determination of a quaternary mixture of AA, DA, UA and Trp using a modified GCE by iron ion-doped natrolite zeolite-multiwall carbon nanotube,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 28, no. 1, pp. 56–63, Oct. 2011.
- [94] H. S. Kim, “Zeolite Y film as a versatile material for electrochemical sensors,” *Mater. Lett.*, vol. 182, pp. 201–205, Nov. 2016.
- [95] A. Babaei, M. Zendejdel, B. Khalilzadeh, and A. Taheri, “Simultaneous determination of tryptophan, uric acid and ascorbic acid at iron(III) doped zeolite modified carbon paste electrode,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 66, no. 2, pp. 226–232, Oct. 2008.
- [96] A. Jović *et al.*, “12-phosphotungstic Acid Supported on BEA Zeolite Composite with Carbonized Polyaniline for Electroanalytical Sensing of Phenols in Environmental Samples,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. H1013–H1020, 2018.
- [97] W. C. P. D. Z. and, K. P. Loh*, W. C. P. D. Z. and, S. Triparthy, J.-S. Y. and, and F.-S. Sheu, “Biosensing Properties of Diamond and Carbon Nanotubes,” 2004.
- [98] D. V. Stergiou, E. K. Diamanti, D. Gournis, and M. I. Prodromidis, “Comparative study of different types of graphenes as electrocatalysts for ascorbic acid,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 10, pp. 1307–1309, Oct. 2010.
- [99] A. Ambrosi, T. Sasaki, and M. Pumera, “Platelet Graphite Nanofibers for Electrochemical Sensing and Biosensing: The Influence of Graphene Sheet Orientation,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 5, no. 2, pp. 266–271, Feb. 2010.
- [100] A. Z. Sadek *et al.*, “Facile, size-controlled deposition of highly dispersed gold nanoparticles on nitrogen carbon nanotubes for hydrogen sensing,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 1034–1042, Dec. 2011.

- [101] X. Xu, S. Jiang, Z. Hu, and S. Liu, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: High Electrocatalytic Activity toward the Oxidation of Hydrogen Peroxide and Its Application for Biosensing," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4292–4298, Jul. 2010.
- [102] G. Ćirić-Marjanović, "Polyaniline Nanostructures," in *Nanostructured Conductive Polymers*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 19–98.
- [103] A. J. Ležaić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Radoičić, V. M. Mirsky, and G. Ćirić-Marjanović, "Influence of synthetic conditions on the structure and electrical properties of nanofibrous polyanilines and their nanofibrous carbonized forms," *Synth. Met.*, vol. 214, pp. 35–44, Apr. 2016.
- [104] S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, "Conducting carbonized polyaniline nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245601, Jun. 2009.
- [105] J. J. Langer and S. Golczak, "Highly carbonized polyaniline micro- and nanotubes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 2, pp. 330–334, Feb. 2007.
- [106] M. Trchová, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, and G. Ćirić-Marjanović, "The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 6, pp. 929–938, Jun. 2009.
- [107] D. Yuan, T. Zhou, S. Zhou, W. Zou, S. Mo, and N. Xia, "Nitrogen-enriched carbon nanowires from the direct carbonization of polyaniline nanowires and its electrochemical properties," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 3, pp. 242–246, Mar. 2011.
- [108] K. Chizari *et al.*, "Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 72–80, May 2010.
- [109] G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, and S. Mentus, "One-dimensional nitrogen-containing carbon nanostructures," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 69, pp. 61–182, Apr. 2015.
- [110] N. Gavrilov, M. Vujković, I. A. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, and S. V. Mentus, "Enhancement of electrocatalytic properties of carbonized polyaniline nanoparticles upon a hydrothermal treatment in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 25, pp. 9197–9202, Oct. 2011.

- [111] N. Gavrilov, M. Dašić-Tomić, I. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, and S. Mentus, “Carbonized polyaniline nanotubes/nanosheets-supported Pt nanoparticles: Synthesis, characterization and electrocatalysis,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 6, pp. 962–965, Mar. 2011.
- [112] A. Janošević *et al.*, “Micro/mesoporous conducting carbonized polyaniline 5-sulfosalicylate nanorods/nanotubes: Synthesis, characterization and electrocatalysis,” *Synth. Met.*, vol. 161, no. 19–20, pp. 2179–2184, Oct. 2011.
- [113] D. H. Lee, J. A. Lee, W. J. J. Lee, D. S. Choi, W. J. J. Lee, and S. O. Kim, “Facile Fabrication and Field Emission of Metal-Particle-Decorated Vertical N-Doped Carbon Nanotube/Graphene Hybrid Films,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 49, pp. 21184–21189, Dec. 2010.
- [114] M. Yang, B. Cheng, H. Song, and X. Chen, “Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 23, pp. 7021–7027, Sep. 2010.
- [115] V. Sahu, S. Grover, G. Singh, and R. K. Sharma, “Nitrogen-doped carbon nanosheets for high-performance liquid as well as solid state supercapacitor cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 41, pp. 35014–35023, Apr. 2016.
- [116] Y. Tang, B. L. Allen, D. R. Kauffman, and A. Star, “Electrocatalytic Activity of Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Cups,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 37, pp. 13200–13201, Sep. 2009.
- [117] A. Z. Sadek *et al.*, “Uniformly Dispersed Pt–Ni Nanoparticles on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Sensing,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 238–242, Jan. 2010.
- [118] M. Mališić, A. Janošević, B. Šljukić Paunković, I. Stojković, and G. Ćirić-Marjanović, “Exploration of MnO₂/carbon composites and their application to simultaneous electroanalytical determination of Pb(II) and Cd(II),” *Electrochim. Acta*, vol. 74, pp. 158–164, Jul. 2012.
- [119] B. Šljukić, I. Stojković, N. Cvjetičanin, and G. Ćirić-Marjanović, “Hydrogen peroxide sensing at MnO₂/carbonized nanostructured polyaniline electrode,” *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 85, no. 13, pp. 2406–2409, Dec. 2011.
- [120] B. Šljukić, D. Micić, N. Cvjetičanin, and G. Ćirić-Marjanović, “Nanostructured materials for sensing Pb(II) and Cd(II) ions: manganese oxyhydroxide versus

- carbonized polyanilines,” *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 11, pp. 1717–1727, 2013.
- [121] D. Micić, B. Šljukić, Z. Zujovic, J. Travas-Sejdic, and G. Ćirić-Marjanović, “Electrocatalytic Activity of Carbonized Nanostructured Polyanilines for Oxidation Reactions: Sensing of Nitrite Ions and Ascorbic Acid,” *Electrochim. Acta*, vol. 120, pp. 147–158, Feb. 2014.
- [122] A. Jović, A. Đorđević, M. Čebela, I. Stojković Simatović, R. Hercigonja, and B. Šljukić, “Composite zeolite/carbonized polyaniline electrodes for p-nitrophenol sensing,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 778, pp. 137–147, 2016.
- [123] S. Dong, P. Zhang, Z. Yang, and T. Huang, “Simultaneous determination of catechol and hydroquinone by carbon paste electrode modified with hydrophobic ionic liquid-functionalized SBA-15,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 12, pp. 3861–3868, Dec. 2012.
- [124] F. Márquez, R. Roque-Malherbe, J. Ducongé, and W. del Valle, “Polymerization of aniline in the channels of micro- and mesoporous materials,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 8, pp. 1060–1063, Aug. 2004.
- [125] M. Jaymand, “Conductive polymers/zeolite (nano-)composites: under-exploited materials,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 64, pp. 33935–33954, Aug. 2014.
- [126] P. Arnnok, N. Patdhanagul, and R. Burakham, “Dispersive solid-phase extraction using polyaniline-modified zeolite NaY as a new sorbent for multiresidue analysis of pesticides in food and environmental samples,” *Talanta*, vol. 164, pp. 651–661, Mar. 2017.
- [127] M. A. Mir *et al.*, “Fabrication of polyaniline/zeolite composites and their response towards nitrogen dioxide,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 233, pp. 53–61, Oct. 2016.
- [128] X. Ma, H. Xu, G. Li, M. Wang, H. Chen, and S. Chen, “Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 12, pp. 1539–1546, Dec. 2006.
- [129] X. Feng, G. Yang, Y. Liu, W. Hou, and J.-J. Zhu, “Synthesis of polyaniline/MCM-41 composite through surface polymerization of aniline,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 3, pp. 2088–2094, Aug. 2006.
- [130] P. Malkaj, E. Dalas, E. Vitoratos, and S. Sakkopoulos, “pH electrodes

- constructed from polyaniline/zeolite and polypyrrole/zeolite conductive blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 3, pp. 1853–1856, Aug. 2006.
- [131] A. Maity, N. Ballav, and M. Biswas, “Conducting composites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole, and polyaniline with 13X-zeolite,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 2, pp. 913–921, Jul. 2006.
- [132] O. A. Anunziata, M. B. Gómez Costa, and R. D. Sánchez, “Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-*Al*MCM-41 as composite material with semiconductor behavior,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 292, no. 2, pp. 509–516, Dec. 2005.
- [133] N. Densakulprasert, L. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, and J. Schwank, “Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 117, no. 3, pp. 276–282, Mar. 2005.
- [134] C. Chuapradit, L. R. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, and J. Schwank, “Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 3, pp. 947–953, Jan. 2005.
- [135] E. Dalas, E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, and P. Malkaj, “Polyaniline/zeolite as the cathode in a novel gel electrolyte primary dry cell,” *J. Power Sources*, vol. 128, no. 2, pp. 319–325, Apr. 2004.
- [136] B. Sreedhar, S. Palaniappan, and S. Narayanan, “The effect of zeolite on the curing of epoxy resin by polyaniline: a kinetic study,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 13, no. 6, pp. 459–465, Jun. 2002.
- [137] * Harry L. Frisch *et al.*, “Antiferromagnetic Pairing in Polyaniline Salt–Zeolite Nanocomposites†,” 2001.
- [138] B. Kaur and R. Srivastava, “A polyaniline–zeolite nanocomposite material based acetylcholinesterase biosensor for the sensitive detection of acetylcholine and organophosphates,” *New J. Chem.*, vol. 39, no. 9, pp. 6899–6906, Aug. 2015.
- [139] T.-C. Chang, S.-Y. Ho, and K.-J. Chao, “Polyaniline intercalated into zeolites, zirconium phosphate and zirconium arsenate,” *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 7, no. 7, pp. 371–376, Jul. 1994.
- [140] K. L. N. Phani, S. Pitchumani, and S. Ravichandran, “Influence of zeolite as medium on the polymerization of aniline at the electrode-electrolyte interface,”

- Langmuir*, vol. 9, no. 9, pp. 2455–2459, Sep. 1993.
- [141] T. Bein and P. Enzel, “Inclusion Polymerization and Doping in Zeolite Channels: Polyaniline,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, vol. 181, no. 1, pp. 315–324, Apr. 1990.
- [142] T. Bein and P. Enzel, “Encapsulation of polyaniline in zeolite Y and mordenite,” *Synth. Met.*, vol. 29, no. 1, pp. 163–168, Mar. 1989.
- [143] P. Enzel and T. Bein, “Inclusion of polyaniline filaments in zeolite molecular sieves,” *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 17, pp. 6270–6272, Aug. 1989.
- [144] A. A. Shyaa, O. A. Hasan, and A. M. Abbas, “Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 1, pp. 101–107, Jan. 2015.
- [145] M. Shabani-Nooshabadi and F. Karimian-Taheri, “Electrosynthesis of a polyaniline/zeolite nanocomposite coating on copper in a three-step process and the effect of current density on its corrosion protection performance,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 117, pp. 96601–96610, Nov. 2015.
- [146] Z. Safidine, Z. Ghebache, and S. Lamouri, “Thermoelectrical characterization of new material based on PANI/zeolite HY composite, used for the detection of carbon dioxide,” *Polym. J.*, vol. 45, no. 9, pp. 946–954, Sep. 2013.
- [147] A. Olad and B. Naseri, “Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 67, no. 3, pp. 233–238, Mar. 2010.
- [148] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, P. Malkaj, and C. Anestis, “D.C. conductivity and thermal aging of conducting zeolite/polyaniline and zeolite/polypyrrole blends,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 7, no. 5, pp. 578–581, Jul. 2007.
- [149] G. M. do Nascimento and M. L. A. Temperini, “Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 11, pp. 3501–3511, Nov. 2008.
- [150] E. Flores-Loyola, R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J. L. Angulo-Sánchez, F. F. Castillon, and M. H. Farías, “Enzymatic polymerization of aniline in the presence of different inorganic substrates,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 1, pp. 136–141, Sep. 2007.

- [151] M. Milojević-Rakić *et al.*, “Polyaniline/FeZSM-5 composites – Synthesis, characterization and their high catalytic activity for the oxidative degradation of herbicide glyphosate,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 267, pp. 68–79, Sep. 2018.
- [152] M. Milojević-Rakić, A. Janošević, J. Krstić, B. Nedić Vasiljević, V. Dondur, and G. Ćirić-Marjanović, “Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 180, pp. 141–155, Nov. 2013.
- [153] G. Ćirić-Marjanović *et al.*, “Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite,” *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 3122–3131, Mar. 2009.
- [154] M. Nurul Karim and H. J. Lee, “Amperometric phenol biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase on Au nanoparticle modified screen printed carbon electrodes,” *Talanta*, vol. 116, pp. 991–996, Nov. 2013.
- [155] P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der Waal, J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, and H. van Bekkum, “Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity,” *J. Catal.*, vol. 180, no. 2, pp. 234–244, Dec. 1998.
- [156] A. Janošević *et al.*, “Microporous conducting carbonized polyaniline nanorods: Synthesis, characterization and electrocatalytic properties,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 152, no. 152, pp. 50–57, Apr. 2012.
- [157] N. Gavrilov, I. A. Pašti, M. Vujković, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, and S. V. Mentus, “High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, pp. 3915–3927, 2012.
- [158] G. Brauer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*, vol. 2. Elsevier, 2012.
- [159] B. Koubaisy *et al.*, “Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites,” *Cent. Eur. J. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 435–444, 2012.
- [160] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, “Adsorption, surface area and porosity,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 11, p. 279, 1982.
- [161] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

- [162] M. M. Dubinin, *Physical adsorption of gases and vapours in microspores*, in *Progress in Surface and Membrane Science*. New York: Academic Press, 1975.
- [163] G. Horvath and K. Kawazoe, "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 470–475, 1983.
- [164] I. D. Holclajtner-Antunović, A. Popa, D. V. Bajuk-Bogdanović, S. Mentus, B. M. Nedić Vasiljević, and S. M. Uskoković-Marković, "Synthesis and characterization of acid silver salts of 12-tungstophosphoric acid," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 407, pp. 197–203, Oct. 2013.
- [165] H. Hammoudi, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, R. Marouf, J. Schott, and A. Khelifa, "Effect of the binary and ternary exchanges on crystallinity and textural properties of X zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 113, no. 1–3, pp. 343–351, Aug. 2008.
- [166] B. M. Abu-Zied, "Cu²⁺-acetate exchanged X zeolites: Preparation, characterization and N₂O decomposition activity," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 139, no. 1–3, pp. 59–66, Mar. 2011.
- [167] A. M. Schwartzberg and J. Z. Zhang, "Novel Optical Properties and Emerging Applications of Metal Nanostructures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 28, pp. 10323–10337, Jul. 2008.
- [168] L. Tosheva *et al.*, "Micron- and nanosized FAU-type zeolites from fly ash for antibacterial applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 33, p. 16897, 2012.
- [169] E. M. FLANIGEN, H. KHATAMI, and H. A. SZYMANSKI, "Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks," 1974, pp. 201–229.
- [170] R. R. Padhy, R. Shaw, S. Tiwari, and S. K. Tiwari, "Ultrafine nanocrystalline mesoporous NaY zeolites from fly ash and their suitability for eco-friendly corrosion protection," *J. Porous Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 1483–1494, Dec. 2015.
- [171] W. Mozgawa, "The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites," *J. Mol. Struct.*, vol. 596, no. 1–3, pp. 129–137, Sep. 2001.
- [172] U. . Joshi, P. . Joshi, S. . Tamhankar, V. . Joshi, C. . Rode, and V. . Shiralkar, "Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 209–220, Jan. 2003.

- [173] X. Yang, D. Albrecht, and J. Caro, "Revision of Charnell's procedure towards the synthesis of large and uniform crystals of zeolites A and X," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 90, no. 1–3, pp. 53–61, Mar. 2006.
- [174] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, and B. Neveu, "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere," *J. Catal.*, vol. 183, no. 2, pp. 267–280, Apr. 1999.
- [175] M. S. Hamdy *et al.*, "Fe, Co and Cu-incorporated TUD-1: Synthesis, characterization and catalytic performance in N₂O decomposition and cyclohexane oxidation," *Catal. Today*, vol. 110, no. 3–4, pp. 264–271, Dec. 2005.
- [176] B. Šljukić, C. E. Banks, A. Crossley, and R. G. Compton, "Lead(IV) oxide–graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols," *Anal. Chim. Acta*, vol. 587, no. 2, pp. 240–246, 2007.
- [177] M. del Mar Cordero-Rando, M. Barea-Zamora, J. M. Barberá-Salvador, I. Naranjo-Rodríguez, J. A. Muñoz-Leyva, and J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, "Electrochemical Study of 4-Nitrophenol at a Modified Carbon Paste Electrode," *Mikrochim. Acta*, vol. 132, no. 1, pp. 7–11, Nov. 1999.
- [178] "Development of Detection Limits, EPA Method 604, Phenols", Special letter report for EPA contract 68.03. 2625," Cincinnati, Ohio 45268, 1984.
- [179] † Mehmet A. Oturan, *, ‡ Jose Peirotten, ‡ and Pascal Chartrin, and A. J. Acherš, "Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 16, pp. 3474–3479, 2000.
- [180] J. Wang, R. P. Deo, and M. Musameh, "Stable and Sensitive Electrochemical Detection of Phenolic Compounds at Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes," *Electroanalysis*, vol. 15, no. 2324, pp. 1830–1834, Dec. 2003.
- [181] H. K. Chae *et al.*, "A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals," *Nature*, vol. 427, no. 6974, pp. 523–527, Feb. 2004.
- [182] R. H. Carvalho, F. Lemos, M. A. N. D. A. Lemos, J. M. S. Cabral, and F. R. Ribeiro, "Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes: Part 1. Electrochemical behaviour over NaY zeolite," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 248, no. 1, pp. 48–52, 2006.
- [183] N. Gavrilov, I. A. Pašti, M. Mitrić, J. Travas-Sejdić, G. Ćirić-Marjanović, and S.

- V. Mentus, "Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on polyaniline-derived nitrogen-doped carbon nanoparticle surfaces in alkaline media," *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 306–316, Dec. 2012.
- [184] M. Xu, W. Horsthemke, and M. Schell, "Comparison of zeolite-modified electrodes with a graphite electrode: Postulated enhancement of electroactivity through stabilization of intermediates," *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 7, pp. 919–925, May 1993.
- [185] O. F. D. De Souza, L. H. Mascaro, "A comparative electrochemical behaviour study and analytical detection of the p-nitrophenol using silver solid amalgam, mercury, and silver electrodes," *Int. J. Anal. Chem.*, 2011.
- [186] A. A. Rabi-Stanković *et al.*, "Electrooxidation of p-nitrophenol on organobentonite modified electrodes," *Appl. Clay Sci.*, vol. 77–78, pp. 61–67, Jun. 2013.
- [187] J. Li, D. Kuang, Y. Feng, F. Zhang, Z. Xu, and M. Liu, "A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of," *J. Hazard. Mater.*, vol. 201–202, pp. 250–259, 2012.
- [188] R. H. Carvalho, F. Lemos, M. A. N. D. A. Lemos, J. M. S. Cabral, and F. Ramôa Ribeiro, "Electro-oxidation of phenol on a new type of zeolite/graphite biocomposite electrode with horseradish peroxidase," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 47–52, Dec. 2007.
- [189] T. Beutel, M.-J. Peltre, and B. . Su, "Interaction of phenol with NaX zeolite as studied by ¹H MAS NMR, ²⁹Si MAS NMR and ²⁹Si CP MAS NMR spectroscopy," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187–188, pp. 319–325, Aug. 2001.
- [190] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, and P. Magnoux, "Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 17, pp. 5275–5280, Aug. 2004.
- [191] T. Beutel and B.-L. Su, "Behavior of phenol (phenol-d5) on NaX zeolite as studied by ¹H NMR and FT-IR techniques," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 416, no. 1–3, pp. 51–55, Nov. 2005.
- [192] B. Okolo, C. Park, and M. A. Keane, "Interaction of Phenol and Chlorophenols with Activated Carbon and Synthetic Zeolites in Aqueous Media," *J. Colloid*

- Interface Sci.*, vol. 226, no. 2, pp. 308–317, Jun. 2000.
- [193] L. Chen, X. Wang, X. Guo, H. Guo, H. Liu, and Y. Chen, “In situ nanocrystalline HZSM-5 zeolites encaged heteropoly acid H₃PMo₁₂O₄₀ and Ni catalyst for hydroconversion of n-octane,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 16, pp. 4469–4478, Aug. 2007.
- [194] I. Holclajtner-Antunović *et al.*, “Preparation, characterization and catalytic activity of mesoporous Ag₂HPW₁₂O₄₀/SBA-15 and Ag₂HPW₁₂O₄₀/TiO₂ composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 160, pp. 359–368, Jun. 2015.
- [195] K. Li, Y. Guo, F. Ma, H. Li, L. Chen, and Y. Guo, “Design of ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation,” *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 9, pp. 839–843, Apr. 2010.
- [196] I. Holclajtner-Antunović *et al.*, “Characterization of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, no. 11, pp. 1679–1684, Nov. 2010.
- [197] J. A. Dias, M. do C. Rangel, S. C. L. Dias, E. Caliman, and F. A. C. Garcia, “Benzene transalkylation with C₉₊ aromatics over supported 12-tungstophosphoric acid on silica catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 328, no. 2, pp. 189–194, Sep. 2007.
- [198] U. B. Mioč, R. Ž. Dimitrijević, M. Davidović, Z. P. Nedić, M. M. Mitrović, and P. Colombari, “Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate: synthesis and characterization of PW₈O₂₆-type bronzes,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 14, pp. 3705–3718, Jan. 1994.
- [199] U. . Mioč *et al.*, “Structure and proton conductivity of 12-tungstophosphoric acid doped silica,” *Solid State Ionics*, vol. 97, no. 1–4, pp. 239–246, May 1997.
- [200] J. H. Sepúlveda, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Badano, D. Santarosa, and D. Mandelli, “H₃PW₁₂O₄₀ (HPA), an efficient and reusable catalyst for biodiesel production related reactions: esterification of oleic acid and etherification of glycerol,” *Quim. Nova*, vol. 34, no. 4, pp. 601–606, 2011.
- [201] S. L. Clark, M. F. Montague, and P. T. Hammond, “Ionic effects of sodium chloride on the templated deposition of polyelectrolytes using layer-by-layer ionic assembly,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 23, pp. 7237–7244, 1997.

- [202] Graciela Valle, Silvana Matkovic, Luis Gambaro, Laura Briand, “The Environmentally Friendly Synthesis of Heteropolyacids,” in *CATALYST PREPARATION Science and Engineering*, John Regalbuto, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, pp. 75–92.
- [203] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, and K. Murata, “Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 105, no. 3–4, pp. 249–252, Dec. 2005.
- [204] T. K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, and G. Busca, “Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 493, pp. 77–89, Mar. 2015.
- [205] I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, M. Todorović, U. B. Mioč, J. Zakrzewska, and S. Uskoković-Marković, “Spectroscopic study of stability and molecular species of 12-tungstophosphoric acid in aqueous solution,” *Can. J. Chem.*, vol. 86, no. 10, pp. 996–1004, Oct. 2008.
- [206] M. T. Pope and A. Müller, “Introduction to Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-assembly to Applications,” in *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 1–6.
- [207] I. Holclajtner-Antunović, D. Bajuk-Bogdanović, A. Popa, and S. Uskoković-Marković, “Spectroscopic identification of molecular species of 12-tungstophosphoric acid in methanol/water solutions,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 383, pp. 26–32, Mar. 2012.
- [208] W. Yang, X. Wang, Y. Tang, Y. Wang, C. Ke, and S. Fu, “Layer-by-layer assembly of nanozeolite based on polymeric microsphere: Zeolite coated sphere and hollow zeolite sphere,” *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, vol. 39 A, no. 6, pp. 509–526, May 2002.
- [209] C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, and P. Spanoghe, “Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 5, pp. 457–485, May 2015.
- [210] M. Munthali *et al.*, “Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites,” *Molecules*, vol. 19, no. 12, pp. 20468–20481, Dec. 2014.

- [211] A. Jović *et al.*, “Synthesis and characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 186, pp. 430–437, 2017.
- [212] M. Vukcevic, A. Kalijadis, B. Babic, Z. Lausevic, and M. Lausevic, “Influence of different carbon monolith preparation parameters on pesticide adsorption,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 10, pp. 1617–1632, 2013.
- [213] L. Ukrainczyk and N. Rashid, “Irreversible Sorption of Nicosulfuron on Clay Minerals,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 855–857, Apr. 1995.
- [214] W. Feng *et al.*, “Hydrolysis of nicosulfuron under acidic environment caused by oxalate secretion of a novel *Penicillium oxalicum* strain YC-WM1,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 647, Dec. 2017.
- [215] J. J. Carberry, *Chemical and catalytic reaction engineering*. Courier Corporation, 2001.
- [216] M. Gattrell and D. W. Kirk, “A Study of Electrode Passivation during Aqueous Phenol Electrolysis,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, p. 903, 1993.
- [217] M. Xu, W. Horsthemke, and M. Schell, “With a Graphite Electrode : Postulated,” *Electrochimica Acta*, vol. 38, no. 7, pp. 919–925, 1993.

VII Prilog

Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti M21a

1. Aleksandar Jović, Jadranka Milikić, Danica Bajuk-Bogdanović, Maja Milojević-Rakić, Bojana Nedić Vasiljević, Jugoslav Krstić, Nikola Cvjetičanin, Biljana Šljukić, *12-phosphotungstic Acid Supported on BEA Zeolite Composite with Carbonized Polyaniline for Electroanalytical Sensing of Phenols in Environmental Samples*, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 165 (2018), No. 16, H1013-H1020

DOI: 10.1149/2.0021816jes

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21

1. Aleksandar Jović, Aleksandar Đorđević, Maria Čebela, Ivana Stojković Simatović, Radmila Hercigonja, Biljana Šljukić, *Composite zeolite/carbonized polyaniline electrodes for p-nitrophenol sensing*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 778 (2016), pp 137-147

DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.08.025

2. Bajuk-Bogdanovic Danica V, Jovic Aleksandar S, Nedic-Vasiljevic Bojana N, Milojevic-Rakic Maja, Kragovic Milan M, Krajisnik Danina R, Holclajtner Antunovic Ivanka D, Dondur Vera T *12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites - Characterization and application for pesticide removal*, Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, vol. 225, (2017), pp 60-67,

DOI: 10.1016/j.mseb.2017.08.011

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu M22

1. Aleksandar Jović, Danica Bajuk-Bogdanović, Bojana Nedić Vasiljević, Maja Milojević-Rakić, Danina Krajišnik, Vera Dondur, Aleksandru Popa, Snezana Uskoković-Marković, Ivanka Holclajtner-Antunović, *Synthesis and characterization of*

12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite, Materials Chemistry and Physics, 186 (2017), pp 430-437

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.11.015

Rad saopšten na međunarodnom naučnom skupu štampan u celini M33

1. Vera Dondur, Aleksandar Jović, Maja Milojević-Rakić, Bojana Nedić Vasiljević, Danica Bajuk-Bogdanović, Alexandru Popa, Ivanka Holclajtner-Antunov, *Synthesis and characterisation of heteropoly acid/bea zeolite composites*, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Društvo fizikohemičara Srbije, Beograd, Srbija, 2016, Proceedings of 11th international conference "Physical Chemistry 2016", book II (978-86-82475-33-0), 577 – 580

VII Biografija kandidata

Kandidat Aleksandar Jović rođen je u Boru 1983. godine. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisao je školske 2002/2003., diplomirao je sa prosečnom ocenom 9,17 (devet i 17/100) u toku studija i ocenom 10 (deset) na diplomskom ispitu. Diplomski rad pod nazivom "Termalna analiza ugljeva iz Kolubarskog ugljonosnog basena", čiji je mentor bila prof. dr Vera Dondur, je odbranio aprila 2008. godine.

Doktorske studije fizičke hemije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu je upisao 2008. godine. Februara 2012. godine dobio je jednokratnu stipendiju Kongresa SAD za studijski boravak u SAD.

Od oktobra 2008. godine zaposlen je na Fakultetu za fizičku hemiju, prvo kao saradnik u nastavi, od novembra 2009. godine izabran je za asistenta, zatim od 2016. godine kao samostalni saradnik. Na Fakultetu za fizičku hemiju 2017. godine stekao je i zvanje istraživač-saradnik.

Tokom studija bio je stipendista Ministarstva prosvete i sporta Republike Srbije. Dobitnik je Godišnje nagrade Privredne komore Beograda za najbolji diplomski rad za školsku 2007/2008. godinu dodeljene februara 2009. godine.

Učestvovao je na projektima:

1) Od 2011. godine: Projekat Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja OI 172018 „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci“, rukovodilac projekta prof. dr Vera Dondur.

2) 2008 – 2010. godine: Projekat Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja ON142055 „Strukturne modifikacije i reakcije mikroporoznih i mezoporoznih materijala“, rukovodilac projekta prof. dr Vera Dondur.

Kandidat je autor šest naučnih radova u međunarodnim časopisima, kao i jednog praktikuma „Praktikum i zadaci iz Hemijske kinetike“. Učestvovao je na međunarodnim i domaćim naučnim skupovima sa više saopštenih radova iz oblasti fizičke hemije i razvoja visokog obrazovanja.

Učestvovao je u više međunarodnih projekata.

IX Izjave

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Александар Јовић

број индекса 312/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електродни материјали на бази композита зеолита са хетерополи киселинама и

карбонизованим полианилином за електрохемијску детекцију фенола у воденим

растворима

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

Потпис докторанда

У Београду, 05.08.2019. год.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Александар Јовић

Број индекса 312/07

Студијски програм Физичка хемија

Наслов рада Електродни материјали на бази композита зеолита са хетерополи
киселинама и карбонизованим полианилином за електрохемијску детекцију
фенола у воденим растворима

Ментори др Вера Дондур, редовни
професор

др Биљана Шљукић Паунковић, ванредни професор

Потписани Александар Јовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 05.08.2019. год.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Електродни материјали на бази композита зеолита са хетерополи киселинама и карбонизованим полианилином за електрохемијску детекцију фенола у воденим растворима

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 05.08.2019. год.