

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**OPTIMIZACIJA TANKIH PLASTI TITANOVEGA DIOKSIDA NA  
ALUMINIJU ZA NAMENE FOTOKATALITSKEGA ČIŠČENJA VODE**

DIPLOMSKO DELO

Andraž ŠULIGOJ

Mentor: dr. Urh Černigoj

Nova Gorica, 2011



## **ZAHVALA**

Mentorju dr. Urhu Černigoju se zahvaljujem za ves trud in potrpežljivost pri nastajanju diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi za vse koristne nasvete pri delu. Prav tako se zahvaljujem Marku Keteju za pomoč in nasvete pri delu v laboratoriju.



## POVZETEK

Čeprav je voda nujna za življenje, postaja tudi grožnja za človekovo zdravje. Po podatkih World Health Organization (WHO) na leto umre 1,8 milijonov ljudi zaradi diareje. 88 % teh primerov je povezanih z uživanjem onesnažene vode (UNICEF/WHO, 2009). Skoraj šestina svetovnega prebivalstva nima dostopa do pitne vode, večina teh je iz tretjega sveta.

TiO<sub>2</sub> sproži razpad organske snovi tako, da ko delec polprevodnika absorbira foton iz UV dela spektra, pride do prehoda elektrona iz valenčnega v prevodni pas. Nastala pozitivna vrzel je močan oksidant, elektron pa odigra vlogo reducenta. Oba lahko reagirata z različnimi zvrstmi, adsorbiranimi na površini delca, pri čemer prihaja do njihove oksidacije zaradi reakcije s pozitivnimi vrzeli ali pa do redukcije zaradi sprejema elektrona.

Aluminij je kovina, ki je relativno poceni in jo je poleg tega še lahko oblikovati. Zaradi teh lastnosti smo ga uporabili kot nosilec za TiO<sub>2</sub> fotokatalitske plasti. Najprej smo pripravili TiO<sub>2</sub> sol, ki ga po nanašanju na podlago ni bilo potrebno utrjevati pri visokih temperaturah. Kot vir visoko aktivnega TiO<sub>2</sub> smo uporabili mešanico prahov Degusse P25 in Milleniuma PC500 v masnem razmerju 1:1. Ker pa je potrebno prah vezati z vezivom, če želimo pridobiti mehansko dovolj stabilne vzorce, smo kot vezivo uporabili v laboratoriju pripravljene nizkotemperaturne TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sole. Pripravljene sole smo nanесли na aluminijaste ploščice velikosti 24 × 12 mm in pa na enako velike aluminijaste ploščice, ki so bile predhodno zaščitene s plastjo inertnega SiO<sub>2</sub>. Površinska gostota plasti TiO<sub>2</sub> je bila 1 mg/cm<sup>2</sup>.

V drugem delu naloge smo prej pripravljene ploščice z nanešenim katalizatorjem uporabili za fotokatalitsko razgradnjo organske spojine, raztopljene v vodi. Kot modelno organsko spojino smo izbrali fenol, ker je relativno obstojen in se zaradi precejšnje industrijske rabe pogosto znajde v odpadnih vodah. Primerjali smo ploščice, ki so imele pod fotokatalitsko plastjo tudi plast SiO<sub>2</sub> s tistimi, ki te plasti niso imele. Vzorce vode smo analizirali na HPLC-ju in inštrumentu za merjenje celotnega organskega ogljika (TOC). Izkazalo se je, da se fotokatalitska aktivnost ploščic z zaščitno plastjo tekom 5-ih zaporednih poskusov ni bistveno zmanjšala. Pri ploščicah brez zaščitne plasti pa je očitno upad aktivnosti po 5-ih poskusih – razpolovni čas fenola se je desetkrat podaljšal. Ploščice z zaščitno plastjo in TiO<sub>2</sub> so tudi po petih zaporednih poskusih ohranjale začetno maso nanešenega katalizatorja, prav tako se ni spremenila trdnost katalitske plasti. Uspeli smo pridobiti visoko aktiven fotokatalizator, imobiliziran pri nizkih temperaturah na aluminiju z zelo enostavnimi tehnološkimi postopki. V nadaljevanju bi bilo zaželeno tak material testirati tudi v pilotnem fotoreaktorskem sistemu.

## KLJUČNE BESEDE

Čiščenje vode, TiO<sub>2</sub> fotokataliza, imobilizacija, nizkotemperaturni sol-gel, aluminij

## ABSTRACT

Water, although vital for supporting life, presents a major threat to human health as well. According to the World Health Organization, 1.8 million people die because of diarrhoea per year on Earth and 88% of these cases are related to the ingestion of contaminated water (UNICEF/WHO, 2009). Furthermore, almost 1/6 of World's population does not have access to safe drinking water, most of them in the third World.

TiO<sub>2</sub> initiates decomposition of organic matter by transition of electron from the valence band to the conductive band. That happens when a particle of semiconductor absorbs a UV photon. The resulting positive hole is a strong oxidant, and the electron plays the role of a reducing agent. Both can react with various species, adsorbed on the surface of the particle, where oxidation occurs due to the reaction with the positive holes, or reduction due to the acceptance of an electron.

Aluminium is a metal that is relatively inexpensive and is also easy to shape. Because of these properties it was used in our study as a substrate for photocatalytic TiO<sub>2</sub> layers. Firstly TiO<sub>2</sub> sol was prepared, which, after deposition on the substrate, was hardened at just 150 °C. As a source of highly active TiO<sub>2</sub> powder mixture Degussa P25 and Millennium PC500 were used in the mass ratio of 1:1. Since a binder is required to bind the powder into mechanically stable layers, a laboratory prepared low-temperature TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sols were developed for such purpose. The prepared sols were deposited on aluminium plates 24 × 12 mm in size and on aluminium plates previously protected with a layer of inert SiO<sub>2</sub>. The surface density of the TiO<sub>2</sub> layer was 1 mg/cm<sup>2</sup>.

In the second part the photocatalytic layers were used for decomposition of organic compounds dissolved in water. As a model organic compound, phenol was chosen because it is chemically relatively stable and it is often encountered in waste waters due to its significant industrial use. The tiles with and without SiO<sub>2</sub> protective layer below the photocatalytic layer were compared. Samples were analyzed with HPLC and an instrument for measuring the total organic carbon (TOC). It turned out that photocatalytic activity of plates with a protective layer was not substantially reduced during 5 successive runs. For plates without a protective layer, the apparent decline in activity was evident after 5 successive runs – the phenol decomposition half-times were extended ten times. Tiles with a protective layer under TiO<sub>2</sub> maintained the initial weight of the deposited catalyst even after five consecutive runs. The strength of the catalytic layer also did not change. We were able to obtain a highly active photocatalyst, immobilized at low temperature on aluminium, with very simple technologies. In the future it would be desirable to test such materials in the pilot photoreactor system.

### KEY WORDS

Water treatment, TiO<sub>2</sub> photocatalysis, immobilization, low-temperature sol-gel, aluminium

## KAZALO VSEBINE

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1	Namen naloge .....	1
<b>2</b>	<b>TEORETIČNE OSNOVE</b> .....	<b>2</b>
2.1	Trajnostni razvoj in zelena kemija .....	2
2.1.1	Titanov dioksid v kontekstu zelene kemije .....	4
2.2	Osnove TiO <sub>2</sub> fotokatalize .....	4
2.2.1	Fizikalno kemijske lastnosti TiO <sub>2</sub> .....	4
2.2.2	Kristalna struktura TiO <sub>2</sub> .....	4
2.2.3	Površinska in vodna absorpcija TiO <sub>2</sub> .....	5
2.2.4	Svetlobna aktivacija TiO <sub>2</sub> .....	6
2.3	Zgodovinski pregled TiO <sub>2</sub> fotokatalize in primeri uporabe TiO <sub>2</sub> .....	7
2.3.1	Fotoliza vode s pomočjo TiO <sub>2</sub> .....	7
2.3.2	Fotokataliza s TiO <sub>2</sub> praški .....	8
2.3.3	TiO <sub>2</sub> tanke plasti .....	9
2.3.4	Svetlobno vzbujena hidrofilnost .....	9
2.3.5	Okoljska remediacija.....	10
2.3.5.1	Razgradnja fenola .....	10
2.4	TiO <sub>2</sub> praški in tanke plasti .....	11
2.5	Metode za pripravo TiO <sub>2</sub> .....	11
2.5.1	Priprava TiO <sub>2</sub> praškov.....	12
2.5.2	Priprava TiO <sub>2</sub> tankih plasti .....	12
2.5.3	Imobilizacija iz plinaste faze.....	13
2.5.4	Sinteza iz tekoče faze.....	14
2.5.5	Sol-gel metoda .....	14
2.5.6	Metode nanašanja TiO <sub>2</sub> .....	14
2.6	Nizko-temperaturna priprava TiO <sub>2</sub> .....	16
2.7	Problemi pri imobiliziranem TiO <sub>2</sub> .....	17
2.7.1	Zmanjšanje fotokatalitske aktivnosti TiO <sub>2</sub> .....	17
2.7.2	Problemi pri nanosu na steklo.....	18
2.7.3	Zastrupljanje tankih plasti TiO <sub>2</sub> na aluminiju.....	19
2.7.4	Zaščita aluminija in drugih kovin s plastjo SiO <sub>2</sub> .....	19
2.8	Pregled patentov na področju modifikacije substrata za nanos TiO <sub>2</sub> .....	21
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEL</b> .....	<b>22</b>
3.1	Standardi in topila .....	22
3.2	Priprava solov SiO <sub>2</sub> in sol suspenzij zmesi SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	22
3.2.1	Priprava raztopine za zaščitno plast aluminija (BIN 2A): .....	22
3.2.2	Priprava TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> sol-suspenzije 397T.....	23
3.2.3	Priprava suspenzije Degusse P25 in Milleniuma PC500 .....	25
3.3	Oplaščevanje aluminijastih lamel .....	26
3.3.1	Nanašanje zaščitne plasti na aluminij .....	26
3.3.2	Nanašanje solov titanovega dioksida .....	26
3.3.2.1	Nanašanje sola 397T.....	27
3.3.2.2	Nanašanje Degussa P25 in Millenium PC500.....	27
3.4	Fotokatalitska razgradnja fenola .....	27
3.4.1	Fotokatalitski reaktor.....	27
3.4.2	Postopek fotokatalitskega eksperimenta.....	29

3.4.3	HPLC in TOC analiza .....	30
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN RAZPRAVA .....</b>	<b>33</b>
4.1	Nanašanje zaščitne plasti SiO <sub>2</sub> .....	33
4.1.1	SiO <sub>2</sub> sol .....	33
4.1.2	Redčenje sola z etanolom.....	33
4.1.3	Sol z dodatkom alkiltrialkoxisilana.....	33
4.1.4	Oksidacija, segrevanje.....	34
4.1.5	Zmanjšanje količine MTMS.....	34
4.1.6	Obdelava z NaOH .....	34
4.1.7	Nanašanje s čopičem .....	35
4.1.8	Namakanje v vodi .....	35
4.1.9	Več plasti.....	35
4.2	Nanašanje plasti TiO <sub>2</sub> .....	35
4.3	Fotokatalitska razgradnja fenola .....	37
4.3.1	Imobiliziran TiO <sub>2</sub> na aluminiju z zaščitno plastjo (AL/Z 397T) .....	43
4.3.2	Imobiliziran TiO <sub>2</sub> na aluminiju brez zaščitne plasti (AL/N DM) .....	46
4.3.3	Primerjava razgradenj fenola na obeh tipih imobiliziranega fotokatalizatorja... ..	49
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČKI.....</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>VIRI.....</b>	<b>53</b>



## KAZALO SLIK

<b>Slika 1:</b> Kristalne strukture TiO <sub>2</sub> ; A: rutil; B: anatas; C: brookit (Carp in sod., 2004).....	5
<b>Slika 2:</b> Kislinsko - bazno obnašanje skupin titanola.....	6
<b>Slika 3:</b> Sončni spekter na morski gladini s soncem v zenitu (prirejeno po Linsebigner in sod., 1995).....	6
<b>Slika 4:</b> Diagram fotokatalitske razgradnje (prirejeno po Laoufi in sod., 2008).....	7
<b>Slika 5:</b> Shema elektrokemične fotocelice. (1)TiO <sub>2</sub> elektroda tipa n; (2) platinasta elektroda; (3) stena, prepustna za ione; (4) bireta; (5) upornik; (6) voltmeter (Hashimoto in sod. 2005) .....	8
<b>Slika 6:</b> Mehanizem nastanka superhidrofilnosti TiO <sub>2</sub> .....	9
<b>Slika 7:</b> Shema fotokatalitske razgradnje fenola (Moon in sod., 2003).....	11
<b>Slika 8:</b> Učinkovitost razgradnje metil oranža (7,82 mg/L) z uporabo TiO <sub>2</sub> praškov in tankih plasti (prirejeno po Andronic in Duta, 2007) .....	13
<b>Slika 9:</b> Posamezne faze pri metodi potapljanja (dip coating) ( <a href="http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg">http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg</a> ).....	15
<b>Slika 10:</b> Postopek tvorbe tankih plasti s centrifugiranjem ( <a href="http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm">http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm</a> ).....	15
<b>Slika 11:</b> Fotokatalitska razgradnja X-3B na različnih podlagah (prirejeno po Hu in Yuan, 2006) .....	17
<b>Slika 12:</b> Rezultati razgradnje barvila acid orange-7 s TiO <sub>2</sub> , imobiliziranim na lehnjaku (prirejeno po Rao in sod., 2004).....	18
<b>Slika 13:</b> Shema priprave zaščitne plasti za aluminij .....	23
<b>Slika 14:</b> Shema priprave raztopine fotokatalizatorja .....	25
<b>Slika 15:</b> Skica tehnike nanašanja s čopičem .....	26
<b>Slika 16:</b> Skica krožnega fotoreaktorja z vstavljenim fotokatalitsko celico tipa Carberry (Kete, 2008) .....	28
<b>Slika 17:</b> Ploščice s imobiliziranim katalizatorjem na teflonskem nosilcu .....	29
<b>Slika 18:</b> Instrument za HPLC analizo .....	31
<b>Slika 19:</b> Instrument za TOC analizo .....	32
<b>Slika 20:</b> Shematski diagram fotokatalitske razgradnje fenola na TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> tankih plasteh .....	37
<b>Slika 21:</b> Umeritvena krivulja za vodne raztopine fenola na HPLC-DAD instrumentu..	38
<b>Slika 22:</b> Graf prve razgradnje fenola na tankih plasteh katalizatorja z zaščitno plastjo (AL/Z 397T), brez nje (AL/N DM) in kontrolo (brez fotokatalizatorja) (HPLC analiza).....	39
<b>Slika 23:</b> Primerjava med dejanskimi rezultati razgradnje vodne raztopine fenola pri prvem poskusu brez zaščitne plasti in ujemanjem z eksponentnim razpadom prvega reda (R <sup>2</sup> = 0,99) .....	41
<b>Slika 24:</b> Graf mineralizacije vodne raztopine fenola v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami brez fotokatalizatorja - kontrola (TOC analiza) .....	43
<b>Slika 25:</b> Graf razgradnje vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/Z 397T (HPLC analiza) .....	44
<b>Slika 26:</b> Graf mineralizacije vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/Z 397T (TOC analiza) .....	46
<b>Slika 27:</b> Graf razgradnje vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/N DM (HPLC analiza).....	47
<b>Slika 28:</b> Graf razgradnje vodne raztopine fenola na ploščicah AL/N DM (ponovitev 2) .....	48
<b>Slika 29:</b> Graf razgradnje vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/N DM (TOC analiza) .....	49

<b>Slika 30:</b> Razpolovni časi fenola na tankih plasteh, imobiliziranih na različnih podlagah .....	50
---	----

## KAZALO TABEL

<b>Tabela 1:</b> Dvanajst principov zelene kemije (Lancaster, 2010) .....	3
<b>Tabela 2:</b> Tehnične značilnosti HPLC analizne metode .....	30
<b>Tabela 3:</b> Tehnične značilnosti TOC analizne metode .....	31
<b>Tabela 4:</b> Mase ploščic z zaščitno plastjo in površinske gostote TiO <sub>2</sub> plasti (AL/Z 397T) .....	36
<b>Tabela 5:</b> Mase ploščic brez zaščitne plasti in gostote TiO <sub>2</sub> plasti (AL/N DM) .....	37
<b>Tabela 6:</b> Razgradnja vodne raztopine fenola na fotokatalitskih ploščicah brez zaščite (AL/N DM), z zaščito (AL/Z 397T) in ploščicah brez fotokatalizatorja (brez fotokatalitskega sola); 1. ponovitve eksperimentov z omenjenimi ploščicami .....	39
<b>Tabela 7:</b> Vrednosti koncentracij celotnega ogljika (v mg/L) za ploščice brez fotokatalizatorja v fotoreaktorju tipa Carberry (kontrola) .....	42
<b>Tabela 8:</b> Razpolovni časi fenola na ploščicah AL/Z 397T .....	44
<b>Tabela 9:</b> Razpolovni časi fenola na ploščicah AL/N DM .....	48
<b>Tabela 10:</b> Primerjava razpolovnih časov fenola .....	49
<b>Tabela 11:</b> Sprememba mase po končanih poskusih za ploščice AL/Z 397T .....	51
<b>Tabela 12:</b> Sprememba mase po končanih poskusih za ploščice AL/N DM .....	51

# 1 UVOD

Voda je eden najdragocenejših naravnih virov. Dolgoročno upravljanje s tem virom bo na določen način pokazalo raven okoljskega zavedanja, ki jo je dosegla civilizacija. Voda ne pozna nobenih administrativnih meja, zato je za trajnostno upravljanje z njo potreben usklajen vseevropski pristop. Površinske vode, kot so reke, jezera, oceani, ledene odeje oz. ledeniki, pomagajo uravnavati podnebje, delujejo kot biološki bazeni in so življenjski prostor za prožne ekološke mreže rastlin in živali. Podzemna voda vzdržuje pretok rek prek celega leta in je vir čiste vode za človeške potrebe.

Trenutni položaj vodnih ekosistemov poudarja potrebo po bolj integriranem in celostnem pristopu za ravnanje z vodami. Medtem ko gospodinjstva plačujejo za svojo porabo vode, pa veliki onesnaževalci, kot je kmetijstvo, prispevajo zelo malo. Uporabniki »vodnih storitev« za proizvodnjo energije (voda za hlajenje ali za hidroelektrarne), v poslovnem sektorju (nadzorovanje poplav) in navigaciji (poglabljanje in ravnanje rek) redko plačajo polne stroške teh storitev, da o okoljski škodi sploh ne govorimo.

Prepoznavanje teh problemov in volja po zagotovitvi novega okvira za varstvo voda sta se v Evropski uniji izrazila junija 2000 s sprejemom Vodne direktive 2000/60/EC197 (Water Framework Directive 2000/60/EC197), ki predpisuje številne pravne obveze, vključno s sistemom ocenjevanja s primerljivimi podatki o ekološkem stanju za vse evropske vode in doseganjem specifičnih ekoloških ciljev. Hkrati je to krovna direktiva za vso evropsko zakonodajo, ki se nanaša na vodo.

Za čiščenje vod obstaja veliko metod, kot sta na primer filtracija in sedimentacija. Skupina metod čiščenja vode, ki lahko iz vode odstranijo stabilna organska onesnaževala, ki jih običajne metode ne morejo odstraniti dovolj učinkovito, so t.i. napredne oksidacijske metode (NOM) (Behnajady in sod., 2008, Dincer in sod., 2008, Parsons, 2004). Napredne oksidacijske metode lahko razdelimo na dve vrsti: (i) oksidacija s kisikom pri različnih temperaturah (100-1000 °C) in tlakih ter (ii) uporaba visoko reaktivnih kisikovih zvrsti – npr. OH radikalov, ki jih pridobimo z uporabo močnih oksidantov, kot sta ozon in vodikov peroksid, ali s pomočjo fotonov (Munter, 2001). Med slednje spada tudi fotokatalitska oksidacija s pomočjo TiO<sub>2</sub>.

Osnova heterogene fotokatalize je vzbuditev elektrona v polprevodniku z uporabo elektromagnetnega valovanja primernih valovnih dolžin. Z vzbujanjem elektrona v prevodni pas polprevodnika se ustvarijo prosti elektroni in pa elektronske vrzeli v atomski strukturi polprevodnika. Ti dve zvrsti lahko prideta do površine polprevodniškega delca, kjer povzročita redukcijo ali oksidacijo adsorbiranih zvrsti (Munter, 2001).

## 1.1 Namen naloge

Namen diplomske naloge je bil v eksperimentalnem delu optimizirati pripravo nizektemperaturnih tankih plasti titanovega dioksida na aluminiju do stopnje, da bi bile le-te uporabne v pilotnem fotoreaktorju za čiščenje vode.

V ta namen smo si postavili naslednje cilje:

- Pregled strokovne in znanstvene literature s področja a) fotokatalitske razgradnje organskih onesnaževal v vodi in b) priprave tankih plasti TiO<sub>2</sub> na kovinskih podlagah
- Enostavna priprava obstojnih, a visoko aktivnih tankih plasti TiO<sub>2</sub> na predhodno s SiO<sub>2</sub> zaščitenem aluminiju
- V že obstoječem fotoreaktorju z umetnim virom UVA sevanja primerjati delovanje TiO<sub>2</sub> katalizatorja, imobiliziranega na a) čisti aluminij b) z zaščitno plastjo SiO<sub>2</sub> zaščiten aluminij.

## 2 TEORETIČNE OSNOVE

### 2.1 Trajnostni razvoj in zelena kemija

Trajnostni razvoj je koncept, ki ga dandanes sprejemajo vlade, industrije, znanstvene skupnosti in javnost kot nujni cilj za doseg okolju prijaznega razvoja. Razprava o trajnosti se je začela v osemdesetih letih prejšnjega stoletja, ko je komisija za okolje Združenih narodov opozorila na pospešujoče uničevanje naravnega okolja in naravnih virov v kontrastu z doseženo gospodarsko rastjo. Razvite države so bile zgrajene na predpostavki, da so naravni viri neomejeni in obnovljivi, tako so bile posledice prekomernega izkoriščanja naravnih danosti prezrte. Posledice človeške dejavnosti so bile (in so še) vidne v okoljskih problemih, kot je ozonska luknja, globalno segrevanje, upadanje neobnovljivih energijskih virov in povišana stopnja onesnaženosti zraka, vode in tal.

Pojem trajnostnega razvoja je bil definiran kot: »razvoj, ki zadovoljuje potrebe današnje generacije, ne da bi ogrožal zmožnost prihodnjih generacij, da zadovoljijo njihove potrebe.« (OECD, 2001). V tej splošni definiciji igra kemija eno izmed glavnih vlog, saj so skoraj vsi izdelki, ki jih uporabljamo v vsakdanjem življenju, pripravljene s pomočjo kemije oziroma je bila kemija vsaj delno vpletena v njihov razvoj. Koncept »Zelena kemija« je bil ustanovljen v začetku devetdesetih let prejšnjega stoletja s strani agencije za okolje v ZDA (US Environmental Protection Agency (EPA)) v sodelovanju z ameriškim združenjem kemikov (American Chemical Society) kot rezultat želje industrialcev in akademikov, da preprečijo onesnaževanje (Lancaster, 2010). Zelena kemija pomeni implementacijo modela trajnostnega razvoja v kemijske procese skozi dvanajst principov.

**Tabela 1:** Dvanajst principov zelene kemije (Lancaster, 2010)

1.	Bolje je preprečiti nastanek odpadkov, kot jih kasneje predelati in očistiti.
2.	Sintezne metode so načrtovane tako, da se vsi uporabljeni materiali, uporabljeni v procesu, v največji možni meri vgradijo v končni izdelek.
3.	V sinteznih metodah se, kjerkoli je to mogoče, uporabljajo in izdelujejo substance, ki niso strupene za človeka in okolje.
4.	Kemijski produkti so načrtovani tako, da se ohranja njihova funkcionalnost in zmanjša njihova toksičnost.
5.	Uporaba pomožnih substanc (topilo, sredstva za ločevanje...) je, kjerkoli je to mogoče, nepotrebna in neškodljiva.
6.	Upoštevati je treba okoljski in ekonomski vpliv energijskih potreb pri procesu in jih ustrezno zmanjšati. Zaželeno je, da se sintezne metode izvajajo pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku.
7.	Zaželeno je, da so izhodiščne surovine obnovljivega izvora, kadarkoli je to tehnološko in ekonomsko izvedljivo.
8.	Zmanjšati derivatizacijo – kjerkoli je mogoče, se je potrebno izogniti nepotrebni derivatizaciji (vpeljava zaščitnih skupin, začasna modifikacija).
9.	Katalitični reagenti (kolikor je mogoče selektivni) imajo prednost pred stehiometričnimi.
10.	Kemijski produkti so načrtovani tako, da se po koncu njihove uporabe ne zadržujejo v okolju in razpadejo na neškodljive razgradne produkte.
11.	Analizne metode je potrebno izboljšati do te mere, da je omogočeno opazovanje in kontrola v realnem času in na samem kraju dogajanja namesto metod, kjer nastajajo strupeni derivati.
12.	Pri kemijskih procesih je treba uporabljati substance in obliko substanc, ki zmanjšajo verjetnost nesreč, vključno z izpusti, eksplozijami in požari.

Ti principi so bili vpeljani zato, da bi izdelali okolju prijazne kemijske produkte in procese, ki zmanjšajo oziroma izločijo uporabo in proizvodnjo nevarnih snovi. Zelena kemija naj bi bila nova filozofija dela, zasnovana na intuiciji in kemijski »zdravi pameti«, ki naj bi poskušala preprečiti onesnaženje, ne pa pozneje čistiti umazanije. Največji izziv zelene kemije še vedno ostaja popularizacija njene uporabnosti, tako da bi lahko načrtovali več okolju prijaznih izdelkov in procesov.

Glede na demografske napovedi Združenih narodov je pričakovati povečanje svetovne populacije od 2 do 4 milijarde ljudi do leta 2050, kar bo zelo povečalo potrebe po izdelkih in storitvah, predvsem v državah tretjega sveta (Lancaster, 2010). Potrebe naraščajočega in razvijajočega se prebivalstva bodo kmalu presegle zmožnosti sedanje, na fosilnih gorivih sloneče infrastrukture. Tako se današnja industrija sooča z novimi izzivi, kako ustvariti trajnostni razvoj v enaindvajsetem stoletju. Od zadnjih let dvajsetega stoletja do danes je opazen velik porast zakonov glede kemijskih procesov. Lep primer je uvedba REACH zakonodaje (registracija, evaluacija, avtorizacija in omejitev kemijskih substanc), ki je stopila v veljavo junija 2007 in je pomemben korak pri spremembah v Evropi. Napovedi govorijo, da okoli 10 % trenutno uporabljenih kemikalij ne bo prestalo REACH direktiv, kar bo vplivalo na pojavljanje več kot 3000 kemikalij (Lancaster, 2010). Zakonodaja predlaga tudi postopno zamenjavo najbolj nevarnih kemikalij, ko so iznajdene ustrezne alternative. Tako je v razvoju molekul, materialov, kompozitov in formulacij potrebno še veliko osnovnega raziskovanja.

### 2.1.1 Titanov dioksid v kontekstu zelene kemije

Titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) je cenen anorganski material, ki je zelo razširjen v industrijskih in komercialnih produktih, kot so pigmenti in v barvni industriji, kot material za zaščito pred soncem v kozmetiki, kot vezivo v medicini itd. Barvna industrija porabi več kot 4 milijone ton belega pigmenta, kar pomeni da je najpogosteje uporabljen pigment zaradi svoje svetlosti, visokega odbojnega indeksa in nizke cene (Thompson, 1995).

$\text{TiO}_2$  je polprevodnik, ki absorbira fotone z valovnimi dolžinami pod 380 nm in jih spreminja v kemično redoks energijo. Čeprav je  $\text{TiO}_2$  inerten in ne pospešuje kemijskih reakcij brez obsevanja, je treba pri ravnanju z zelo finimi delci  $\text{TiO}_2$  upoštevati varnostne ukrepe. Reakcije izmenjave elektronov med ploskvami  $\text{TiO}_2$  kristalnih delcev in med površino  $\text{TiO}_2$  in okolico so pomembno področje zanimanja razvojnikov in znanstvenikov, ki se ukvarjajo z razvojem novih virov energije (npr. sončne celice za pridobivanje električne energije, celice za pridobivanje vodika) in razvojem enostavnih in učinkovitih metod čiščenja vode in zraka (Hashimoto in sod., 2005). Prav ti dve praktični uporabi titanovega dioksida se v literaturi pogosto omenjata kot primera zelene kemije, saj ustrezata mnogim od dvanajstih principov zelene kemije (glej tabelo 1):

1.  $\text{TiO}_2$  je poceni in odporen proti kemijski in svetlobni koroziji (principi 3, 4, 5, 10, 12).
2.  $\text{TiO}_2$  kot fotokatalizator deluje pod blagimi reakcijskimi pogoji pri sobni temperaturi in atmosferskem pritisku (principi 6, 9).
3. Polprevodnik je lahko večkrat uporabljen (principi 7, 10).

Če hočemo doseči dovolj visoko fotoaktivnost  $\text{TiO}_2$  za praktično uporabo, potrebujemo material z ustrezno velikostjo delcev in morfologijo. Za pripravo  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorjev z ustreznimi lastnostmi so potrebni sintetični postopki ali kasnejše obdelave pri povišanih temperaturah, ki spodbudijo tvorbo kristalne faze ali izločijo preostale organske snovi (Thompson, 1995). V splošnem priprava anorganskih materialov ni zelen proces in njena skladnost s principi 1 (preprečitev nastanka odpadkov), 2 (ekonomija materiala), 5 (neškodljive pomožne substance), 6 (minimalne energijske potrebe) in 12 (varnost) po navadi ni najboljša. Večji del dosedanjih primerov izboljšav sinteznih poti je osredotočenih na organsko kemijo, medtem ko je bilo precej manj dela narejenega na izboljšavi anorganskih sinteznih metod. Titanov dioksid in njegova priprava ustrezata pogojem zelene kemije iz dveh razlogov; blage sinteze in njegova poznejša okolju prijazna uporaba.

## 2.2 Osnove $\text{TiO}_2$ fotokatalize

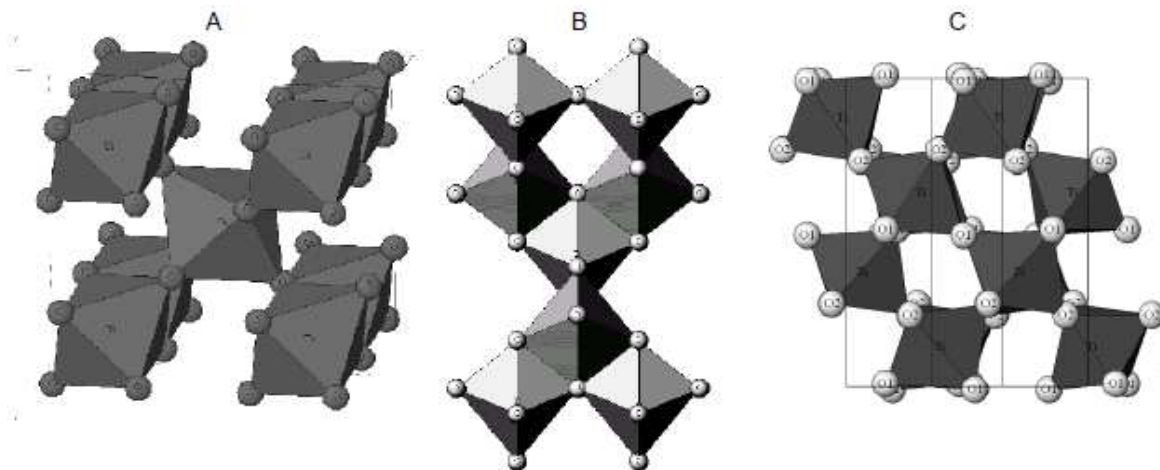
### 2.2.1 Fizikalno kemijske lastnosti $\text{TiO}_2$

Kemijska formula titanovega dioksida je  $\text{TiO}_2$ . Molska masa spojine je 79,87 g/mol, sama gostota pa 4,24 g/cm<sup>3</sup> (rutil). Prah titanovega dioksida je bele barve ter je negorljiv.  $\text{TiO}_2$  se tali pri 1850 °C, vrelišče pa ima pri 2500 °C.

### 2.2.2 Kristalna struktura $\text{TiO}_2$

V naravi najdemo štiri polimorfne strukture  $\text{TiO}_2$ : rutil (tetragonalen), brukit (ortorombičen), anataz (tetragonalen) in  $\text{TiO}_2$ -B (monokliničen). V teh štirih strukturah titanovega dioksida so osnovne gradbene enote sestavljene iz enega atoma titana (Ti),

obkroženega s šestimi atomi kisika (O) v bolj ali manj deformirani  $\text{TiO}_6$  oktaedrični konfiguraciji. Kristalne strukture se med seboj razlikujejo v zvitosti posameznih oktaedrov in po vzorcu zlaganja oktaedričnih verig (Slika 1). V rutilni fazi si sosednje enote  $\text{TiO}_6$  delijo oglišča, pri čemer z daljšo osjo oklepajo kot  $90^\circ$ . Ogradje anataz a je sestavljeno iz močno zviti robov, ki si jih delijo  $\text{TiO}_6$  oktaedri. Delitev robov in delitev vogalov dajejo tridimenzionalno mrežo v  $\text{TiO}_2$ -B. Razlike v masni gostoti se pojavljajo zaradi različnih mrežnih struktur (Linsebigner in sod., 1995).

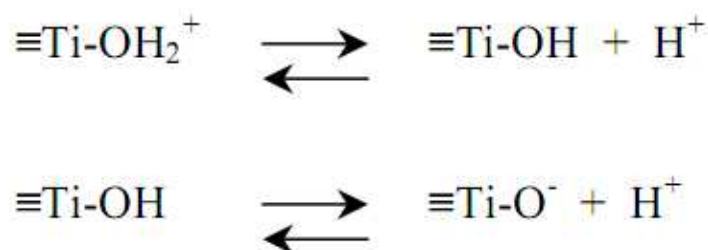


**Slika 1:** Kristalne strukture  $\text{TiO}_2$ ; A: rutil; B: anatas; C: brookit (Carp in sod., 2004)

Anatazna faza in faza  $\text{TiO}_2$ -B sta znani kot termodinamično manj stabilni kot rutilna faza in se pretvorita v slednjo pri visokih temperaturah (Greenwood in Earnshaw, 1984). Po drugi strani pa ima anataz najvišjo fotoaktivnost od vseh kristalnih struktur  $\text{TiO}_2$ . Struktura mreže titanovega dioksida je precej kompleksna z veliko notranjimi prazninami, kot so na primer praznine kisika. Tako pomanjkanje kisika pomeni, da v strukturi obstajajo  $\text{Ti(III)}$  centri, ki se vedejo kot donorji elektronov, kar daje  $\text{TiO}_2$  polprevodniško strukturo tipa n.

### 2.2.3 Površinska in vodna absorpcija $\text{TiO}_2$

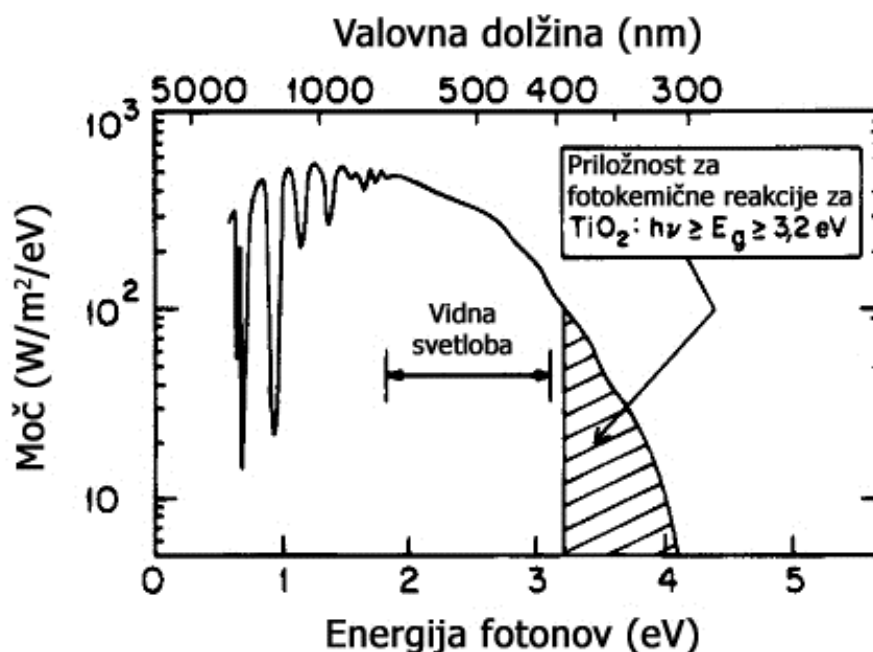
Titanovi atomi na površini kristalitev imajo koordinacijske praznine, ki se v prisotnosti vode zasedejo s hidroksilnimi skupinami preko disociacije vode. Skupine titanola, ki ob tem nastanejo, so amfoterne, lahko reagirajo kot baze ali kisline (Slika 2). Kislinsko-bazno obnašanje je močno odvisno od površinskih lastnosti  $\text{TiO}_2$ , ki so odvisne od metode pridobivanja. Izoelektrična točka titanovega dioksida ima navadno vrednosti med 5,6 in 6,2 (Linsebigner in sod., 1995), torej je titanov dioksid pod pH vrednostjo 5 pozitivno nabit, nad pH vrednostjo 7 pa negativno.



**Slika 2:** Kislinsko - bazno obnašanje skupin titanola

## 2.2.4 Svetlobna aktivacija TiO<sub>2</sub>

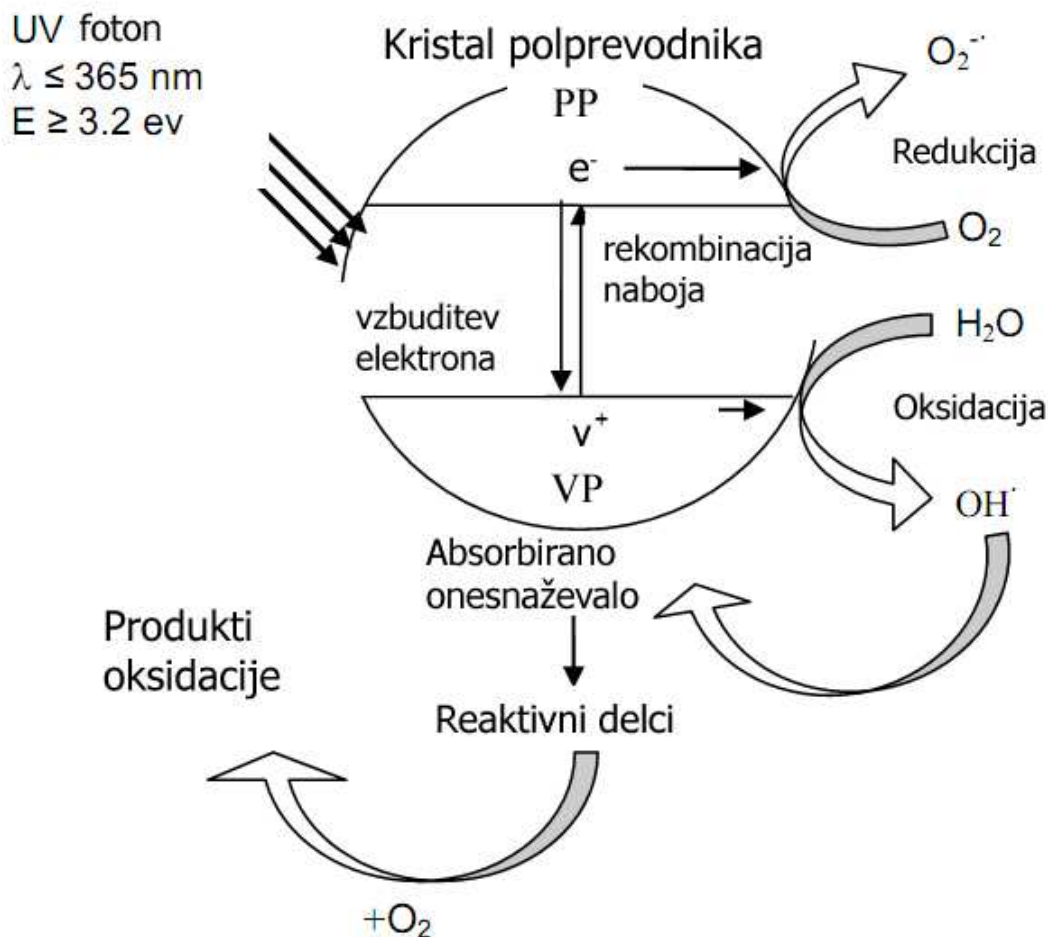
Lastnosti polprevodnikov je lahko razumeti s kemijsko interpretacijo »teorije pasov«. Po tej teoriji poseduje popoln kristal polprevodnika pri temperaturi 0 K skupino stisjenih elektronskih stanj (valenčni pas) in skupino praznih elektronskih stanj pri višjih energijskih stanjih (prevodniški pas). Pas, kjer ni elektronskih stanj (»prepovedani« pas), je med obema pasovoma. Titanov dioksid je polprevodnik s širokim »prepovedanim« pasom (3,0 – 3,2 eV odvisno od kristalne faze), ki je sposoben pretvoriti svetlobno energijo v kemično redoks energijo. Ko foton z energijo, ki je enaka ali višja od »prepovedanega« pasu, zadane polprevodnik, ta izbiže elektron iz valenčnega pasu v prevodniški pas, kar za sabo pusti elektronsko vrzel (Linsebigner in sod., 1995). Število svetlobno generiranih elektronskih vrzeli je odvisno od strukture polprevodnika, kot tudi od energije in razpoložljive jakosti svetlobe. Na žalost se svetlobna aktivacija TiO<sub>2</sub> pojavi šele v bližnjem UV območju (od 385 do 400 nm), kar pomeni, da se lahko samo majhen del naravne sončne svetlobe (5-8 %) absorbira v material (Linsebigner in sod., 1995).



**Slika 3:** Sončni spekter na morski gladini s soncem v zenitu (prirejeno po Linsebigner in sod., 1995)



Prav relativno širok »prepovedan« pas v vseh TiO<sub>2</sub> materialih je bil vzrok za vrsto raziskav, s katerimi znanstveniki skušajo razviti načine priprave modificiranega materiala, ki bi absorbiral tudi energijo vidnega dela sončnega spektra, s čimer bi zelo povečali uporabnost in izkoristek materiala.



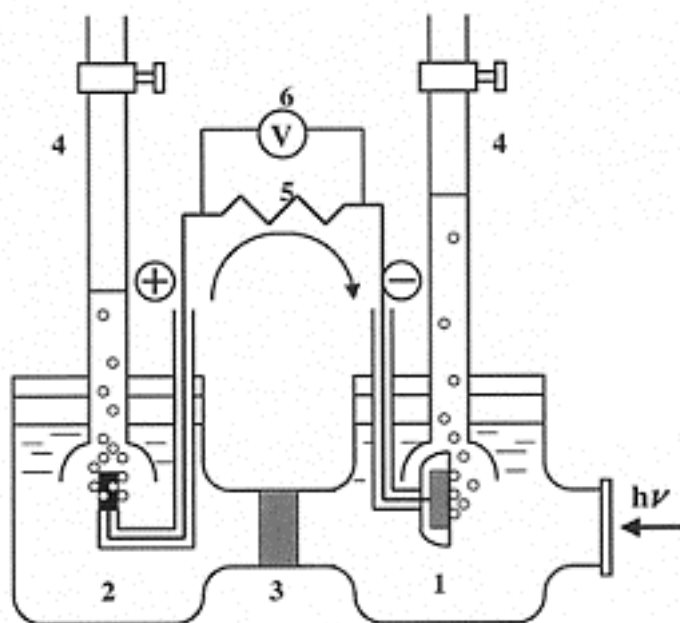
**Slika 4:** Diagram fotokatalitske razgradnje (prirejeno po Laoufi in sod., 2008)

## 2.3 Zgodovinski pregled TiO<sub>2</sub> fotokatalize in primeri uporabe TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> praški so bili uporabljani kot pigmenti že od antičnih časov. So poceni, kemično stabilni in nimajo absorpcije vidne svetlobe, zato so bele barve. Vendar pa kemijska stabilnost titanovega dioksida obstaja samo v temi. Pod vplivom UV svetlobe je TiO<sub>2</sub> aktiven. Ta aktivnost je bila dolgo znana kot odpadanje barve in razpadanje tkanine, obdelane s tem pigmentom (Hashimoto in sod., 2005).

### 2.3.1 Fotoliza vode s pomočjo TiO<sub>2</sub>

Leta 1969 je bila prvič predstavljena možnost fotoelektrolize z uporabo fotonov sončne svetlobe.



**Slika 5:** Shema elektrokemične fotocelice. (1)  $\text{TiO}_2$  elektroda tipa n; (2) platinasta elektroda; (3) stena, prepustna za ione; (4) bireta; (5) upornik; (6) voltmeter (Hashimoto in sod. 2005)

Uporabljena je bila elektroda, ki je bila sestavljena iz n-tipa  $\text{TiO}_2$  (rutil), ker ima dovolj pozitiven valenčni pas za oksidacijo vode. Rutil je prav tako zelo stabilen material celo v prisotnosti vodnih raztopin elektrolitov, veliko bolj kot katerikoli drug polprevodnik, ki je bil uporabljen do tedaj. Smer električnega toka je pokazala, da se reakcija oksidacije (izhajanje kisika) dogaja na  $\text{TiO}_2$  elektrodi in reakcija redukcije (izhajanje vodika) na platinasti elektrodi (Hashimoto in sod., 2005). Ker so bili to časi naftne krize, je fotokataliza za pridobivanje vodika pritegnila veliko pozornosti raziskovalcev. Potrebno je poudariti, da ni šlo za pravo fotoelektrolizo, ker so morali poleg energije fotonov uporabiti tudi zunanjo električno napetost, da je reakcija razpada vode potekla.

### 2.3.2 Fotokataliza s $\text{TiO}_2$ praški

Eksperimenti, s katerimi so raziskovalci hoteli doseči simultano produkcijo  $\text{H}_2$  in  $\text{O}_2$  v sistemih s praškastim  $\text{TiO}_2$ , so se izkazali za neuspešne, ker so bili ali neponovljivi ali pa je bil izkoristek reakcije prenizek (Hashimoto in sod., 2005).

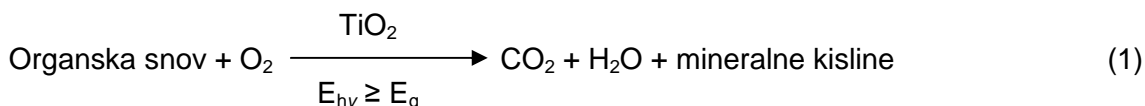
Izkazalo se je, da so produkcijska mesta vodika in kisika v praškastih sistemih preblizu skupaj in se tako pojavlja regeneracija molekul vode. Da bi rešili ta problem, so raztopini dodali organske spojine, na primer etanol, tako se namesto vode oksidirajo organske spojine (Kawai in Sakata, 1980). Pri taki reakciji dobimo namesto kisika in vodika  $\text{CO}_2$  in vodik.

Kljub obetajočim lastnostim za produkcijo vodika pa ima fotokataliza s pomočjo naravne svetlobe eno veliko pomanjkljivost:  $\text{TiO}_2$  lahko absorbira le okoli 3 % sončne svetlobe, kar je precej premalo za uporabno proizvodnjo vodika. Tako se je navdušenje za produkcijo vodika ohladilo do konca osemdesetih let prejšnjega stoletja (Hashimoto in sod., 2005).

Namesto tega so se raziskave osredotočile v smeri izkoriščanja velike oksidativne moči  $\text{TiO}_2$  za razpad raznih organskih onesnaževal in pa za redukcijo anorganskih težkih kovin (Hashimoto in sod., 2005).

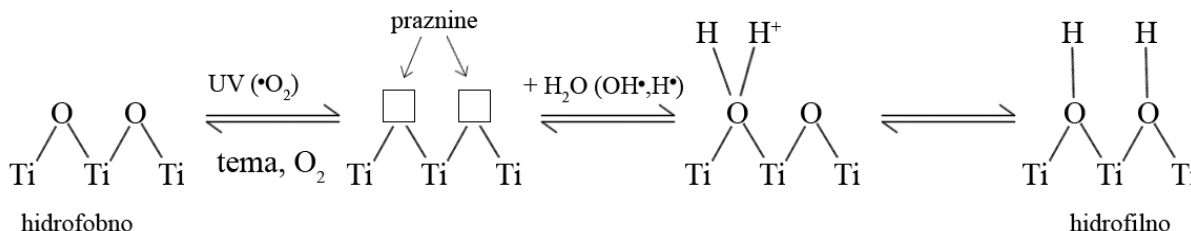
### 2.3.3 $\text{TiO}_2$ tanke plasti

Znanstveniki so zaradi težav, ki so jih imeli z učinkovitostjo fotokatalize – ta je nizka, ker je uporabljen le del energije sončne svetlobe in tudi, ker je pri običajnih fotokatalizatorjih rekombinacija fotonastalih elektronov in vrzeli visoka (višja od 90 %) – pričeli z razvojem nanoplasti  $\text{TiO}_2$  na površinah trdnih nosilcev, npr. na steklu. Tako so razvili t.i. samočistilne površine, pri katerih je naravni vir svetlobe dovolj, da je površina ostajala čista (Hashimoto in sod., 2005). Učinkovitost fotokatalitske razgradnje tu ni tako pomembna, reakcija je lahko počasna, ker je tudi onesnaževanje same površine dovolj počasen proces. Tako je vse do današnjih dni polprevodniška fotokemija  $\text{TiO}_2$  imela največ komercialnega uspeha na področju samočistilnih materialov, kot so na primer s fotoaktivnim titanovim dioksidom prevlečene keramične ploščice ali steklo. Samočistilna učinkovitost takih površin je posledica dveh mehanizmov, ki odstranjujeta umazanijo s površine, in sicer gre za že opisano fotooksidacijo organske umazanije na  $\text{TiO}_2$  (enačba 1), poleg tega pa se na  $\text{TiO}_2$  pojavlja superhidrofilnost (opisana v naslednjem podpoglavju), ki povzroči visoko omočljivost površine. Titanov dioksid poseduje obe lastnosti v različnih razmerjih, odvisno od sestave in proizvodnega procesa.



### 2.3.4 Svetlobno vzbujena hidrofilnost

Hashimoto in sod. (2005) so odkrili razliko v omočljivosti  $\text{TiO}_2$  površine pred in po UV obsevanju. Omočljivost vode je izražena s kontaktnim kotom (CA – Contact Angle). CA je definiran kot kot med trdno podlago in tangento vodne faze na stičišču vodne, trdne in plinaste faze. Tanke plasti  $\text{TiO}_2$  imajo začetni kontaktni kot nekaj deset stopinj, odvisno od tega, kako groba je plast. Ko je površina izpostavljena UV sevanju, se začne vodi manjšati kontaktni kot, to pomeni, da se začne voda razlirati po površini, ker le-ta postane zelo hidrofilna.



**Slika 6:** Mehanizem nastanka superhidrofilnosti  $\text{TiO}_2$

V svetlobno aktiviranem titanovem dioksidu v odsotnosti znatnih količin adsorbiranih snovi, na primer organskih, so  $\text{Ti}^{4+}$  kationi skupaj s kisikovimi atomi tisti, ki so na voljo

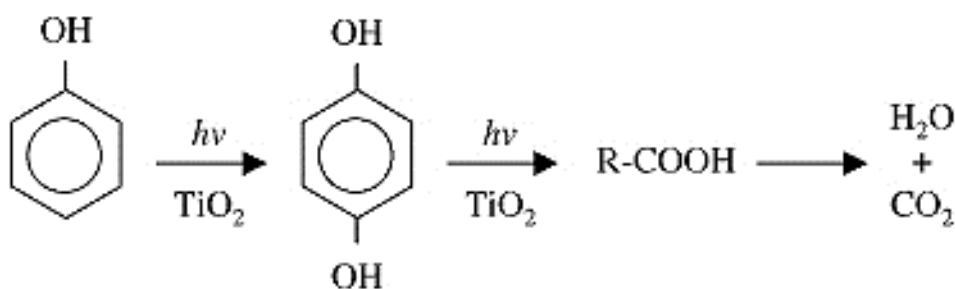
za redoks reakcije. Pod vplivom UV fotonov se pojavi redukcija  $Ti^{4+}$  kationov do  $Ti^{3+}$  s hkratno tvorbo elektronskih vrzeli blizu površja polprevodnika. Te luknje nato oslabijo vezi med kisikom in titanom, kar omogoča ločitev atomov kisika, to pa povzroči nastanek praznin (slika 6). Vezava vode na ta mesta povzroči nadaljnjo hidroksilacijo površine. Rezultat je dramatično povečanje hidrofilnosti površine (kontaktni koti padejo od  $40-60^\circ$  skoraj do  $0^\circ$ ) (Hashimoto in sod., 2005). Z drugimi besedami to pomeni, da se kapljica vode, ko zadane tako površino, razlije po površini katalizatorja in z njega odteče v zelo tanki plasti. Pri tem pa s sabo odnese vso anorgansko umazanijo (prah, zemlja), ki je ostala neoksidirana po tem, ko je organsko snov oksidiral  $TiO_2$ .

### 2.3.5 Okoljska remediacija

Dandanes je velika razvojna in tehnološka potreba po čistih, varnih in učinkovitih dekontaminacijskih metodah, saj v veliko primerih onesnaženje ni bilo učinkovito preprečeno in se nevarne snovi še vedno spuščajo v vodo in zrak. Z izkoriščanjem svetlobno vzbujenega redoks potenciala lahko okolje očistimo določenih onesnaževal. Zadovoljivi rezultati so bili dobljeni pri čiščenju vod, onesnaženih s toksičnimi kovinami (Cr(IV) ali Hg(II)) kot tudi pri recikliranju dragocenih kovin (Pt, Pd, Ag, Au) preko redukcije s pomočjo polprevodnika. Večina raziskav na  $TiO_2$  pa je bila osredotočenih na svetlobno vzbujeno oksidacijo organskih snovi v vodi in zraku s pomočjo kisika (enačba 1) (Hu in sod., 2008).

#### 2.3.5.1 Razgradnja fenola

Fenol in njegovi derivati so široko uporabljani v petrokemični industriji in naftnih rafinerijah, prav tako pa tudi v kemični in farmacevtski industriji. Ker je toksičnost fenolnih mešanic velik problem, njihova koncentracija inhibira ali celo popolnoma uniči mikroorganizme v bioloških čistilnih napravah. Zatorej prisotnost fenolov močno zmanjšuje biološko razgradnjo ostalih snovi (Busca in sod., 2008). Za zmanjšanje koncentracije fenola in njegovih derivatov iz vodnih okolij je bilo raziskovanih veliko tehnoloških metod; kloriranje (Ge in sod., 2008, Sharma in sod., 2009), ekstrakcija s topilom (Egorov in sod., 2008), adsorpcija (Shawabkeh in Abu-Nameh, 2007), filtriranje skozi membrano (Lee in sod., 2008). Ti procesi so dragi in se tekom njih radi tvorijo sekundarne toksične substance (Busca in sod., 2008). Poleg tega so to počasni procesi in pri višjih koncentracijah organskih onesnaževal predstavljajo težave za celoten proces čiščenja (Pelizzetti in sod., 1990). V zadnjem desetletju je bilo veliko raziskav na področju oksidacije nevarnih organskih spojin z uporabo naprednih oksidacijskih metod (Azbar in sod., 2004, Munter, 2001). Prednost teh metod, med katere spada tudi fotokatalitska oksidacija, je v tem, da vodijo do popolne mineralizacije organskih spojin, ne glede na to, ali so to enostavne ali kompleksne molekule. Dandanes je eden izmed najbolj raziskovanih naprednih oksidacijskih metod za čiščenje kontaminirane vode heterogena fotokataliza, pri čemer gre največkrat za UV svetlobno sevanje  $TiO_2$  katalizatorja v suspenziji ali imobiliziranega na nosilcu v raztopini, ki vsebuje organsko snov, ki jo želimo razgraditi.



**Slika 7:** Shema fotokatalitske razgradnje fenola (Moon in sod., 2003)

## 2.4 TiO<sub>2</sub> praški in tanke plasti

Materiali v velikosti nano delcev so pritegnili veliko pozornosti zaradi spremenjenih lastnosti od tistih, ki jih opazimo pri materialih večjih velikosti. Materiali v nano merilu imajo lastnosti, ki ležijo med kvantnimi efekti atomov in molekul in lastnostmi večjih delov materije. V merilu nano delcev (1-100 nm) velikost delca vpliva na strukturne lastnosti (simetrija mreže), elektronske lastnosti (kvantni efekti) in posledično tudi na fizikalno-kemijske lastnosti (Akurati, 2008). Treba je tudi poudariti, da sta tako nanotoksičnost kot tudi bioakumulacija lahko zelo različni na mikro-skali titanovega dioksida, zato so pri upeljavanju takih snovi v proizvodnjo in uporabo potrebne tudi novonarejene toksikološke ocene. Ena izmed pomembnih prednosti nanodelcev je njihova velika površina, ki se posledično odraža na večjem številu elektronskih prehodov s površine katalizatorja v okolico (posledično boljši izkoristek fotokatalitske reakcije). Kljub temu pa kristali velikosti pod 10 nm niso primerni, saj so povečane možnosti za rekombinacijo med elektroni in vrzelmi, po drugi strani pa tudi kvantno-mehanski vplivi povzročijo povečanje polprevodniške energijske špranje, kar pomeni, da potrebujemo višje energije fotonov za vzbuditev elektrona v polprevodniku. (Akurati, 2008).

Večino začetnih raziskav uporabnosti titanovega dioksida pri čiščenju voda je bilo osredotočenih na fotomineralizacijo organskih snovi v vodnih raztopinah v obliki praškaste disperzije. Imobiliziran TiO<sub>2</sub> ima na tem področju, kot tudi na področju čiščenja zraka, določene prednosti pred suspendiranim, saj ga ni potrebno ločevati in kasneje reciklirati, kot je to potrebno pri disperzijskih sistemih. Praškasti TiO<sub>2</sub> ima torej nekaj slabosti (Andronic in Duta, 2007):

- Separacija katalizatorja iz raztopine po procesu je energijsko zahtevna.
- Suspendirani delci imajo težnjo po združevanju v kosme, še posebej pri večjih koncentracijah.
- Suspenzije je težko aplicirati v pretočne sisteme.

## 2.5 Metode za pripravo TiO<sub>2</sub>

Fotokatalitski TiO<sub>2</sub> lahko pripravimo v obliki praškov, kristalov ali tankih plasti. Tako prah kot tanke plasti so zgrajeni iz kristalov, katerih velikost je od nekaj nanometrov do mikrometrске velikosti. Poudariti je potrebno, da se lahko nanokristali združujejo v aglomerate (Carp in sod., 2004).

### 2.5.1 Priprava TiO<sub>2</sub> praškov

Na voljo je veliko komercialnih prekurzorjev za pridobivanje titanovega dioksida; titanovi halogenidi, oksisulfat, alkoksidi, kompleksi, mešanice itd. Pri sintezi ustreznega materiala uporabljamo reakcije, kot so hidroliza, toplotna dekompozicija ali premestitev ligandov. Cilj vseh teh metod pa je pridobitev majhnih delcev (1-100 nm) z ozko porazdelitvijo velikosti kristalitov in veliko površino (Akurati, 2008).

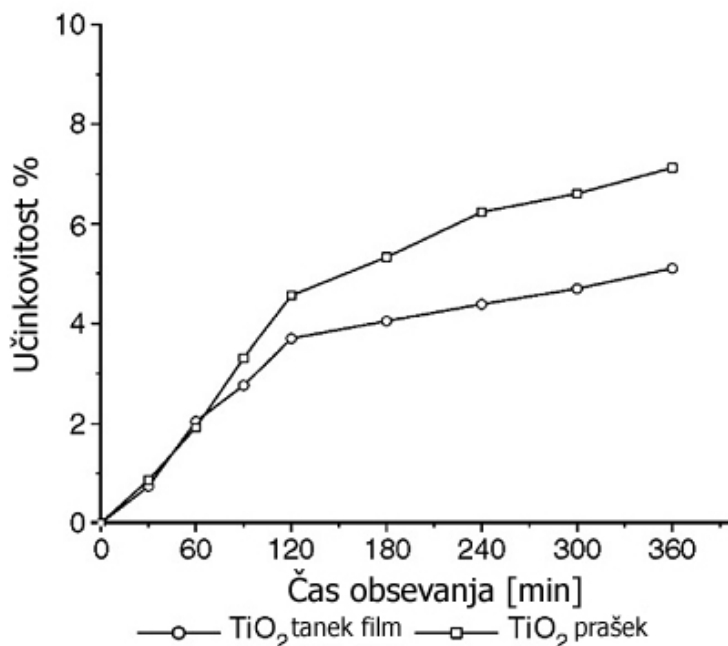
Industrijsko je titanov dioksid pridobljen preko dveh poti iz titanovih rud: sulfatni in kloridni. V sulfatnem je uporabljen ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>, 40-60% titana in 30-50% železovega oksida). Surov material je obdelan v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, železo se izloči kot FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O(s). Nato nastali titanov sulfat hidrolizirajo na pari (95-100<sup>o</sup>C). Hidroliziran produkt operejo in nato še segrevajo na 1000 <sup>o</sup>C. Pri kloridnem procesu pa je ruda obdelana s Cl<sub>2</sub> in ogljikom, da nastane TiCl<sub>4</sub>. Nastali TiCl<sub>4</sub> nato zmešajo z reducenti, ki nečistoče spravijo v nižje valenčno stanje in nato le-te ločijo od TiCl<sub>4</sub> z destilacijo. Segrevanje TiCl<sub>4</sub> v prisotnosti kisika proizvede TiO<sub>2</sub> in Cl<sub>2</sub>(g), ki je ponovno uporabljen v procesu. Čeprav sta oba procesa glede ekonomičnosti močno odvisna od čistosti rude, pa je kloridni postopek bolj uporabljen zaradi lažjih tehnik odstranjevanja nečistoč z uporabo TiCl<sub>4</sub> prekurzorja (Akurati, 2008).

### 2.5.2 Priprava TiO<sub>2</sub> tankih plasti

Tehnike imobilizacije se razlikujejo med seboj glede na substrat, na katerega je narejena vezava (steklo, keramika, plastika, kovina) ali glede na to, če je nanos TiO<sub>2</sub> opravljen pred ali po izdelavi končnega produkta.

Imobilizirani fotokatalizatorji imajo tudi svoje slabosti. Glavna slabost tankih plasti je njihova manjša površina v primerjavi s suspenzijo TiO<sub>2</sub>. Tako je celoten proces fotokatalize precej odvisen od difuzije onesnaževal k plasti katalizatorja, medtem ko je pri suspenzijah to precej olajšano, saj so TiO<sub>2</sub> delci razporejeni po celotni raztopini in so vedno blizu onesnaževal. Zato je zelo pomembno mešanje raztopine, s čimer dosežemo enakomerno dovajanje onesnaževala k fotokatalizatorju. Eden najenostavnejših načinov mešanja je prepihanje s plinom.

Andronic in Duta (2007) sta preverjala vpliv specifične površine (prašek, film) pri učinkovitosti razgradnje metil oranža. Pri raziskavi so uporabili TiO<sub>2</sub> prašek, sestavljen iz anataza, in pa TiO<sub>2</sub> tanke plasti, ki so bile nanešene na steklo s tehniko razprševanja. Plasti so bile nato termično obdelane v peči šest ur pri 500 <sup>o</sup>C. Debelina plasti je bila 260 nm, kar je ustrezalo koncentraciji 0,004 g/l suspendiranega TiO<sub>2</sub>.



**Slika 8:** Učinkovitost razgradnje metil oranža (7,82 mg/L) z uporabo TiO<sub>2</sub> praškov in tankih plasti (prirejeno po Andronic in Duta, 2007)

Na sliki 8 je jasno razvidno, da je učinkovitost razgradnje višja pri uporabi TiO<sub>2</sub> v suspenziji kot pa pri uporabi imobiliziranega titanovega dioksida ob enaki količini katalizatorja.

### 2.5.3 Imobilizacija iz plinaste faze

Plinska metoda nanašanja je lahko kemična ali fizikalna (Yoshiya in sod., 2002), glavne metode so naslednje:

1. CVD (Chemical vapour deposition/kemijsko parno nanašanje): zmesi, sestavljene iz kovin in kompozitnih oksidov, se oblikujejo iz kemijske reakcije ali dekompozicije prekursorja v plinasti fazi, nastali produkt pa je nato odložen na površino substrata. Ta metoda je razširjena pri prekrivanju velikih površin v kratkem času.
2. PVD (Physical vapour deposition/fizikalno parno nanašanje): tanke plasti so ponovno narejene iz plinaste faze, vendar brez kemijskega prenosa med prekursorjem in produktom. To je mogoče le s substancami, ki so stabilne v plinastem stanju. Najbolj preprosta metoda PVD je termično hlapenje, pri kateri snov izpari iz talilnega lončka in se odloži na substrat.
3. SPD (Spray pyrolysis deposition/sprej piroliza), to je tehnika nanašanja aerosola v obliki tankih plasti, ki je podobna CVD tehniki. Glavne razlike so, da je aerosol oblikovan iz prekursorske raztopine namesto iz pare, da so substrati toplotno obdelani pri sobnem tlaku za razliko od CVD, kjer uporabljamo nižji tlak.

Obstajajo tudi druge metode, vendar so zaradi visokih energijskih stroškov in kompleksnih naprav komercialno nezanimive (Carp in sod., 2004).

#### 2.5.4 Sinteza iz tekoče faze

Za določene aplikacije, predvsem za sintezo tankih plasti na substratih različnih geometrijskih oblik, je sinteza tankih plasti iz tekoče faze bolj primerna od plinskih metod. Metoda ima prednosti v tem, da z njo lahko nadzorujemo stehiometrijo, kar omogoča izdelavo homogenih materialov, tvorbo kompleksnih oblik in pripravo sestavljenih materialov. Seveda pa so tudi pri tej metodi določene omejitve, ena izmed teh je, da so določeni prekursorji cenovno neprimerni, procesi so časovno dolgi, prisoten pa je tudi ogljik kot vir nečistoč, prav tako so prisotne visoke temperature. Največkrat uporabljena metoda za pripravo tankih plasti titanovega dioksida iz tekoče faze je sol-gel metoda.

#### 2.5.5 Sol-gel metoda

Sol je koloidna raztopina, tj. raztopina trdnega topjenca (v našem primeru  $\text{TiO}_2$ ) v tekočem topilu, pri čemer je velikost delcev od 1 do 100 nm. Sol-gel metoda se uporablja pri izdelavi tankih plasti, membran in praškov. Prednost sol-gel metode je predvsem v njeni raznolikosti, saj je možno kontrolirati poti do nastalih produktov. Vendar pa gre pri tem procesu raznolikost na račun enostavnosti, saj je sol-gel metoda več-stopenjski proces. Pri tipični sol-gel sintezi najprej naredimo koloidno raztopino (sol) s pomočjo hidrolize in polimerizacije prekursorjev titana (titanov tetraizopropoksid (TTIP), titanov tetrabutoksid (TTB) ali  $\text{TiCl}_4$ ). Tako pripravljen sol nanašamo na podlago, pri čemer prihaja do odhlapevanja topila in dodatne polimerizacije posameznih delcev sola. To povzroči prehod iz faze sola v fazo gela. Zato, da dosežemo boljši nadzor nad nastajajočo strukturo, je zaželeno ločiti korake hidrolize in kondenzacije s koordinacijo reagentov, uravnavanjem pH, uravnavanjem vsebnosti vode in uravnavanjem temperature (Klein, 1988). Titanov dioksid je v gelu po navadi v amorfnih oblikah in ga je potrebno s segrevanjem pretvoriti v kristalinično (običajno med 400 in 700°C).

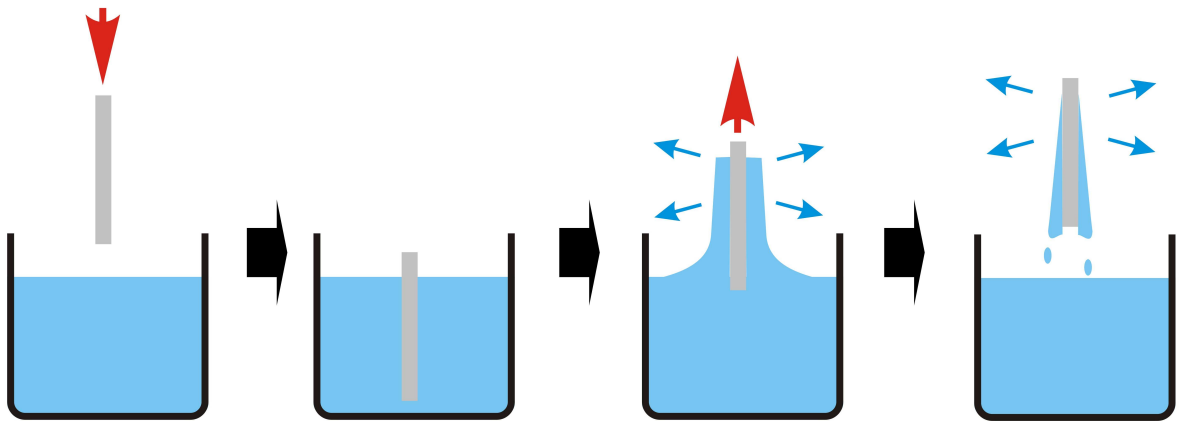
#### 2.5.6 Metode nanašanja $\text{TiO}_2$

Tehnike nanašanja sola na podlago so naslednje: potapljanje (dip coating), vrtenje (spin coating), tehnika tiskanja (screen printing), razprševanje (spray coating). Podrobneje opisujem le tehniko potapljanja in tehniko nanašanja s pomočjo vrtenja, ki sta na voljo v laboratoriju za raziskave v okolju, kjer sem opravljal eksperimentalno delo.

##### Metoda potapljanja:

Metodo potapljanja lahko razdelimo v pet faz: potopitev, začetek vleke, nalaganje, odtekanje in izhlapevanje (Slika 9).





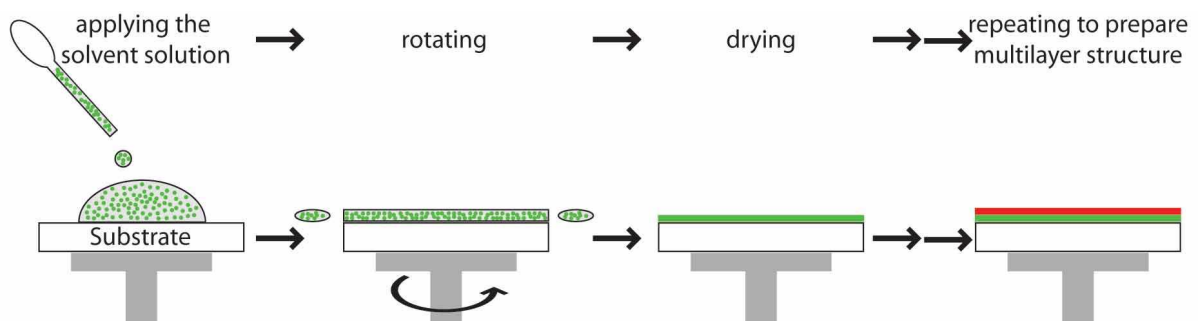
**Slika 9:** Posamezne faze pri metodi potapljanja (dip coating) (TyrionL, 2008)

Debelino nastajajoče plasti v fazi nalaganja kontrolira najmanj šest različnih parametrov: viskoznost, gravitacija, rezultanta sil površinske napetosti v konkavnem menisku, inercialna sila mejne plasti tekočine, ki prihaja v območje nalaganja, gradient površinske napetosti, združitveni in razdružitveni tlak (Brinker in Scherer, 1989).

Hitrost vlečenja tankih plasti je eden izmed najpomembnejših faktorjev, ki vplivajo na debelino plasti. Odstopanja od predvidenega sistema so posledica različnih pH-jev in viskoznostnih režimov. Samo izhlapevanje topila pri vleki plasti spremeni viskoznost medija, kar se izraža v debelejših plasteh. Pri počasnih hitrostih vlečenja tankih plasti pride do velikega prekrivanja faze nalaganja in faze izhlapevanja. Ker se kondenzacija nadaljuje med tvorbo tanke plasti, sledi, da relativne hitrosti izhlapevanja in kondenzacije narekujejo stopnjo zamreževanja (Brinker in Scherer, 1989).

#### Metoda vrtenja:

Metoda je sestavljena iz štirih stopenj: nalaganje, vrtenje, zaustavljanje vrtenja, izhlapevanje (Slika 10).



**Slika 10:** Postopek tvorbe tankih plasti s centrifugiranjem (Spin coating, 2010)

V prvi fazi naložimo presežen sol. V drugi fazi tekočina radialno potuje zaradi centrifugalne sile, v tretji fazi se višek tekočine preliva čez rob. Hitrost odstranjevanja presežne tekočine postaja s časom manjša zaradi tanjšanja tanke plasti in posledično zaradi večje sile trenja in zaradi večanja viskoznosti tekočine (posledica izhlapevanje topila). Prednost te metode je bolj enakomerno debela plast kot pri metodi potapljanja zaradi ravnotežja med centrifugalno silo in silo viskoznosti. Tudi proces izhlapevanja je

dosti bolj enakomeren po celotni površini pri metodi vrtenja kot pri metodi potapljanja (Brinker in Scherer, 1989).

## 2.6 Nizko-temperaturna priprava TiO<sub>2</sub>

Ne glede na tehniko priprave in končno obliko metode za pripravo TiO<sub>2</sub> vključujejo večinoma vse metode na koncu segrevanje pri visokih temperaturah (>400°C). Visoke temperature so potrebne za odstranitev organskih snovi in za kristalizacijo amorfne materiala. V primeru priprave plasti se pri segrevanju izboljšajo tudi mehanske lastnosti plasti. Visoko temperaturna obdelava pa predstavlja tehnološke omejitve, na primer za pripravo plasti, imobiliziranih na temperaturno občutljive substrate (Rao in sod., 2004). Zato je razvoj nizko temperaturnih metod nujen za implementacijo TiO<sub>2</sub> na širšem področju aplikacij. Nizko temperaturna obdelava pa v praksi pomeni temperature pod 200 °C.

Problem pri termični obdelavi pri visokih temperaturah je tudi povečana difuzija ionov substrata v same tanke plasti fotokatalizatorja. To se pojavlja pri substratih, kot so na primer nerjaveče jeklo (Chen in Dionysiou, 2006), steklo (Štangar in sod., 2006) ali aluminij (Chen in sod., 2005).

Za pripravo tankih plasti TiO<sub>2</sub> pri nizkih temperaturah je bilo razvitih že kar nekaj metod. Nekatere od njih so: obdelava z vodno paro (Kotani in sod., 2001), nanašanje s pomočjo plazme (PAR-DC-MS) (Mills in sod., 2006), sinteza pod visokim pritiskom (High-pressure crystallization – HPC) (Lu in sod., 2007) ter nanašanje iz tekoče faze (Liquid Phase Deposition) (Shun in sod., 2006).

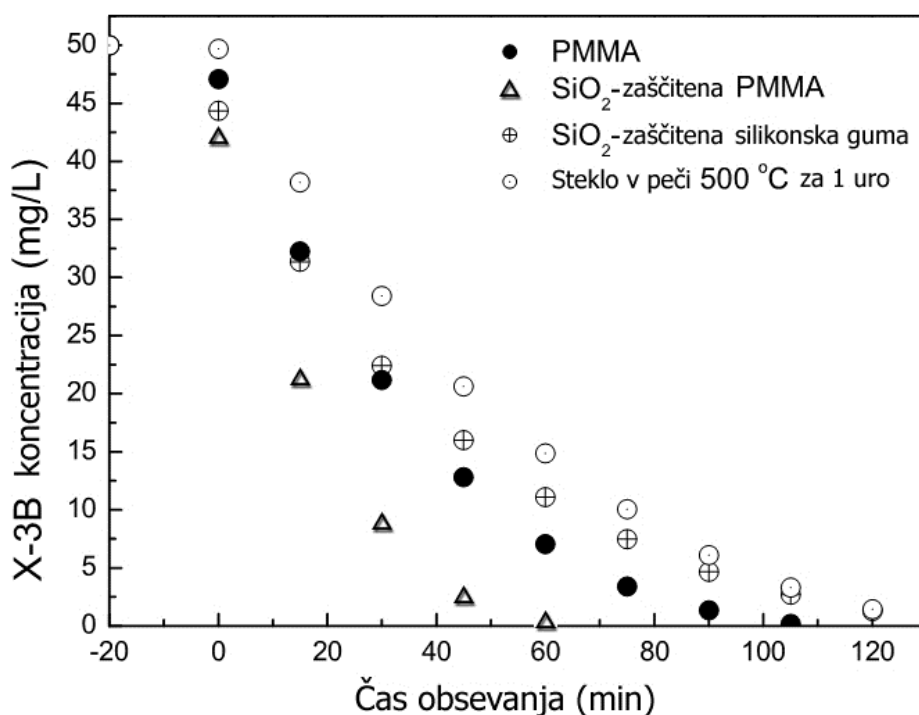
Problem plasti, pripravljenih pri nizkih temperaturah, je slaba oprijemljivost na podlago in pa nizka fotokatalitska aktivnost. Za dosego obstojnih in trdnih tankih plasti so znanstveniki začeli uporabljati dodatek veziva, na primer SiO<sub>2</sub>. Ta povzroči boljšo povezavo med delci TiO<sub>2</sub>, plasti pa so tudi bolj prožne zaradi zmanjšanja napetosti znotraj same strukture. Vendar pa je pri izdelavi debelejših plasti notranji stres povečan in take plasti se z lahkoto luščijo in pokajo (Cannon in sod., 2005).

Pred menoj je Šehovič (2010) v svojem diplomskem delu s sodelavci razvijal sole TiO<sub>2</sub> za nanašanje na steklo. SiO<sub>2</sub> je služil kot vezivo. Najprej so kot vezivo uporabljali hidroliziran SiO<sub>2</sub>, ker pa se je le-ta začel po daljšem namakanju v vodi raztapljati, so temu dodali še koloidno siliko (Levasil 200/30 %). Da pa ne bi zmanjšali količine TiO<sub>2</sub> na račun trdnosti, so čisto siliko zamenjali s fotokatalitsko aktivnim nizkotemperaturnim TiO<sub>2</sub> solom. Nizkotemperaturni TiO<sub>2</sub> sol tako v končnem solu služi hkrati kot vezivo in hkrati kot fotokatalitsko aktivna komponenta. Primerjava med različnimi soli je pokazala, da je sicer fotokatalitsko najučinkovitejša raztopina čistega TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), njej sledi sol, ki je za vezivo imel fotokatalitsko aktiven nizkotemperaturno pripravljen sol. Če pa gledamo še odstranjevanje onesnaževala iz raztopine v temni fazi, je bilo odstranjevanje barvila plazmakorinta B najhitrejše ravno pri solu s fotokatalitsko aktivnim vezivom.

Zhou in sod. (2006) so nanašali TiO<sub>2</sub> na PET substrat pri nizkih temperaturah (40 – 100 °C). Kot vezivo so uporabili SiO<sub>2</sub>. Primerjali so tudi odvisnost fotokatalitske aktivnosti od vsebnosti SiO<sub>2</sub>. Ugotovili so, da je fotokatalitska aktivnost najvišja takrat, ko razmerje Ti/Si doseže 1 : 1, kar so pripisali večji sposobnosti absorpcije molekul na površino zaradi povečanja površine katalizatorja.

Izboljšanje mehanske odpornosti plasti lahko dosežemo z avtoklaviranjem v temperaturnem območju med 90 in 140 °C v atmosferi, sestavljeni iz mešanice vode in etanola. Ugotovili so, da višja vsebnost vodne pare pospeši kristalizacijo, istočasno pa povzroči luščenje filma s substrata. Fotokatalitska aktivnost pripravljenih plasti je primerljiva z običajnimi plastmi, žganimi pri 400 °C. (Brinker in Scherer, 1989).

Hu in Yuan (2006) sta nanašala tanke plasti TiO<sub>2</sub> na različne podlage (steklo, polimetilmetakrilat (PMMA), silikonska guma). Tanke plasti so bile pripravljene z metodo potapljanja pri sobni temperaturi. Pozneje so bile refluktirane pri temperaturi 75 °C za dosego boljše kristalizacije. Primerjali so razgradnjo in strukturne značilnosti teh plasti s tistimi, pri katerih je bila pod plastjo TiO<sub>2</sub> nanešena še tanka plast SiO<sub>2</sub>. Uspeli so dobiti TiO<sub>2</sub> plasti, na katerih so bili delci titanovega dioksida veliki 35-47 nm. Fotokatalitska aktivnost je bila preverjena z razgradnjo rdečega barvila X-3B (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>C<sub>12</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>). Plast SiO<sub>2</sub> je preprečila dekompozicijo organskega substrata, prav tako pa je pomagala pri boljšem oprijemu tanke plasti titanovega dioksida na nosilec.



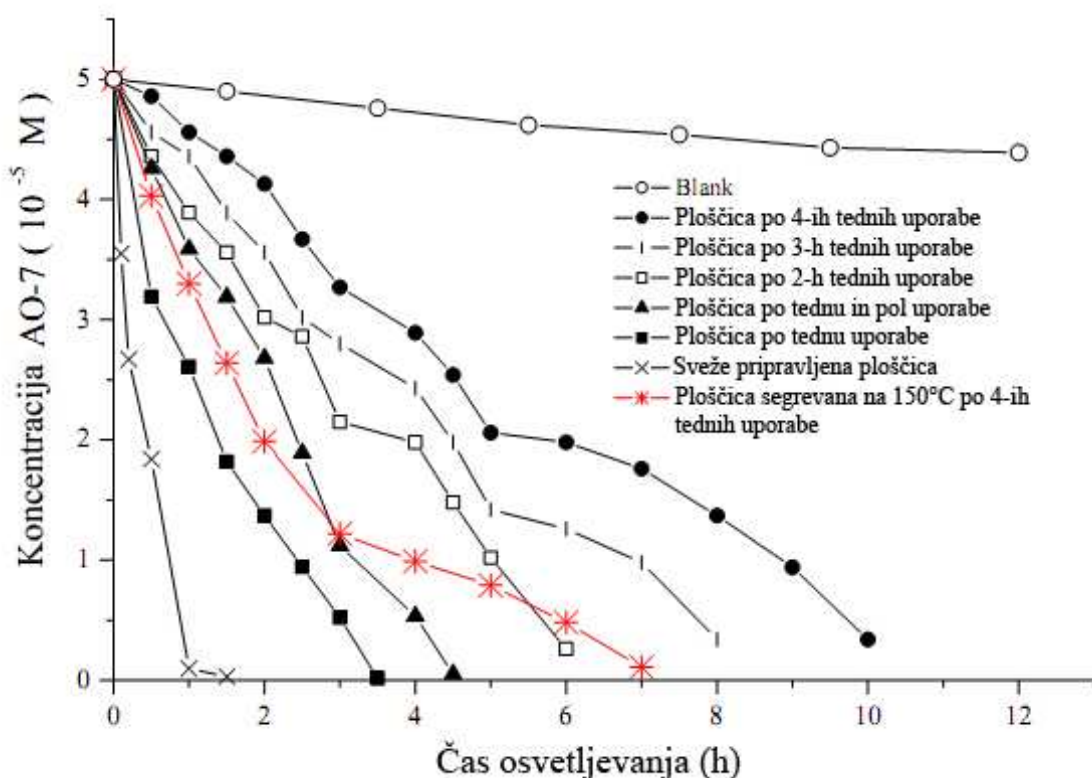
**Slika 11:** Fotokatalitska razgradnja X-3B na različnih podlagah (prirejeno po Hu in Yuan, 2006)

## 2.7 Problemi pri imobiliziranem TiO<sub>2</sub>

### 2.7.1 Zmanjšanje fotokatalitske aktivnosti TiO<sub>2</sub>

Zmanjšanje aktivnosti TiO<sub>2</sub> (tako v praškasti kot imobilizirani obliki) s časom uporabe je znano dejstvo predvsem pri uporabi pri plinski fotokatalizi. Vzroki so povezani predvsem z akumulacijo težje razgradljivih organskih spojin (reaktanti in nekateri intermediati) na površino fotokatalizatorja. Ogljikove spojine lahko naredijo škodo fotokatalitski aktivnosti z zasedbo aktivnih mest na površini TiO<sub>2</sub> (Chen in sod. 2005).

Pri imobiliziranih katalizatorjih pa lahko poleg zastrupljanja z organskimi kontaminanti problem predstavlja tudi sama podlaga, na katero je nanešen  $\text{TiO}_2$  in ki lahko zastruplja plast  $\text{TiO}_2$ . Rao in sod. (2004) so ugotavljali zmanjšanje fotokatalitske aktivnosti titanovega dioksida, imobiliziranega na več podlagah (organske niti, lehnjak, polimerni film) v obdobju štirih tednov. Rezultati so pokazali, da se je aktivnost  $\text{TiO}_2$  plasti po štirih tednih uporabe zmanjšala približno 4 krat (imobilizirani na polimernem filmu), 5 krat (imobilizirani na organskih nitkah) in 10 krat (imobilizirani na lehnjaku). Kot so raziskovalci odkrili v tej študiji, sta za zmanjšanje aktivnosti kriva (i) odstranitev delcev s površine katalizatorja in (ii) zamazanje površine tankih plasti s stranskimi produkti, ki se tvorijo tekom razgradnje. Na sliki 12 je prikazano zmanjšanje aktivnosti tankih plasti  $\text{TiO}_2$ , ki so bili imobilizirani na lehnjaku.



**Slika 12:** Rezultati razgradnje barvila acid orange-7 s  $\text{TiO}_2$ , imobiliziranim na lehnjaku (prirejeno po Rao in sod., 2004)

### 2.7.2 Problemi pri nanosu na steklo

Štangar in sod. (2006) so nanašali tanke plasti  $\text{TiO}_2$  (debeline 300 – 1200 nm) na steklo. Primerjali so hitrost razgradnje azo barvila v vodni raztopini na plasteh  $\text{TiO}_2$  z in brez vmesne tanke zaščitne plasti  $\text{SiO}_2$  med substratom in fotokatalizatorjem. Ugotovili so, da so imele plasti z zaščitno plastjo večjo fotokatalitsko aktivnost kot tiste, nanešene na golo steklo.

Znanih je kar nekaj razlag za padanje aktivnosti tankih plasti, nanešenih na steklo. Nekatere od teh razlag so: (i)  $\text{Na}^+$  ioni zvišajo temperaturo, ki je potrebna za tvorbo anataza in povečujejo velikost delcev (Nam in sod., 2004), (ii) spodbujajo rekristalizacijo anataza v rutil (Trapalis in sod., 2003), (iii) motijo kristalizacijo  $\text{TiO}_2$  (Guillard in sod., 2002), preprečujejo tvorbo kristalinične faze in proizvajajo

rekombinacijske centre svetlobno vzbujenih lukenj (Paz in sod., 1995), (iv) proizvajajo natrijev titanat ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{TiO}_2$ ) ali fazo brukita (Paz in sod., 1995, Kuznetsova in sod., 2005), (v) povzročajo vezavo ali premik kisikovih anionov, kar ima za posledico delno redukcijo Ti(IV) v Ti(III) (Yu in sod., 2001), (vi) absorbirajo  $\text{CO}_2$  iz zraka in tvorijo karbonat, kar povzroči povečanje vsebnosti ogljika (Yu in sod., 2002).

### 2.7.3 Zastrupljanje tankih plasti $\text{TiO}_2$ na aluminiju

Wang in sod. (2010) so nanašali tanke filme  $\text{TiO}_2$  na aluminij. Vzorce so pripravili s potapljanjem ploščic v raztopino  $\text{TiO}_2$  in kasnejšim segrevanjem na  $500^\circ\text{C}$  za 2 uri. Ugotovili so, da imajo tanke plasti dobro fotokatalitsko aktivnost za razgradnjo formaldehida. Prav tako so tanke plasti pokazale tipično porozno strukturo, sestavljeno iz anataznih zrn v velikosti 10 nm. Debelina plasti je znašala  $3,5\ \mu\text{m}$ . Relativno majhna velikost zrn in debela porozna plast, ki sta zaželeni lastnosti, sta odgovorni za dobre fotokatalitske lastnosti. V članku ni omenjeno možno zastrupljanje katalizatorja zaradi prisotnosti aluminija.

Chen in sod. (2005) so ugotovili, da je v primeru uporabe aluminija kot nosilca, na katerega je nanešena  $\text{TiO}_2$  tanka plast, prav aluminij tisti, ki povzroča zmanjšanje fotokatalitske aktivnosti tankih plasti. Izkazalo se je, da aluminij izhaja iz substrata in difundira v  $\text{TiO}_2$  tanke plasti med segrevanjem le-teh in se tam pojavlja kot mešanica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na robu  $\text{TiO}_2$  delcev. Med izvajanjem fotokatalitskih poskusov v vodni fazi se pojavi transformacija aluminija iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Slednji se nato začne luščiti, kar ima za posledico velike spremembe v morfologiji tankih plasti  $\text{TiO}_2$ . Na površini rabljenih plasti (6 ponovitev fotokatalize) se pojavljajo  $\text{Ti}^{3+}$  in  $\text{Ti}^{4+}$  centri, medtem ko se na svežih filmih pojavlja samo +4 valenčni titan. Kombinacija luščenja in sprememba v naboju površinskih atomov titana botruje zmanjšanju fotokatalitske aktivnosti tankih plasti na aluminiju.

Treba pa je poudariti, da so bili filmi po nanosu obdelani v peči na  $450^\circ\text{C}$  za dve uri. Kot že prej omenjeno, ima visoka temperatura za posledico tudi večjo difuzijo ionov substrata v tanke filme fotokatalizatorja. Z zaščitno plastjo, ki bi ležala med substratom in tankim filmom, bi tako lahko preprečili difuzijo v tanke filme.

Prav tako bi se lahko z uporabo nizko temperaturne priprave  $\text{TiO}_2$  izognili ali pa vsaj zmanjšali efekt difuzije ionov v fotokatalizator, s tem pa bi tudi zmanjšali porabo energije in bili tako okolju prijaznejši.

### 2.7.4 Zaščita aluminija in drugih kovin s plastjo $\text{SiO}_2$

Rams in sod. (2006) so nanašali plasti silike na zlitine aluminija (masni odstotki so bili: 10,5 Si, 0,53 Fe, 0,1 Cu, 0,12 Mn, 0,36 Mg, 0,11 Zn in 88,28 Al). Plasti silike so bile dobljene po sol-gel metodi, kjer je bil tetraetoksisilan raztopljen v etanolu (molarno razmerje  $\text{TEOS}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:11$ ). Raztopina je bila nato hidrolizirana z dodatkom nakisane vode (0,1 M HCl) ( $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ). Ploščice aluminija so bile potopljene v raztopino in posušene na  $100^\circ\text{C}$  za 1 uro, nato pa še kalcinirane pri  $500^\circ\text{C}$  za 1 uro. Zaželena lastnost premazov je tudi debelina, ker pa je dobro znano, da tanjše plasti prenesejo večji notranji stres kot debelejše, so avtorji članka to rešili z nanosom večih plasti, tako da je vsota nanosov lahko prenesla večji stres kot ena sama enako debela plast. Avtorji so z uporabo večih plasti uspeli pridobiti končno debelino do  $20\ \mu\text{m}$ . Plasti niso kazale razpok.

Hamdy in Butt (2006) sta prav tako nanašala plasti silike na aluminij. Zanimalo ju je, ali so kakšne razlike med plastmi na aluminiju, ki je imel različno predpripravo. Pripravila sta 4 različne tipe aluminijevih ploščic (60 × 30 × 3 mm): (i) polirane ploščice, (ii) ploščice, jedkane v 0,01 M KOH za 10 min, (iii) ploščice z odebeljeno oksidno plastjo, dobljeno s potapljanjem v vrelo vodo za 1 uro, (iv) ploščice s korakom (ii), ki mu je sledil korak (iii). Vzorci so nato preverjali proti koroziji v 3,5 % NaCl za 30 dni. Iz rezultatov sta ugotovila sledeče: (1) premazi iz silike izboljšajo odpornost proti razjedanju, ker tvorijo plast, ki preprečuje difuzijo kisika do kovine, (2) silicij se vgradi v pore aluminijevega oksida, kar ustvari plast, ki je odporna proti koroziji, (3) jedkanje skupaj z debeljenjem oksidne plasti poveča odpornost proti koroziji v NaCl, (4) plasti s polovično koncentracijo SiO<sub>2</sub> so se odrezale slabše v testu korozije in so bile tanjše ter manj enakomerno porazdeljene po ploščicah.

Hu in sod. (2008) so izvedli eksperiment, pri katerem so TiO<sub>2</sub> tanke plasti imobilizirali na nikelj, na katerega so predhodno položili plast silike (SiO<sub>2</sub>). Fotokatalitsko aktivnost plasti so testirali z razgradnjo plinastega acetaldehida pod UV svetlobo. Modifikacija substrata s prehodno plastjo SiO<sub>2</sub> je izboljšala površinsko gostoto in s tem adsorpcijo acetaldehida na fotokatalitski film, kar je povečalo fotokatalitsko aktivnost in stabilnost. Fotokatalitska aktivnost TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> plasti se je zmanjšala za 15 % po devetih zaporednih poskusih, kar je bilo precej bolj stabilno kot aktivnost TiO<sub>2</sub> tankih plasti neposredno na niklju, kjer se je aktivnost zmanjšala za 44 % po petih zaporednih poskusih. Poleg tega je bila aktivnost tankih plasti na zaščitenem niklju ponovno enaka začetni po segrevanju v peči na 300 °C za eno uro.

Rams in sod. (2007) so ugotavljali stopnjo zaščite, ki jo nudi plast silike na aluminiju, vendar pa pri tem poskusu ni bilo zraven titanovega dioksida, prav tako to ni bil poskus z UV sevanjem. S tem poskusom so pokazali, da plast SiO<sub>2</sub> aluminij zaščiti z zmanjšanjem možnosti za adhezivno preperevanje in odpadanje delcev aluminija.

Ker je aluminij komercialno relativno poceni kovina, ki je široko uporabljena v našem času zaradi mnogih dobrih lastnosti (je lahek, lahko se ga oblikuje v različne oblike, ugodna cena), bi lahko bil uporaben tudi kot nosilec za fotokatalizatorje pri čiščenju odpadnih vod. Večina dandanes prisotnega komercialnega imobiliziranega TiO<sub>2</sub> kot tudi laboratorijskih raziskav z imobiliziranim TiO<sub>2</sub> je narejenih na steklu (obstajajo tudi komercialni izdelki na drugih materialih, npr. fotokatalitski papir Ahlstrom, Br 1048: 75). Steklo ima precej negativnih lastnosti, npr. krhkost, rigidnost, nezmožnost enostavnega oblikovanja, velika teža. Še posebej v večjih sistemih (pilotni in pa industrijski reaktorji) bi bilo delo s titanovim dioksidom, imobiliziranim na steklo, oteženo. V takih primerih je potrebno iskati alternative že obstoječim tehnologijam in materialom. Aluminij ima veliko lastnosti, ki mu dajejo potencialno uporabnost v večjih sistemih.

## 2.8 Pregled patentov na področju modifikacije substrata za nanos TiO<sub>2</sub>

Kot že omenjeno, je lahko substrat za nanos fotokatalitsko aktivnega TiO<sub>2</sub> vse od navadnega stekla, kovin pa vse do polimernih materialov. Pregled patentov s tega področja je pokazal, da obstaja kar nekaj izumov, pri katerih so se ukvarjali z modifikacijo substrata.

Tauzin in Gilet (2006) sta v svojem patentu navajala, kako nanesti več zaporednih plasti na substrate, kot je na primer silikon, nanešena plast pa je lahko na primer SiO<sub>2</sub>. V patentu opisujejo tehniko nanosa, kjer je najprej nanešena prva plast, nato pa je ta mehansko odstranjena, za njo pa ostane mikroskopsko tanka plast. Na to plast nato še enkrat nanesejo novo plast in oprijemljivost te plasti je nato dobra.

Mikelsons (1976) je izdelal podlago iz aluminija, na kateri je bil vezan različen material, na primer TiO<sub>2</sub>. Snov je bila vezana v obliki veziva v aluminijevem hidroksidu. To je naredil tako, da je na čiste ploščice aluminija razpršil raztopino titanovega dioksida in ga pustil sušiti 5 minut. Nato je ploščice izpostavil vodni pari (100 °C) za 15 minut. Rezultat je bil dobro vezana tanka plast TiO<sub>2</sub>. Površinska gostota TiO<sub>2</sub> na aluminiju je bila 0,28 mg/cm<sup>2</sup>.

Akarsu in sod. (2005) so patentirali podlage z nanešeno fotokatalitsko plastjo iz TiO<sub>2</sub>. Med titanovim dioksidom in substratom je lahko zaščitna anorganska plast. Kot primer je navedena izdelava fotokatalitske plasti s TEOS vezivom. Raztopino fotokatalizatorja so nanесли na polikarbonatne plošče (10 cm × 10 cm) z metodo vrtenja. Ploščice so bile nato temperaturno obdelane pri 128 °C za 1 uro.

Glede na moj pregled literature raziskava, ki bi ugotavljala možnost uporabe plasti SiO<sub>2</sub> kot zaščite za aluminij pri fotokatalitskih poskusih s TiO<sub>2</sub>, še ni bila narejena. Zato to predstavlja nov pristop, ki sem ga želel raziskovati tekom svojega diplomskega dela.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Standardi in topila

Pri izvajanju eksperimentov sem uporabljal naslednje snovi:

deionizirana voda,  
tetraetoksisilan (TEOS),  
denaturirani 96% etanol,  
klorovodikova kislina (37 %),  
metiltrimetoksisilan (MTMS),  
komercialni SiO<sub>2</sub> sol Levasil (200/30),  
natrijev hidroksid (NaOH),  
TiO<sub>2</sub> prah Degussa P25 (kristalna oblika: 80% anatas in 20% rutil; velikost delcev: anatas 24±2 in rutil 37±3 nm),  
TiO<sub>2</sub> prah Millenium PC500 (kristalna oblika: 100% anatas; velikost delcev: 15±5 nm),  
fenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O),  
aluminijaste ploščice (24mm × 12mm × 1mm),  
kisik: O<sub>2</sub> (Merck, Slovenia),  
izopropanol,  
klorova(VII) kislina,  
acetonitril,  
amonijev acetat,  
žveplova(VI) kislina,  
titanov tetraizopropoksid (TTIP).

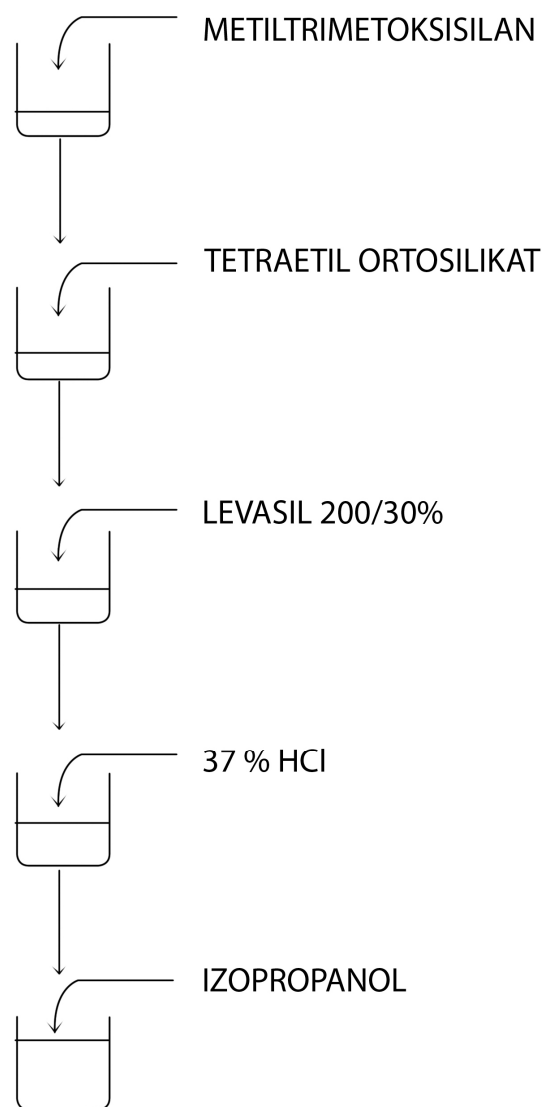
#### 3.2 Priprava solov SiO<sub>2</sub> in sol suspenzij zmesi SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Kot vezivo za fotokatalizator smo uporabljali komercialni SiO<sub>2</sub> sol Levasil (200/30). To je koloidna disperzija amorfnih delcev silicijevega dioksida. Delci SiO<sub>2</sub> se pojavljajo kot diskretne kroglice, ki niso povezane med seboj in imajo na površini hidroksilne skupine. Gostota Levasila (200/30) je 1,205 g/cm<sup>3</sup>, specifična površina je 200 m<sup>2</sup>/g, velikost delcev 15 nm, pH vrednost pa je 9.

##### 3.2.1 Priprava raztopine za zaščitno plast aluminija (BIN 2A):

V 50 mL čaši smo zmešali metiltrimetoksisilan (3,15 mL, 0,022 mol), tetraetoksisilan (4,91 mL, 0,022 mol) in komercialni SiO<sub>2</sub> sol Levasil (200/30) (6,81 mL). Raztopino smo približno 10 minut mešali na magnetnem mešalu (300 obratov/min). Nato smo v enem koraku dodali klorovodikovo kislino (37 %, 124 µL). Dobljen sol smo mešali nadaljnjih 30 minut. Nato smo tej raztopini dodali še 30 mL izopropanola in pustili mešati še 30 minut.





**Slika 13:** Shema priprave zaščitne plasti za aluminij

### 3.2.2 Priprava $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sol-suspenzije 397T

Sol 397T je sestavljen iz več komponent, pri čemer smo predhodno posebej pripravili komponenti 396W in 1F.

**Priprava  $\text{SiO}_2$  sola 396W:** TEOS (3,72 mL, 0,017 mol) smo raztopili v deionizirani vodi (2 mL). Dobljeno raztopino smo mešali na magnetnem mešalu 10 – 20 minut. Nato smo dodali 32 % HCl (15  $\mu\text{l}$ ) in pustili mešati še najmanj 30 minut. Rok uporabe sola 396W znaša 2 dneva. Ko ga nismo uporabljali, smo ga shranjevali v hladilniku.

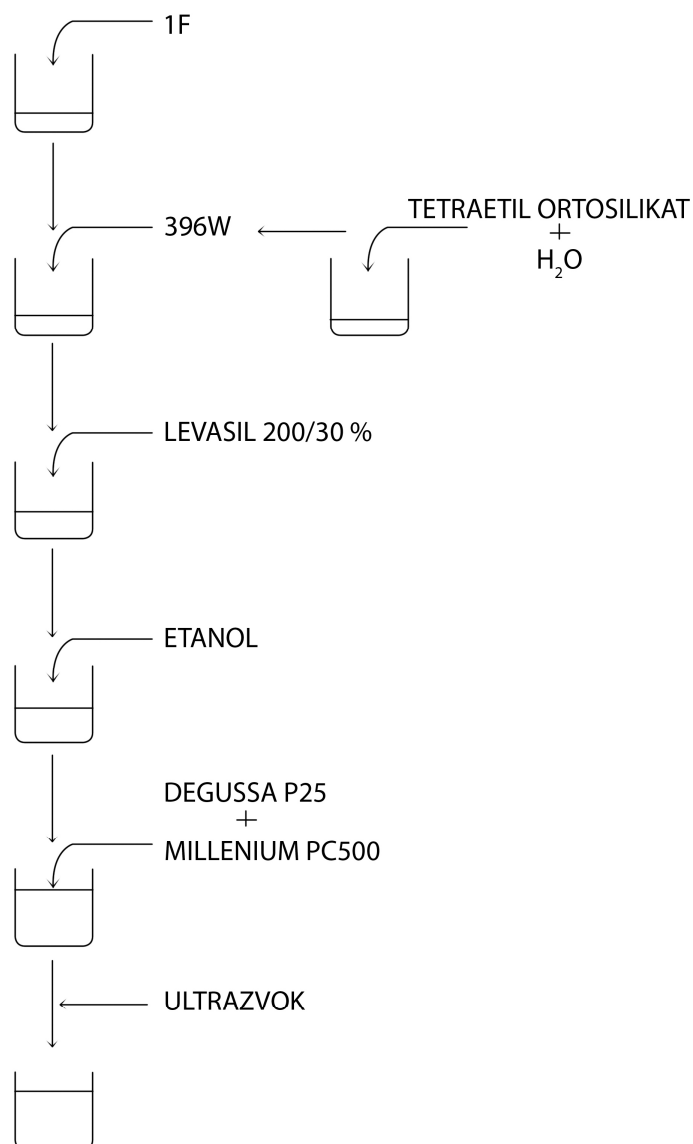
**Priprava  $\text{TiO}_2$  sola 1A:** Titanov tetraizopropoksid – TTIP (15 mL) smo raztopili v absolutnem etanolu (2,5 mL). Posebej smo zmešali 70 % perklorno kislino (1 mL) in vodo (90 mL). To raztopino smo po kapljicah dodajali raztopini TTIP. Potekla je

eksotermna reakcija nekontrolirane hidrolize in kondenzacije TTIP, pri čemer smo dobili belo oborino hidratiziranega amorfnega  $\text{TiO}_2$ . Dobljeno zmes smo refluktirali 48 ur, pri čemer je potekala kristalizacija in deagregacija  $\text{TiO}_2$ . Po končanem segrevanju smo dobili stabilen osnovni sol 1A.

**Priprava  $\text{TiO}_2$  sola 1F:** sol 1A smo dali na rotavapor toliko časa, da je izhlapela polovica topila (etanola).

**Priprava sol suspenzije 397T:** V 10 mL vialo smo dali 1F (2,1 mL), 396W (300  $\mu\text{L}$ ), Levasil 200/30 % (500  $\mu\text{L}$ ) in 2 mL etanola. Po dodatku vsake snovi smo vialo rahlo zmešali z roko. Nato smo dodali še mešanico dveh prahov titanovega dioksida in sicer Degussa P25 (0,4 g) in Millenium PC500 (0,4 g). To zmes smo kondicionirali v hladni ultrazvočni kopeli (5 min).

Tako pripravljene soli so bili nato hranjeni v hladilniku. Rok uporabe sol suspenzije 397T znaša ob pravilnem hranjenju (hladilnik) dva dneva. Po treh dneh ali več se suspenzija začne posedati na dno vialo.



**Slika 14:** Shema priprave raztopine fotokatalizatorja

### 3.2.3 Priprava suspenzije Degusse P25 in Milleniuma PC500

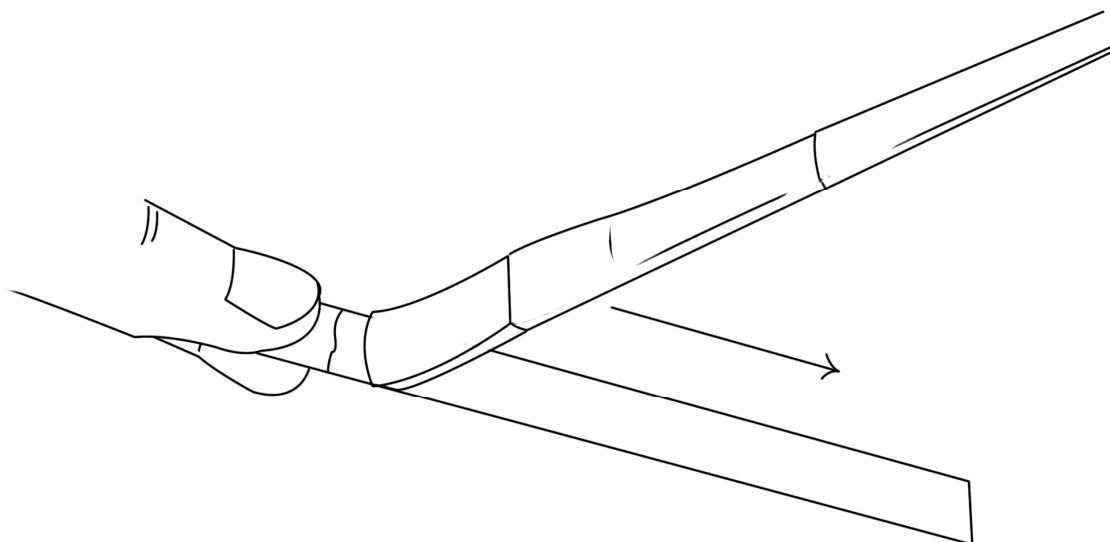
Etanolu (96 %, 90 mL) smo dodali smo dodali Degusso P25 (6 g) in Millenium PC500 (6 g). Suspenzijo smo nato kondicionirali v ultrazvočni kopeli za 10 minut, tako je bila pripravljena za nanos na ploščice. Ta koncentracija TiO<sub>2</sub> se je izkazala kot najbolj učinkovita pri nanosih na steklo (Šehovič, 2010), zato smo jo uporabili tudi mi, pri nanosih na aluminij.

### 3.3 Oplaščevanje aluminijastih lamel

#### 3.3.1 Nanašanje zaščitne plasti na aluminij

Ploščice aluminija (240 mm × 12,0 mm × 0,8 mm) smo očistili z etanolom, posušili s fenom. Sledilo je tehtanje na analitski tehtnici (0,1 mg natančno), nato je sledil nanos zaščitnih plasti.

Raztopino za zaščito aluminija smo nanašali s čopičem. Celotni postopek smo izvajali pri sobni temperaturi (slika 15). Čopič smo enkrat potopili v zmes in ga nato trikrat odcedili ob rob čaše. Nato smo začeli nanašanje na tistem robu ploščice, kjer smo le-to držali. Potem smo čopič počasi vlekli proti robu ploščice, tako da se je ustvarila čim bolj tanka in homogena plast. Nato smo s čopičem potegnili še po robovih ploščice v enaki smeri kot pri ploskvi. Po nanosu raztopine na ploščice smo le-te takoj posušili s fenom. To je potekalo tako, da smo s fenom najprej začeli pihati z oddaljenosti približno 20 cm in se nato bližali ploščicam. Nato smo jih toplotno obdelali v električni peči pri 150 °C za eno uro. Po ohlajanju na sobno temperaturo in spiranju z etanolom (odstranjevanje morebitne umazanije in slabo nanesenih delcev) smo jih posušili s fenom, nato pa ponovili postopek nanašanja. Tako smo napravili tri plasti zaščitnega premaza na aluminiju. Pripravljene ploščice smo potopili v natrijev hidroksid (1 M) za natanko 30 sekund, potem pa smo ploščice nemudoma sprali z vodovodno vodo. Sledilo je 24 urno namakanje ploščic v deionizirani vodi. Po spiranju z etanolom in sušenju s fenom smo pripravljene lamele pred nanosom TiO<sub>2</sub> sola še stekali.



**Slika 15:** Skica tehnike nanašanja s čopičem

#### 3.3.2 Nanašanje solov titanovega dioksida

Nanašali smo dva tipa fotokatalitskih plasti, in sicer sol 397T, kjer je TiO<sub>2</sub> vezan v vezivu, in pa plasti čistega fotokatalitskega prahu TiO<sub>2</sub>, kjer je TiO<sub>2</sub> le adsorbiran na površino aluminija.

### 3.3.2.1 Nanašanje sola 397T

Na serijo z zaščitno plastjo pripravljenih aluminijastih ploščic smo sole titanovega dioksida (397T) nanašali s čopičem na enak način, kot je opisan pri nanašanju zaščitne plasti. Po nanašanju smo ploščice takoj posušili s fenom. Nato smo jih toplotno obdelali v električni peči pri 150 °C za eno uro. Ploščice smo ohladili do sobne temperature in jih sprali z etanolom in ponovno posušili s fenom. Nato se je postopek nanosa plasti ponovil. Tako smo napravili ploščice s tremi plastmi imobiliziranega katalizatorja. Lamele smo med vsakim nanosom in tudi po zadnjem nanosu stehali, da smo izračunali maso plasti in posledično dobili želeno površinsko gostoto fotokatalitske plasti v mg/cm<sup>2</sup>. Ploščice smo poimenovali AL/Z 397T.

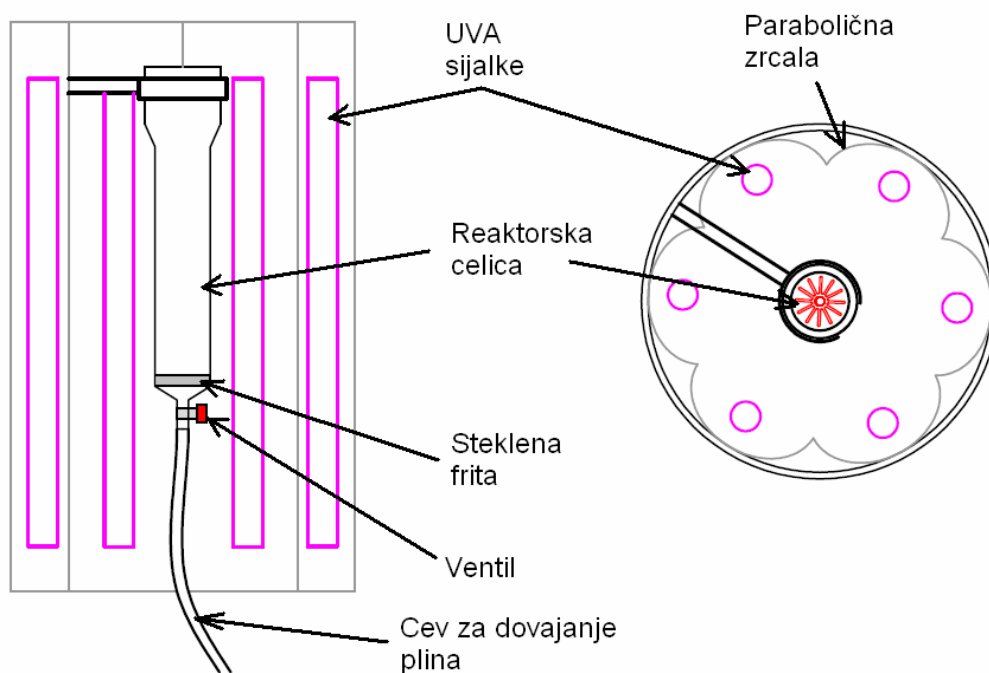
### 3.3.2.2 Nanašanje Degussa P25 in Millenium PC500

Čisti prah TiO<sub>2</sub> smo nanašali samo na nezaščitene ploščice aluminija. Serijo ploščic smo najprej očistili in stehali, potem pa začeli z nanašanjem zmesi Degusse P25 in Milleniuma PC500 v etanolu. Z metodo potapljanje-vleka smo ploščice ročno potopili v suspenzijo in jih takoj enakomerno dvignili ven. Ploščice smo nekaj sekund sušili na zraku v navpični legi, da je višek suspenzije odtekel, nato pa smo jih previdno posušili s fenom. Po segrevanju v električni peči pri 150 °C za eno uro smo ploščice ohladili na sobno temperaturo, jih stehali in jim določili maso ter površinsko gostoto plasti titanovega dioksida. Ploščice smo poimenovali AL/N DM.

## 3.4 Fotokatalitska razgradnja fenola

### 3.4.1 Fotokatalitski reaktor

Za laboratorijsko izvedbo poskusov fotokatalitske razgradnje fenola smo uporabili krožni fotoreaktor, ki je sestavljen iz šestih koncentrično postavljenih UV svetilk (CLEO 20W, 438 mm × 26 mm, Philips; z emisijskim maksimumom pri 355 nm), šestih paraboličnih zrcal iz poliranega aluminija, ki fotone usmerjajo v center reaktorja, ter fotokatalitske celice iz borosilikatnega stekla, postavljene v center reaktorja, ki omogoča tudi prepihanje s plinom (pri našem eksperimentu smo prepihovali s kisikom (O<sub>2</sub>)). Prostornina celice znaša 250 mL, prostornina vzorca, ki smo ga obsevali, je znašala prav tako 250 mL (Černigoj, 2007). V celici se je nahajal nosilec z imobiliziranim TiO<sub>2</sub> katalizatorjem.



**Slika 16:** Skica krožnega fotoreaktorja z vstavljenjo fotokatalitsko celico tipa Carberry (Černigoj, 2007)

Analizirali smo učinkovitost  $\text{TiO}_2$  katalizatorja, imobiliziranega na aluminiju. V prvi seriji eksperimentov smo uporabili ploščice, ki so imele pod  $\text{TiO}_2$  plastjo (sol 397T) še zaščitno plast (AL/Z 397T), v drugi seriji poskusov pa smo uporabili lamele, ki so imele aluminij nezaščiten (mešanica Degusse P25 in Milleniuma PC500) (AL/N DM). V obeh primerih smo na nosilec v reaktorski celici postavili enajst ploščic. Nosilec je zasnovan tako, da lahko vanj vgradimo dvanajst koncentrično postavljenih ploščic. V našem poskusu smo jih uporabili enajst, saj je bilo eno mesto rezervirano za vzorčevanje.



**Slika 17:** Ploščice s imobiliziranim katalizatorjem na teflonskem nosilcu

### 3.4.2 Postopek fotokatalitskega eksperimenta

V fotoreaktorju tipa Carberry smo razgrajevali vodno raztopino fenola. Fenol (50,0 mg) smo raztopili v deionizirani vodi (1,00 l) in jo nakisali z 71 % klorovo(VII) kislino ( $\text{HClO}_4$ ; 53  $\mu\text{L}$ ) do  $\text{pH} = 3,2$ . Raztopino smo nato ustrezno redčili z deionizirano vodo, da smo pripravili sledeče koncentracije raztopin: 50, 30, 10, 5, 2 mg/L, ki smo jih potrebovali za izdelavo umeritvene krivulje. Odmerili smo raztopino fenola (250 mL) in ga prelili v borosilikatno celico, ki je imela na sredini nosilec s ploščicami, prevlečenimi s fotokatalizatorjem. Nato smo celico postavili v fotoreaktor, priključili cev za dovajanje plina in začeli s prepihanjem s kisikom. Prvi vzorec za HPLC analizo je bil odvzet takoj po tem, ko smo raztopino fenola prelili v borosilikatno celico. Temna faza je trajala 30 min, da se je vzpostavilo ravnotežje med adsorbiranimi in raztopljenimi molekulami fenola v reakcijskem sistemu. Prav tako nam je teh 30 minut služili kot temna faza reakcije, kjer smo spremljali razgradnjo (ali samo adsorpcijo) fenola brez prisotnosti UV sevanja. Potem smo začeli z obsevanjem, ta del reakcije smo poimenovali svetla faza. Na koncu zadnjega eksperimenta smo izmerili tudi koncentracijo kisika v raztopini. Vzorce za analizo smo jemali po sledečem postopku:

<b>HPLC</b>	<b>TOC</b>
<i>Temna faza</i>	<i>Temna faza</i>
0 minut	
15 minut	
30 minut	30 minut
<i>Svetla faza</i>	<i>Svetla faza</i>
5 minut	
15 minut	
30 minut	30 minut
60 minut	60 minut
120 minut	120 minut
180 minut	180 minut

Pred vsakim odvzemom vzorca smo nosilec rahlo zavrteli in s tem povečali homogenost vzorca.

### 3.4.3 HPLC in TOC analiza

Za HPLC analizo smo uporabili naslednji sistem in kromatografsko metodo:

**Tabela 2:** Tehnične značilnosti HPLC analizne metode

<b>Kromatogram</b>	Hewlett Packard 1100		
<b>Kolona</b>	Zorbax C8 (250 × 4,6 mm × 5 µm) s predkolono Alltech (10 × 4 mm)		
<b>Volumen injiciranja</b>	10 µl		
<b>Pretok</b>	1 mL/min		
<b>Mobilna faza</b>	10 mM amonijev acetat in acetonitril (HPLC grade)		
	<b>t (min)</b>	<b>10 mM amon. acet. (%)</b>	<b>acetonitril (%)</b>
	0	85	15
	4	85	15
	16	30	70
<b>Elucija</b>	Gradientna		
<b>Temperatura kolone</b>	25 °C		





**Slika 18:** Instrument za HPLC analizo

Fenol ima pri HPLC analizi retencijski čas 14,4 minute, merimo ga pri valovni dolžini 270 nm.

Za TOC analizo smo uporabili naslednji sistem:

**Tabela 3:** Tehnične značilnosti TOC analizne metode

<b>Aparat</b>	Analitik Jena AG MULTI N/C 3100
<b>Metoda</b>	NPOC-TN
<b>Peč</b>	Vertikalna
<b>Število ponovitev</b>	3
<b>Variacijski koeficient</b>	$\geq 2\%$
<b>Volumen vzorca</b>	500 $\mu\text{L}$
<b>Volumen za spiranje</b>	2 mL
<b>Temperatura sežiga</b>	750 °C
<b>Maksimalen čas za integracijo vrhov</b>	300 s
<b>Raztopina za umeritev</b>	Kalijev hidrogenftalat



**Slika 19:** Instrument za TOC analizo

Iste vzorce, ki smo jih uporabljali za HPLC analizo, smo uporabili tudi pri TOC meritvah. Predpriprava vzorcev je bila potrebna le za vzorce, ki smo jih analizirali za celokupni organski ogljik (TOC). Da smo predhodno izrinili ves anorganski ogljik (karbonate in hidrogenkarbonate), ki bi sicer vplivali na pravilnost rezultata, smo vzorce (25 mL) pred analizo nakisali s klorovodikovo kislino (2 M, 125  $\mu$ L).

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 Nanašanje zaščitne plasti SiO<sub>2</sub>

#### 4.1.1 SiO<sub>2</sub> sol

Ker neposredno oplaščenje aluminija s plastjo titanovega dioksida vodi do nastanka fotokatalitskih plasti s padajočo aktivnostjo razgradnje organskih molekul, smo se odločili, da bomo aluminij pred nanašanjem fotokatalizatorja oplaščili z inertno plastjo, ki bo onemogočala neposreden stik med aluminijem in fotokatalizatorjem. Obstajata dve možnosti pasivacije aluminija, in sicer elektrolitska oksidacija površine, pri čemer nastane na površini aluminija plast aluminijevega oksida, ali pa oplaščenje s prevleko, ki onemogoča neposredni stik med aluminijem in titanovim dioksidom. Zaradi večih laboratorijskih izkušenj s prevlekami smo se odločili za razvoj zaščitne prevleke. Kot najcenejša rešitev se je ponujal silicijev dioksid, za katerega vemo že iz literature, da ne vpliva negativno na fotokatalitsko aktivnost oplaščenega katalizatorja (Štangar in sod., 2006). Tako smo začeli z optimizacijo priprave plasti SiO<sub>2</sub> sola za prekrivanje aluminijastih ploščic. V prvih poskusih smo uporabili sol, sestavljen iz TEOS-a (30 mL), etanola (32 mL) klorovodikove kisline (37 %, 200 µL) in deionizirane vode (17 mL). Kot tehniko nanašanja plasti smo uporabili potapljanje ploščic v sol. Plasti se niso dobro oprijele površine aluminija, saj so se odluščile že pod najmanjšim pritiskom. Plast je bila bolj obstojna, če smo prvo plast fizično odstranili s krpo, preden je prišlo do popolne kondenzacije silanolnih skupin, potem pa smo na tako očiščeno površino ponovno nanесли plast SiO<sub>2</sub>. Verjetno je po čiščenju prve plasti na sami površini aluminija ostala molekularno debela plast adsorbiranih silanolnih skupin (aktivacija površine), preko katere se je lahko močneje vezala novo nanešena plast silike.

#### 4.1.2 Redčenje sola z etanolom

Da bi izničili luščenje plasti, smo SiO<sub>2</sub> sol začeli redčiti z etanolom, kar pri nanašanju vodi do nastanka tanjših plasti. Problem luščenja je lahko debelina plasti, ki je predebela in ko se pri sušenju in kondenzaciji silike nanešena plast krči, so sile pri tem procesu prevelike, kar vodi do razpok v krhki plasti nanešene silike in do odstopanja od podlage. To smo posredno tudi dokazali, kajti čim debelejša je bila plast, tem slabše se je oprijela oziroma se je začela takoj luščiti. Luščenje se je pojavilo že takoj na začetku sušenja s fenom. Vseeno pa sola nismo smeli preveč razredčiti, saj bi v tem primeru zaščitna plast bila pretanka in aluminija ne bi zaščitila dovolj. Tako smo celotno raztopino redčili z etanolom v razmerju 1:1. Plasti so še vedno kazale slabo obstojnost.

#### 4.1.3 Sol z dodatkom alkiltrialkoxisilana

Očitno je problem pokanja plasti v zelo majhnem razteznostnem koeficientu nastalega silicijevega dioksida. Da bi izboljšali elastičnost plasti, smo v SiO<sub>2</sub> sol dodali komponento z obstojnim organskim delom. Najenostavnejša organosilicijeva spojina, ki vsebuje neposredno vez Si-C, je metiltrimetoksisilan (MTMS), zato smo v SiO<sub>2</sub> sol uvedli izbrano komponento. Tako pripravljen sol z optimizirano sestavo je vseboval MTMS (14,7 mL), TEOS (6,2 mL), Levasil (8,56 mL) in klorovodikovo kislino (37 %, 156 µL), izopropanol (44,5 mL). Pripravljene zaščitne plasti so bile bolj obstojne, zato smo na tako pripravljene ploščice prvič poskusili nanesti še TiO<sub>2</sub> suspenzijo 397T. Končna plast s katalizatorjem ni bila obstojna. Vseeno smo nadaljevali z razvojem sola silike z dodatkom organske snovi.

#### 4.1.4 Oksidacija, segrevanje

Problem zaščitne plasti z MTMS je v njeni nepolarnosti. Metilna skupina spremeni lastnosti površine zaščitne plasti, ki ima sedaj manj prostih hidroksilnih skupin in namesto njih več nepolarnih metilnih skupin. Na tako plast nismo mogli nanesti sola  $\text{TiO}_2$ , ker le-ta ni imel mest na površini, kjer bi se lahko vezal. Zato je bil naslednji korak v optimizaciji poskus oksidacije zaščitnih plasti v koncentrirani žveplovi(VI) kislini. Ploščice so bile potopljene v kislino (10 s), nato pa je bil nanešen sol 397T. Plast katalizatorja je bila obstojnejša, vendar še vedno ne dovolj za uporabo v krožnem fotoreaktorju. Kot drugi problem se je pokazalo tudi razjedanje zaščitne plasti, saj smo uporabili močno kislino.

V naslednji fazi smo segrevali zaščitne plasti v peči. Ploščice, namazane z zaščitno plastjo (brez dodatne oksidacije s  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) smo temperaturno obdelali v peči (200/300/400 °C, 10 min). Plasti niso bile obstojne, zato smo temperaturo termične obdelave pustili nespremenjeno (150°C).

#### 4.1.5 Zmanjšanje količine MTMS

Poskus s oksidacijo nam je nakazal, da so metilne skupine na vrhu zaščitne plasti tiste, ki motijo oprijemljivost sola 397T, zato je bil naslednji korak zmanjšanje količine organske snovi in tako posledično zmanjšanje števila metilnih skupin. V prvem poskusu z dodatkom organske snovi je bilo molsko razmerje MTMS : TEOS 3,69:1. Naš namen je bil zmanjšanje tega razmerja na 1:2. Tako smo pripravili raztopino, ki je vsebovala MTMS (2,08 mL, 0,014 mol), TEOS (6,17 mL, 0,028 mol), Levasil (8,56 mL), klorovodikovo kislino (0,156  $\mu\text{L}$ ), izopropanol (25,4 mL). Sol se je izkazal za slabega, saj je bila zaščitna plast neobstoja. Zato smo pripravili sol, v katerem je bilo razmerje MTMS : TEOS enako 1:1. Sol je vseboval MTMS (3,97 mL, 0,028 mol), TEOS (6,17 mL, 0,028 mol), Levasil (8,56 mL), klorovodikovo kislino (0,156  $\mu\text{L}$ ) ter izopropanol (25,4 mL). Plast je bila bolj obstojna kot prejšnja, vendar še vedno ne dovolj za poskus v fotoreaktorju, zato smo še enkrat poskusili z redčenjem z izopropanolom v razmerju 1:1. Rezultat je bil skoraj enak prejšnjemu, zato smo poskusili s še enim redčenjem, ponovno v razmerju 1:1. Te plasti so pokazale slabo obstojnost. Poskusili smo še z razmerjem MTMS : TEOS = 2:1. Zaščitna plast pri tem poskusu je bila slabša kot tista z razmerjem 1:1. Tako smo kot najboljši sol izbrali sol z razmerjem MTMS : TEOS = 1:1. Poimenovali smo ga BIN 2A.

#### 4.1.6 Obdelava z NaOH

Ker je oksidacija z žveplovo(VI) kislino pokazala rahle izboljšave, smo poskusili še z obdelavo zaščitnih plasti z natrijevim hidroksidom. Natrijev hidroksid reagira s  $\text{SiO}_2$ , pri čemer prihaja do raztapljanja  $\text{SiO}_2$  in do hidrolize Si-O-Si vezi. Pri tem nastajajo nove Si-OH skupine, ki omogočajo boljši stik med zaščitno plastjo in  $\text{TiO}_2$ . Pripravili smo raztopino NaOH (1M, 25 mL), v katero smo pomakali ploščice z nanešeno BIN 2A plastjo. Izkazalo se je, da je optimalni čas namakanja v bazi ena minuta. Krajši čas ne korodira površine dovolj, daljši čas pa povzroči popolno odstranitev zaščitne plasti. Zelo nazorno je videti, kdaj NaOH pride v neposreden stik z aluminijem, ko se začnejo na površini ploščice razvijati mehurčki vodika (raztapljanje aluminija v bazi). Tako lahko s potapljanjem ploščic z zaščitno plastjo silike v NaOH ugotovljamo tudi, ali je zaščitna plast popolnoma prekrila površino aluminija.

#### 4.1.7 Nanašanje s čopičem

Ker rezultati še vedno niso bili dovolj optimizirani, smo namesto nanašanja zaščitnih plasti z metodo namakanja poskusili s tehniko nanašanja s čopičem. Kot velik problem se je namreč pokazala debelina plasti, ki je pri tehniki pomakanja očitno predebela. To je vidno na dnu ploščice, ki je najdlje v solu in ima tako največjo debelino plasti. Konci ploščic se zato začnejo prvi luščiti in nasploh je zaščitna plast tam najmanj obstojna. Nanašanje s čopičem to težavo reši, saj ima ob enakomernem potegu plast enako debelino po celotni dolžini ploščice. Ploščice smo s  $\text{SiO}_2$  solom premazali s čopičem in jih nato potapljali v NaOH. Kot optimalni čas namakanja se je tokrat izkazal čas 40 sekund.

#### 4.1.8 Namakanje v vodi

Eno ploščico z nanešeno zaščitno plastjo smo za preverjanje obstojnosti potopili v merilni valj z vodovodno vodo in jo tako pustili 48 ur. Izkazalo se je, da je zaščitna plast še vedno prisotna in enako obstojna kot na začetku, zato smo jo potem namazali s solom 397T. Rezultat – obstojnost plasti fotokatalitskega  $\text{TiO}_2$  – je bila boljša od vseh ostalih do takrat.

#### 4.1.9 Več plasti

Naslednji korak optimizacije je bil nanos več zaščitnih plasti. Poskusili smo z nanosi od ene do petih plasti. Kot najboljši rezultat se je izkazala serija s tremi plasti. Prav tako smo preverili, če nastane razlika med različno sušenimi plastmi. Napravili smo 2 seriji; pri prvi smo vsako nanešeno plast samo posušili s fenom, medtem ko smo pri drugi seriji po vsakem nanosu plast tudi zapekli v električni peči ( $150^\circ\text{C}$ , 1 h). Bolj obstojne so bile ploščice, pri katerih smo plasti po nanosu tudi zapekli.

### 4.2 Nanašanje plasti $\text{TiO}_2$

Osnovni  $\text{TiO}_2$  sol (sol 1A) je bil predhodno razvit v laboratoriju za raziskave v okolju (Černigoj in Lavrenčič, 2009). Šehović (2010) je primerjal tanke plasti visokoaktivnega  $\text{TiO}_2$ , ki so bile pripravljene a) brez veziva (čista Degussa P25, suspendirana v etanolu), b) z vezivom ( $\text{SiO}_2$ ), ter c) plasti, ki so imele fotokatalitsko aktivno vezivo ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ). S poskusi je dokazal, da je fotokatalitska aktivnost tankih plasti z vezivom (razgradna konstanta =  $5,03 \cdot 10^{-4} \times \text{s}^{-1}$ ) podobna tistim brez veziva (razgradna konstanta =  $4,32 \cdot 10^{-4} \times \text{s}^{-1}$ ). Sicer je aktivnost slednjih večja, kar je pričakovano, saj imajo večjo koncentracijo  $\text{TiO}_2$ , vendar pa je njihova obstojnost izredno slaba, saj se z lahkoto odstranijo pod pritiskom. Šehović je svoje vzorce tankih plasti nanašal na steklo, mi pa smo to naredili na aluminiju, kar opravičuje našo izbiro zaradi lažjega ravnanja s kovino v poznejši industrijski uporabi.

Čelik (2010) je v svoji raziskovalni nalogi nanašal sol 397T (visokoaktivni  $\text{TiO}_2$  v  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  vezivu) na nezaščitene aluminijeve ploščice in z njimi fotokatalitsko razgrajeval ibuprofen. Rezultati so pokazali, da je bila koncentracija ibuprofena pri vzorcih z nezaščitnimi ploščicami, odvzetih iz fotoreaktorja ob enakih časih kot v prvem eksperimentu, več kot trikrat večja kot pri eksperimentu z zaščitnimi ploščicami.

Tako so v dosedanjih raziskavah ugotovili, da je a) aktivnost ploščic z nanešenim visokoaktivnim  $\text{TiO}_2$  v  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  vezivu primerljiva z aktivnostjo ploščic s čistim

visokoaktivnim TiO<sub>2</sub> in b) da aktivnost visokoaktivnega katalizatorja v SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> vezivu, nanešenega na čisti aluminij, hitro pada s časom uporabe. Naša naloga bila tako pripraviti plasti visokoaktivnega katalizatorja v SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> vezivu na zaščiten aluminij.

Pripravili smo dve seriji imobiliziranih katalizatorjev. V prvem primeru smo nanegli fotokatalitsko plast visokoaktivnega katalizatorja neposredno na ploščice aluminija (brez zaščitne plasti) (zmes Degusse P25 in Milleniuma PC500 v etanolu). Te ploščice smo poimenovali AL/N DM. V drugem primeru pa smo visokoaktivni fotokatalizator v SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> vezivu (sol 397T) nanegli na predhodno zaščitene aluminijaste ploščice, ki smo jih poimenovali AL/Z 397T (Tabeli 4 in 5). Za popolno primerjavo bi rabili štiri vrste ploščic, poleg omenjenih dveh še AL/N 397T (sol 397T, nanešen na nezaščiten aluminij) in AL/Z DM (mešanica Degusse P25 in Milleniuma PC500 na zaščitem aluminiju). Ploščice, zelo podobne AL/Z 397T, je že predhodno preizkusil Čelik, kar je opisano v prejšnjem odstavku, ploščice AL/Z DM pa smo poskusili pripraviti, vendar je bila nastala tanka plast premalo stabilna za uporabo v pretočnem fotoreaktorju.

Ko so bile zaščitne plasti nanešene na ploščice, smo le-te ohladili na sobno temperaturo in jih stehali na desetinko miligrama natančno. Po nanašanju plasti katalizatorja smo ploščice ponovno tehtali. Na podlagi razlike mas prej in potem in na podlagi dimenzij ploščice smo izračunali površinsko gostoto plasti katalizatorja, to pomeni maso fotokatalitsko aktivne plasti na enoto površine ploščice (Tabeli 4 in 5).

Šehović (2010) in Kete (2008) sta ugotovila, da je optimalna površinska gostota titanovega dioksida za razgradnjo organskih snovi v našem fotoreaktorju okrog 1 mg/cm<sup>2</sup>. Manjša masa TiO<sub>2</sub> ima za posledico nižjo aktivnost, večja masa pa ne doprinese nič več k povečanju fotokatalitske aktivnosti.

V obeh serijah imobiliziranih katalizatorjev (na aluminiju in na predhodno zaščitem aluminiju) so bile pripravljene plasti s podobno površinsko gostoto (1 mg/cm<sup>2</sup>), tako da smo lahko serije primerjali med sabo.

**Tabela 4:** Mase ploščic z zaščitno plastjo in površinske gostote TiO<sub>2</sub> plasti (AL/Z 397T)

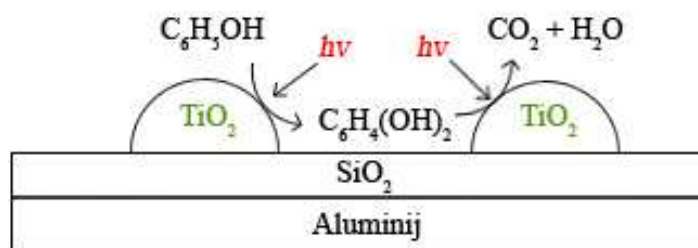
Št. ploščice	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>1</sub> + 1 plast TiO <sub>2</sub> [g]	m <sub>1</sub> + 2 plasti TiO <sub>2</sub> [g]	m <sub>1</sub> + 3 plasti TiO <sub>2</sub> [g]	Δm [g]	Površinska gostota [mg/cm <sup>2</sup> ]
4	6,046	6,063	6,079	6,093	0,047	0,88
8	6,019	6,034	6,049	6,065	0,045	0,84
11	6,008	6,024	6,041	6,056	0,048	0,89
I	5,985	6,006	6,021	6,038	0,053	0,98
II	6,034	6,052	6,074	6,099	0,065	1,20
III	6,051	6,073	6,089	6,102	0,051	0,95
IV	6,048	6,067	6,085	6,099	0,051	0,95
VIII	5,999	6,016	6,031	6,049	0,051	0,94
IX	6,049	6,069	6,085	6,111	0,061	1,14
X	5,920	5,931	5,944	5,957	0,038	0,69
XI	6,043	6,060	6,076	6,094	0,051	0,94

**Tabela 5:** Mase ploščic brez zaščitne plasti in gostote TiO<sub>2</sub> plasti (AL/N DM)

Št. Ploščice	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>1</sub> + 1 plast TiO <sub>2</sub> [g]	Δm [g]	Površinska gostota [mg/cm <sup>2</sup> ]
1	6,036	6,091	0,055	1,015
2	6,033	6,083	0,050	0,939
4	5,904	5,958	0,053	0,987
5	6,035	6,088	0,054	0,994
6	5,948	6,005	0,056	1,039
7	5,975	6,034	0,059	1,087
8	6,021	6,078	0,057	1,063
9	6,035	6,092	0,057	1,052
10	5,998	6,055	0,057	1,061
11	6,034	6,091	0,057	1,061
12	6,026	6,084	0,058	1,074

### 4.3 Fotokatalitska razgradnja fenola

Razgradnja fenola se dogaja na stičišču vodne in trdne faze delcev TiO<sub>2</sub>. Fenol se najprej oksidira do katehola (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) in kinona, nato pa dalje preko raznih alifatskih organskih kislin do ogljikovega dioksida in vode. Stehiometrično enačba izgleda sledeče:



**Slika 20:** Shematski diagram fotokatalitske razgradnje fenola na TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> tankih plasteh

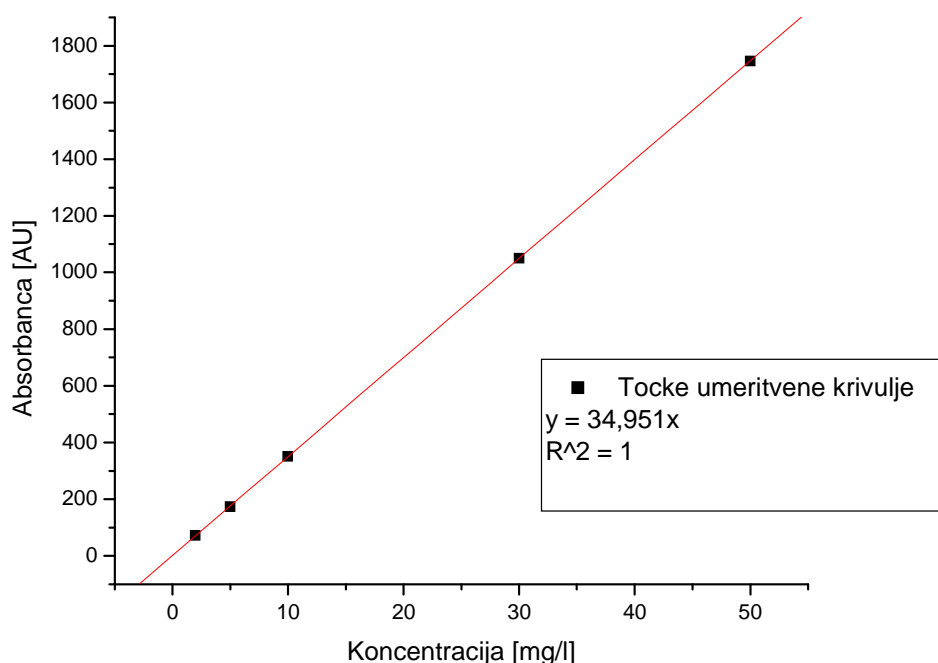
Glavni cilj širšega tehnološkega projekta je razvoj imobiliziranih plasti fotokatalitsko visokoaktivnega titanovega dioksida na aluminijastem nosilcu in pa prenos novorazvitega materiala v pilotni solarni fotoreaktor. Ker pa smo tu začeli z razvojem novega materiala z začetne faze, smo novorazvite ploščice najprej okarakterizirali v manjšem, laboratorijskem fotoreaktorju tipa Carberry. Pri tem smo uporabili enako konfiguracijo postavitve ploščic v reaktor, kot bodo kasneje uporabljene v pilotnem sistemu. Tudi oblika reaktorja (cevni reaktor) in obsevanje (vstopanje fotonov iz vseh smeri pravokotno na cev) je podobna tako v laboratorijskem kot pilotnem reaktorju.

S poskusi v reaktorju tipa Carberry smo želeli odgovoriti na dve vprašanji, in sicer, ali smo pripravili dovolj fotokatalitsko aktivne tanke plasti katalizatorja in pa kako je z aktivnostjo in obstojnostjo pripravljenih plasti skozi daljše obdobje uporabe. Primerjali smo ploščice, ki so bile zaščitene s plastjo silike s tistimi, ki te plasti niso imele. Poskusi so se izvajali kontinuirano, pod enakimi pogoji, posamezen eksperiment pa je trajal 210 minut. V vseh ponovitvah smo uporabili iste ploščice, da smo tako preverjali učinkovitost katalizatorja skozi daljšo uporabo. Pred izvedbo prvega poskusa je bil nosilec s ploščicami spran z deionizirano vodo. S tem smo preprečili morebitno odpadanje titanovega dioksida v fotoreaktorju, kar bi povzročilo motnost in s tem drugačno kinetiko razgradnje fenola. Nosilec smo prav tako sprali z deionizirano vodo po vsakem končanem poskusu. Med poskusi je bil nosilec spravljen v suhem in temnem prostoru. Poskusi so se odvijali vsak dan, tako da je bilo med vsakim eksperimentom dan razlike.

Za določitev koncentracije fenola v raztopini smo se poslužili tekočinske kromatografije visoke ločljivosti. Najprej smo naredili umeritveno krivuljo. Koncentracije raztopin za umeritveno krivuljo so bile sledeče:

- $c_1 = 50 \text{ mg/L}$
- $c_2 = 30 \text{ mg/L}$
- $c_3 = 10 \text{ mg/L}$
- $c_4 = 5 \text{ mg/L}$
- $c_5 = 2 \text{ mg/L}$

Za take koncentracije smo se odločili zato, ker smo pričakovali, da bodo koncentracije fenola naših eksperimentov v koncentracijskem območju med 0 mg/L in 50 mg/L. Umeritvena krivulja s pripadajočo enačbo je prikazana na Sliki 21.

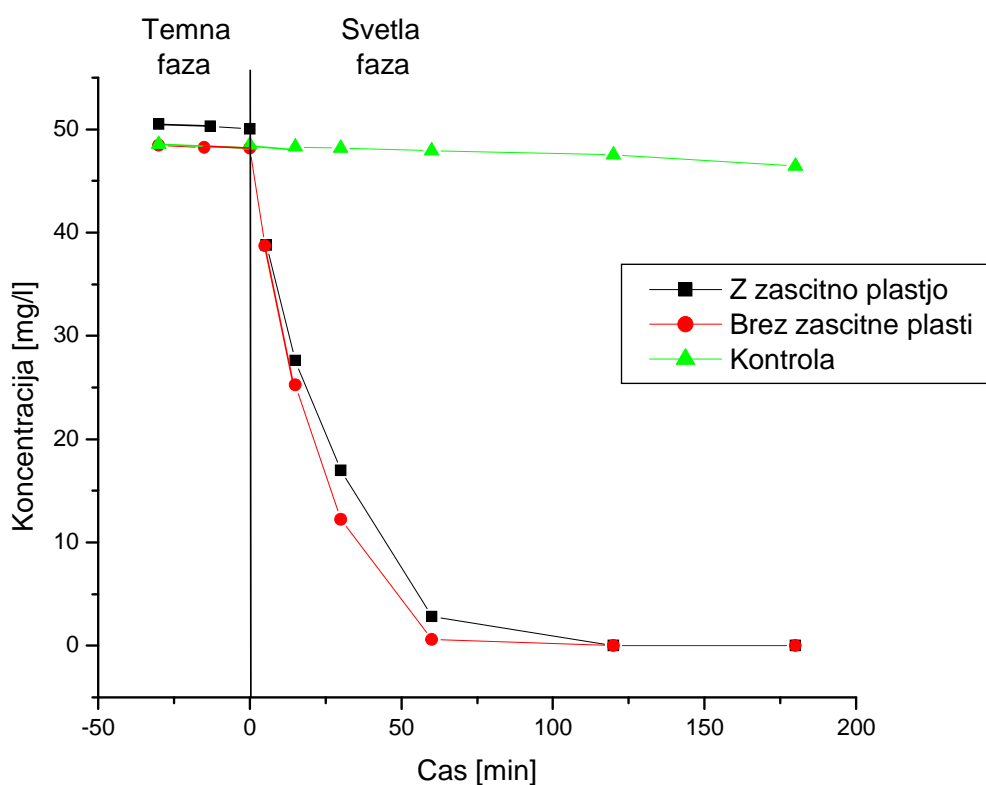


**Slika 21:** Umeritvena krivulja za vodne raztopine fenola na HPLC-DAD instrumentu



**Tabela 6:** Razgradnja vodne raztopine fenola na fotokatalitskih ploščicah brez zaščite (AL/N DM), z zaščito (AL/Z 397T) in ploščicah brez fotokatalizatorja (brez fotokatalitskega sola); 1. ponovitve eksperimentov z omenjenimi ploščicami

t [min]	$\gamma$ (fenola) – AL/N DM [mg/L]	$\gamma$ (fenola) – AL/Z 397T [mg/L]	Kontrola [mg/L]
-30	50,5	48,4	48,5
-15	--	48,2	--
-13	50,3	--	--
0	50,1	48,2	48,5
5	--	38,7	--
5,5	38,8	--	--
15	27,6	25,3	48,3
30	16,9	12,2	48,2
60	2,8	0,6	47,9
120	0	0	47,5
180	0	0	46,5



**Slika 22:** Graf prve razgradnje fenola na tankih plasteh katalizatorja z zaščitno plastjo (AL/Z 397T), brez nje (AL/N DM) in kontrolo (brez fotokatalizatorja) (HPLC analiza)

Tabela 6 in Slika 22 prikazujeta razgradnji vodne raztopine fenola za obe skupini tankih plasti in kontrolo, pri kateri katalizator ni bil prisoten. Za eksperimenta s tankimi plastmi, vezanimi na različni podlagi, sta uporabljena oba prva poskusa, torej poskusa, ki sta

imela pri obeh skupinah tankih plasti najhitrejšo razgradnjo. Iz slike je razvidno, da je bila razgradnja malce hitrejša pri plasteh, ki so bili vezane na aluminij brez zaščitne plasti.

Rezultati so pokazali, da dodatek veziva v solu ne vpliva bistveno na kinetiko razgradnje, saj sta oba prva poskusa s fotokatalizatorjem praktično enako hitra. To tudi opravičuje dejstvo, da smo kot primerjavo uporabili kar mešanico katalizatorja brez veziva. Razlog je bil tudi v že preizkušeni trdnosti tako nastalih plasti.

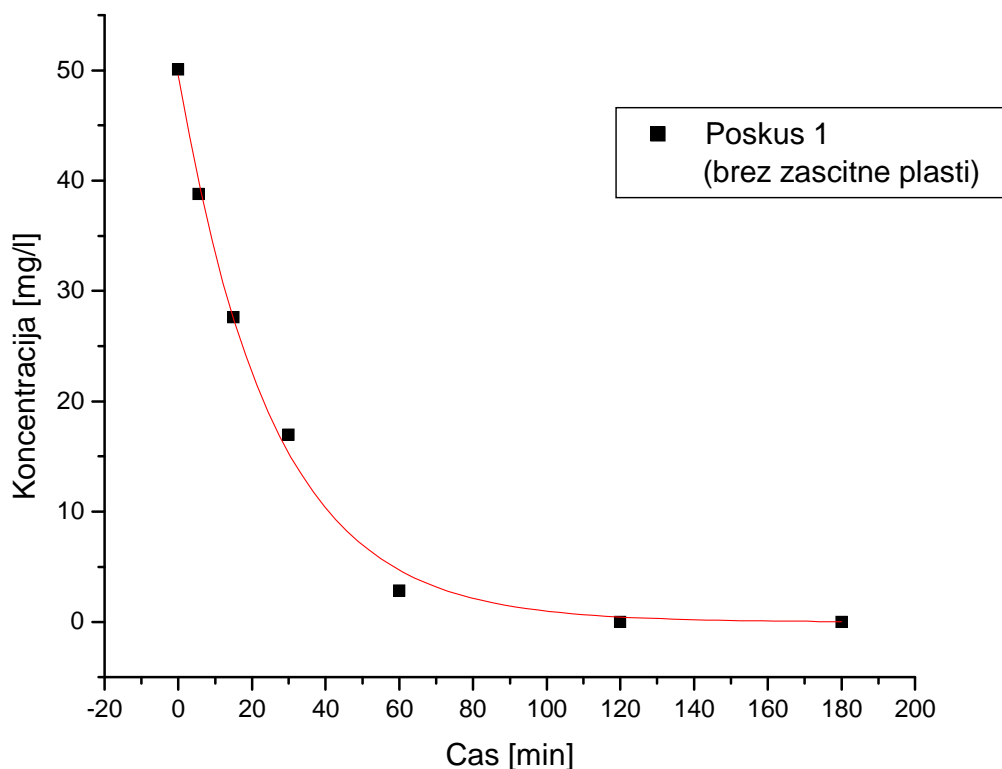
Kontrolni eksperiment je pokazal, da razgradnja ob prisotnosti svetlobe in odsotnosti fotokatalizatorja sicer poteka, vendar je ta izredno počasna in s tega stališča upravičuje uporabo imobiliziranega titanovega dioksida v sistemih za čiščenje odpadnih voda. Koncentracija vodne raztopine fenola se je v odsotnosti fotokatalizatorja spremenila iz začetnih 48,5 mg/L na končnih 46,5 mg/L. To pomeni, da se je razgradilo 4,3 % začetne koncentracije vodne raztopine fenola.

Kinetiko razgradnje fenola smo obravnavali kot kinetiko razgradnje 1. reda glede na koncentracijo fenola (enačba 3). Na Sliki 23 je predstavljeno ujemanje med dejanskimi eksperimentalnimi točkami koncentracije fenola in pa teoretičnim modelom razgradnje 1. reda. Videti je, da je ujemanje zelo dobro, tako da smo ta model uporabili pri vseh nadaljnjih rezultatih naših testiranj.

$$y = y_0 + Ae^{-x/t1} \quad (3)$$

---

<sup>1</sup> t1 je število, ki ga izračuna program za statistiko (Origin 6.0), ko primerja ujemanje podatkov z eksponentnim razpadom prve stopnje.



**Slika 23:** Primerjava med dejanskimi rezultati razgradnje vodne raztopine fenola pri prvem poskusu brez zaščitne plasti in ujemanjem z eksponentnim razpadom prvega reda ( $R^2 = 0,99$ )

Iz modelov razgradnje posameznih eksperimentov smo izračunali razpolovne čase fenola po enačbi 4. Razpolovni čas je karakteristična količina pri kinetiki 1. reda in zato smo ga uporabili kot količino, primerno za podajanje fotokatalitske aktivnosti izvajanih fotokatalitskih eksperimentov.

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (4)$$

Za TOC analizo smo se odločili, ker z njo v nasprotju s HPLC tehniko ne merimo le razgradnje osnovnih molekul, ampak tudi celokupno mineralizacijo organske snovi (za fenol sta to  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ), kar je glavni namen oksidativnega čiščenja vode.

Pri določanju koncentracije organskega ogljika moramo velike organske molekule v vzorcu razbiti v enostavne molekule, ki jih lahko kvantitativno določimo. Analiza celotnega ogljika TC temelji na visokotemperaturnem katalitskem sežigu spojin, kot katalizator pa se običajno uporablja 1 ut. % Pt, nanešene na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Detekcija nastalega  $\text{CO}_2$  poteka s pomočjo IR detektorja. Popolna oksidacija vzorcev poteka pri  $680^\circ\text{C}$ , kot mobilna faza in oksidant pa služi zrak a li kisik (ISO 8245, 1987).

Medtem ko pri HPLC analizi dobimo iz umeritvene krivulje vrednosti fenola v mg/L, dobimo pri TOC analizah vrednosti organskega ogljika v mg/L (Enačbi 5 in 6). Ker je fenol sestavljen iz šestih atomov ogljika in ker pri TOC analizi pride do popolne oksidacije organskih molekul do  $\text{CO}_2$  (iz fenola dobimo 6 molekul  $\text{CO}_2$ ), moramo

molsko maso teh šestih atomov primerjati z molsko maso fenola. Tako dobimo količnik, s katerim moramo teoretično pomnožiti zatehtano koncentracijo vodne raztopine fenola, da dobimo teoretično koncentracijo le-tega na TOC detektorju. Za zatehtano koncentracijo 50,1 mg/L bi torej teoretična koncentracija na TOC detektorju znašala 38,3 mg/L. Dejanska koncentracija, ki smo jo izmerili, je znašala 39,6, kar pomeni, da je v našem vzorcu bilo več organske snovi, kot smo jo pričakovali. To je verjetno posledica umazanij, ki so prišle v vzorec med jemanjem le-tega.

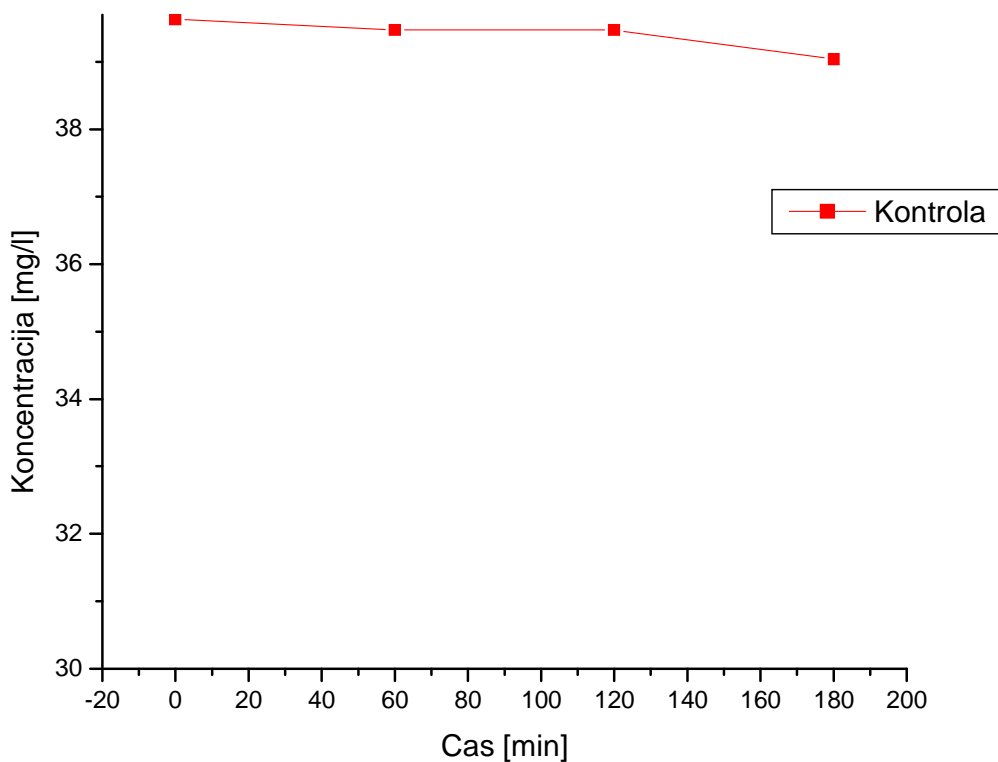
$$\frac{M(\text{6C})}{M(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})} = \frac{72}{94,11} = 0,77 \quad (5)$$

$$\gamma (\text{TOC detektor}) = \gamma (\text{fenol}) * 0,77; \gamma = \text{masna koncentracija} \quad (6)$$

Rezultati TOC analize kontrolnih ploščic – ploščic, ki niso imele nanešenega fotokatalizatorja – so pokazali, da je mineralizacija minimalna (Tabela 7). Koncentracija vodne raztopine fenola je z začetnih 39,6 mg/L po treh urah obsevanja padla na končnih 39,0 mg/L, kar pomeni, da se je v tem času mineraliziralo 1,49 % raztopine fenola. Mineralizacija organskih snovi je torej brez prisotnosti katalizatorja skoraj nična, kar spet opravičuje razvoj in kasnejšo uporabo le-tega.

**Tabela 7:** Vrednosti koncentracij celotnega ogljika (v mg/L) za ploščice brez fotokatalizatorja v fotoreaktorju tipa Carberry (kontrola)

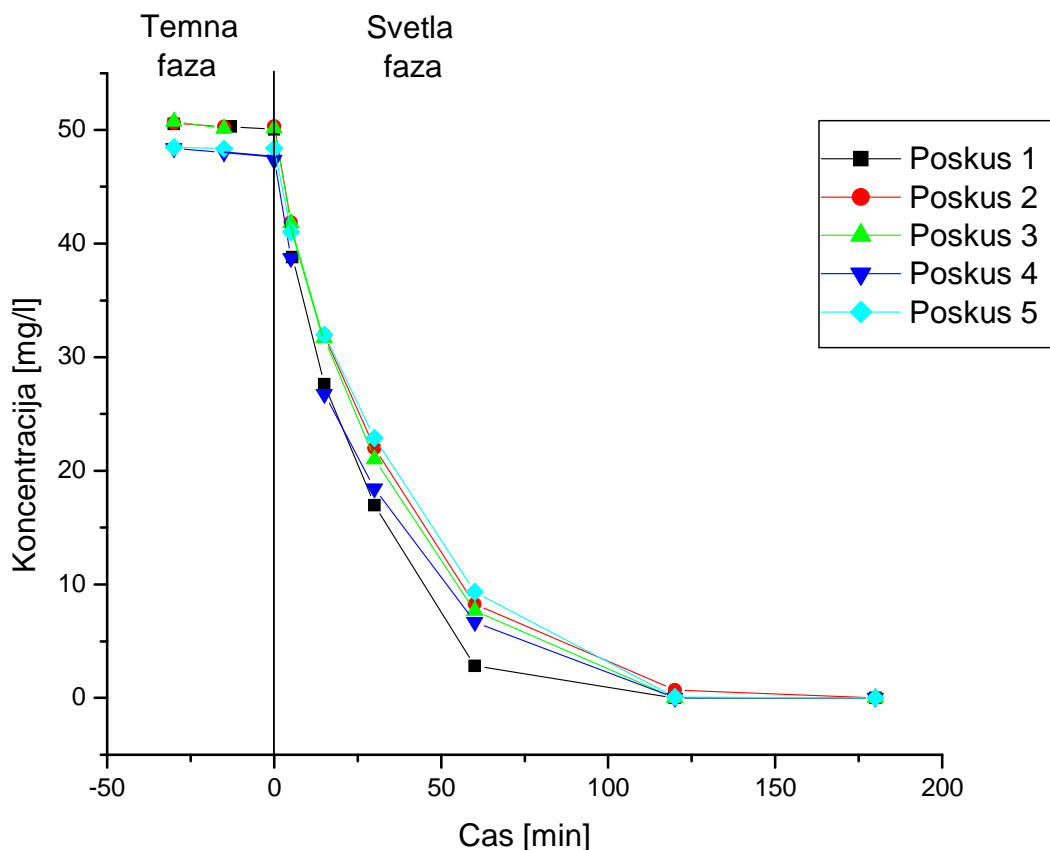
Čas [min]	Koncentracija [mg/L]
0	39,6
60	39,5
120	39,5
180	39



**Slika 24:** Graf mineralizacije vodne raztopine fenola v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami brez fotokatalizatorja - kontrola (TOC analiza)

#### 4.3.1 Imobiliziran $\text{TiO}_2$ na aluminiju z zaščitno plastjo (AL/Z 397T)

Slika 25 prikazuje razgradnjo fenola na ploščicah AL/Z 397T, medtem ko Tabela 8 vsebuje iz predstavljenih eksperimentov izračunane razpolovne čase. Vsi poskusi so bili opravljeni pod enakimi pogoji. Pri prvem poskusu sta bila drugi in peti vzorec za HPLC analizo vzeta malce kasneje kot pri ostalih poskusih. Rezultati so pokazali, da se fotokatalitska aktivnost tankih plasti zmanjšuje. Razpolovni časi se počasi povečujejo. Vseeno pa tanke plasti ostajajo visoko fotokatalitsko aktivne, saj je tudi v zadnjem poskusu prišlo do popolne razgradnje raztopine po treh urah.



**Slika 25:** Graf razgradnje vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/Z 397T (HPLC analiza)

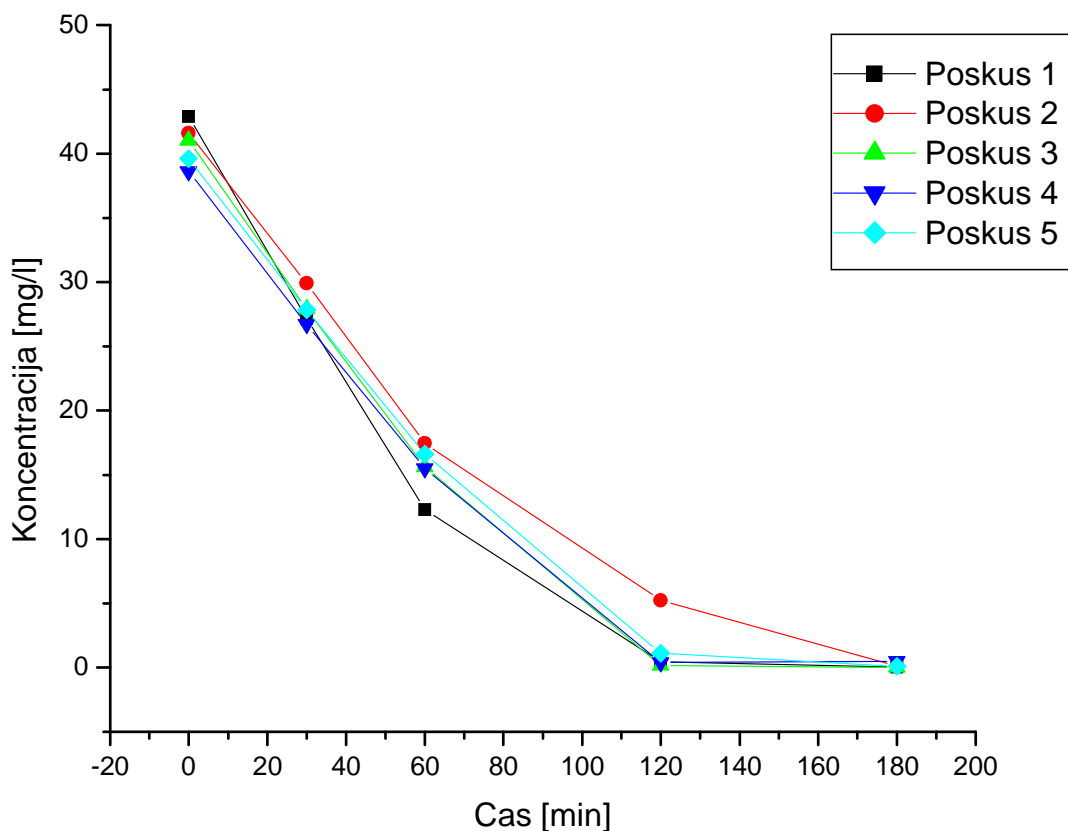
**Tabela 8:** Razpolovni časi fenola na ploščicah AL/Z 397T

Poskus	$t_{1/2}$ [min]
1	17,7
2	23,9
3	22,9
4	20,8
5	25,9

Rezultati TOC analize za poskuse s ploščicami AL/Z 397T so prikazani v na Sliki 26. Vsi poskusi so bili opravljeni pod enakimi pogoji. Izjema je bil samo poskus 2, pri katerem je prišlo do zmanjšanja prepihanja s kisikom po 90 minutah obsevanja. Prepihanje je bilo zmanjšano za 30 minut, do predzadnjega vzorčenja. To se lepo odraža tudi v zmanjšani hitrosti mineralizacije v tem intervalu, iz česar nazorno vidimo, kako pomemben je raztopljeni kisik za zagotavljanje učinkovite razgradnje. Povišana koncentracija celokupnega ogljika v poskusu 2 pa je lahko tudi posledica spremembe

režima reakcije iz kinetično kontrolirane v difuzijsko kontrolirano, kajti z ustavitvijo prepihanja s kisikom se je zmanjšalo tudi mešanje vzorca, kar pomeni počasnejši prenos organskih spojin k površini fotokatalizatorja.

Mineralizacija je skoraj enako hitra kot razgradnja fenola, določena s HPLC analizo. To preseneča, ker smo pričakovali, da bo zaradi nastajanja razgradnih produktov celokupna mineralizacija mnogo počasnejša od samega izginjanja molekul fenola. Očitno se organski razgradni produkti, ki nastanejo iz fenola, zelo hitro dokončno oksidirajo v prisotnosti obsevanega titanovega dioksida. V enem od petih poskusov je prišlo tudi do popolne mineralizacije po treh urah obsevanja. V ostalih štirih poskusih pa je bila koncentracija celotnega ogljika po 180-ih minutah prav tako zelo nizka (od 0,1 mg/L pri petem poskusu, do 0,5 mg/L pri četrtem poskusu). Izkazalo se je, da se fotokatalitska aktivnost znižuje iz poskusa v poskus, vendar pa je aktivnost tudi v zadnjem od petih poskusov zelo visoka (razgradilo se je 99,7 % fenola), primerna za razgradnjo voda.



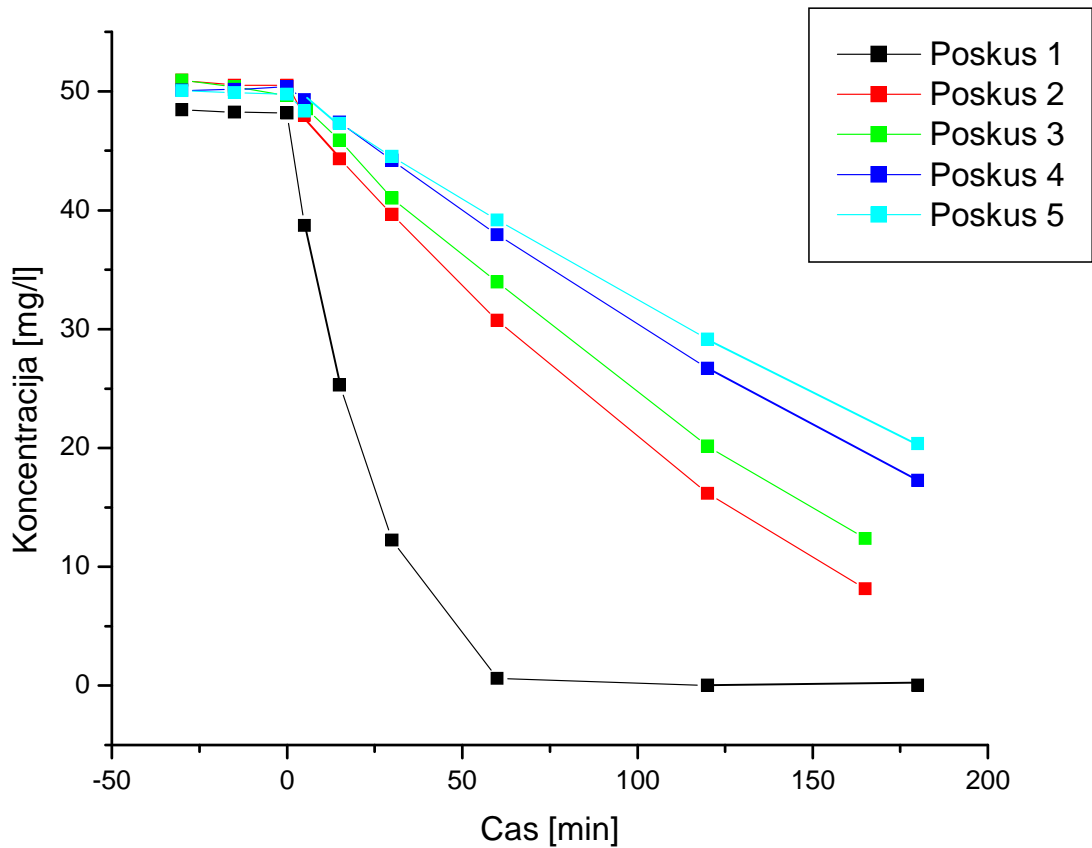
**Slika 26:** Graf mineralizacije vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/Z 397T (TOC analiza)

#### 4.3.2 Imobiliziran TiO<sub>2</sub> na aluminiju brez zaščitne plasti (AL/N DM)

Poskusi s titanovim dioksidom, imobiliziranim na aluminijastih ploščicah brez zaščitne plasti (AL/N DM), so potekali enako kot poskusi s ploščicami AL/Z 397T. V vseh ponovitvah smo uporabili iste fotokatalitske plasti. Vsak poskus je trajal 210 minut in med vsakim poskusom je bil dan razlike. Nosilec smo po vsakem poskusu sprali z deionizirano vodo.

Izkazalo se je, da se fotokatalitska aktivnost tankih plasti dramatično zmanjšuje iz poskusa v poskus. Pri prvem poskusu je prišlo do popolne razgradnje fenola že po dobri uri osvetljevanja, medtem ko pri poskusu 6 tudi tri ure niso bile dovolj za popolno razgradnjo. Pri šestem poskusu je bila končna koncentracija fenola po treh urah 20,4 mg/L, kar pomeni, da se je razgradilo samo 59,3 % vodne raztopine fenola. Iz Slike 27 je razvidno, da se spreminja tudi kinetika razgradnje fenola. Pri prvem poskusu je razgradnja potekala po kinetiki eksponentnega razpada prve stopnje. Vsi naslednji poskusi pa so se bolj ujemali z linearnim razpadom (kinetika ničelnega reda).





**Slika 27:** Graf razgradnje vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/N DM (HPLC analiza)

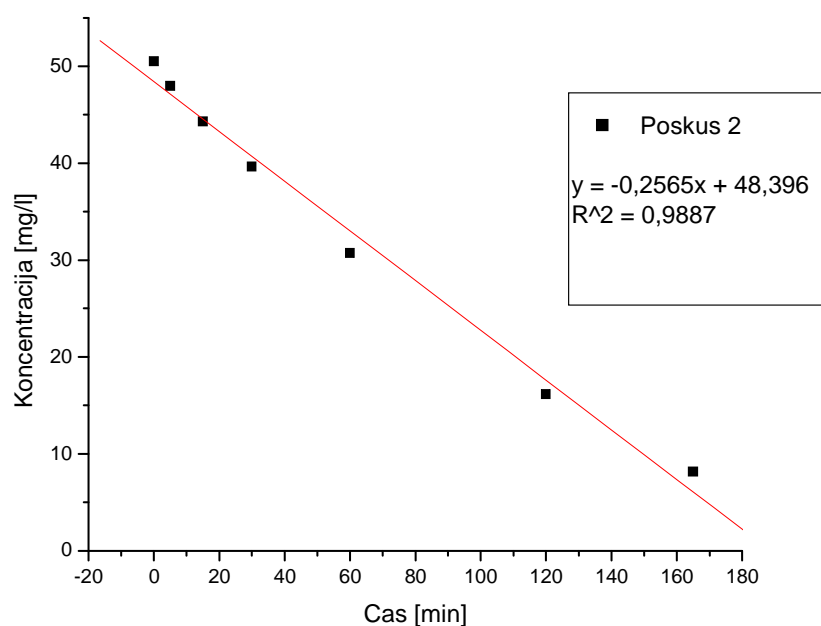
Za določanje razpolovnih časov razgradnje fenola na ploščicah AL/N DM smo uporabili dve enačbi. Pri prvem poskusu smo uporabili enačbo za eksponentni razpad prve stopnje, ker so se rezultati najbolj ujemali s takim razpadom. Pri poskusih 2 – 5 pa smo uporabili enačbo premice, saj so bili rezultati najbolj podobni tej enačbi.

$$y = kx + n \quad (7)$$

$$y = \frac{y_0/2 - n}{k} \quad (8)$$

1. ponovitev:  $t_{1/2} = \ln_2 * 21,54$
2. ponovitev:  $t_{1/2} = (25,25 - 48,396)/-0,2565$

<sup>2</sup>  $y_0$  je koncentracija fenola takoj po koncu temne faze, torej ob času 0 min,  $y$  pa je v tem primeru razpolovni čas



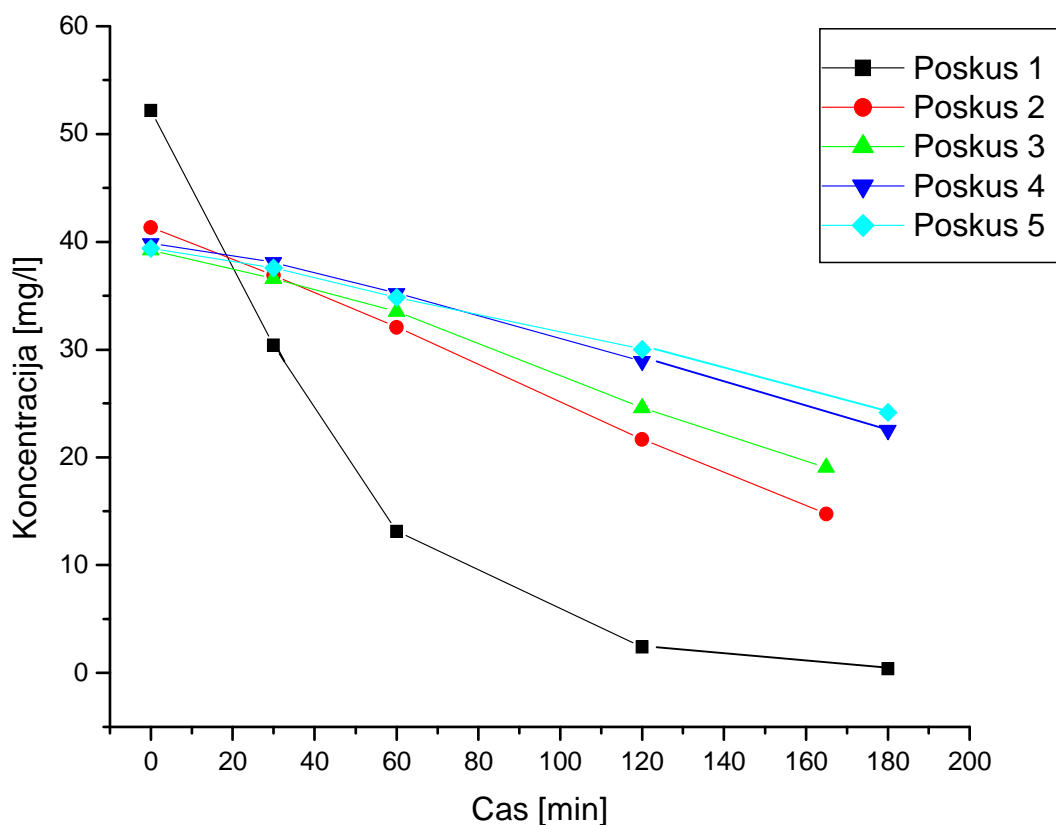
**Slika 28:** Graf razgradnje vodne raztopine fenola na ploščicah AL/N DM (ponovitev 2)

Vsi ostali poskusi (3, 4, 5) so bili obravnavani po enačbi premice, kot poskus 2. Izračuni razpolovnih časov so podani v tabeli 9.

**Tabela 9:** Razpolovni časi fenola na ploščicah AL/N DM

Poskus	$t_{1/2}$ [min]
1	14,9
2	90,2
3	104,8
4	132,9
5	149,6

TOC analiza je pokazala, da je do popolne mineralizacije pri prvem poskusu prišlo že v manj kot treh urah. Pri ostalih štirih poskusih pa je bila razgradnja precej slabša in se ni več približala popolni mineralizaciji v času treh ur. V petem poskusu je bila končna koncentracija celotnega ogljika 24,2 mg/L, kar pomeni, da se je mineraliziralo samo 38,7 % fenola. Prva koncentracija pri ponovitvi 1 je precej visoka (52,2 mg/L) in izstopa od ostalih prvih meritev, od katerih ima najvišjo koncentracijo ponovitev 2 (41,3 mg/L). To je najverjetneje posledica dejstva, da nosilca nismo sprali z deionizirano vodo pred začetkom poskusa in je bilo tako na njem še nekaj umazanije, kar je posledično vodilo do večje koncentracije celokupnega ogljika.



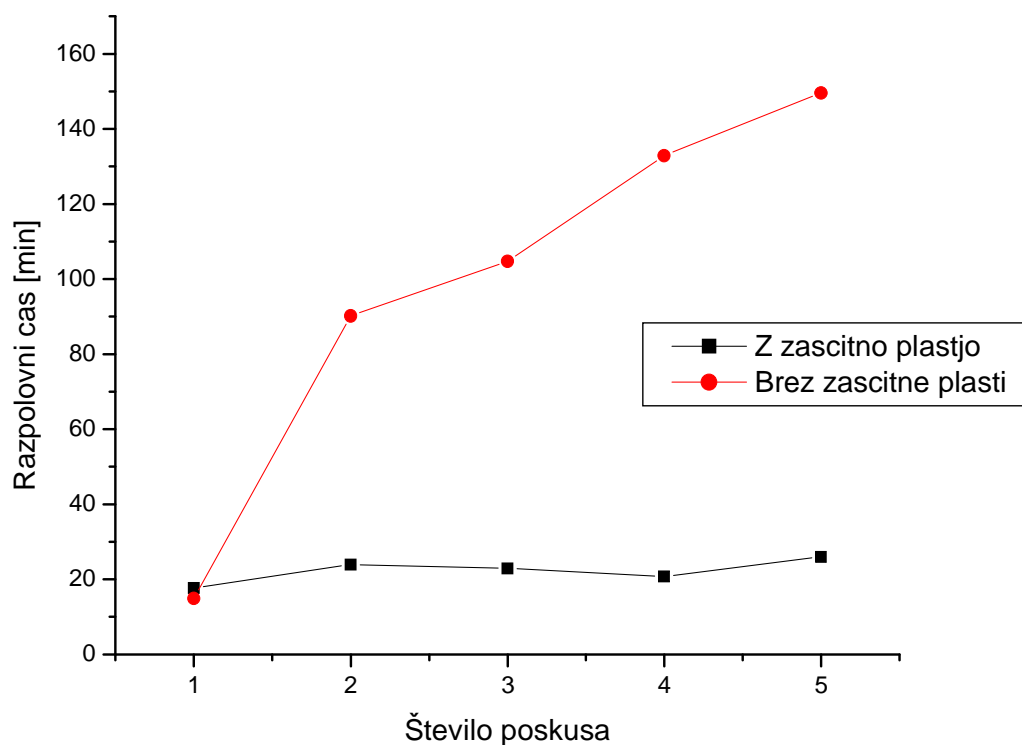
**Slika 29:** Graf razgradnje vodne raztopine fenola (50 mg/L) v fotoreaktorju tipa Carberry s ploščicami AL/N DM (TOC analiza)

#### 4.3.3 Primerjava razgradenj fenola na obeh tipih imobiliziranega fotokatalizatorja

Poskusa s ploščicami AL/Z 397T in s ploščicami AL/N DM sta se pokazala kot precej različna, zato nas je zanimala primerjava obeh poskusov. Vsi razpolovni časi veljajo za meritve HPLC analize. Razpolovni čas fenola v fotokatalitskem eksperimentu se je izkazal kot parameter, ki najbolj nazorno pokaže razliko v aktivnosti tankih plasti, imobiliziranih na različne ploščice.

**Tabela 10:** Primerjava razpolovnih časov fenola

Število poskusa	Z zaščitno plastjo (AL/Z 397T) [min]	Brez zaščitne plasti (AL/N DM) [min]
1	17,7	14,9
2	23,9	90,2
3	22,9	104,8
4	20,8	132,9
5	25,9	149,6



**Slika 30:** Razpolovni časi fenola na tankih plasteh, imobiliziranih na različnih podlagah

Kot je razvidno iz Tabele 10 in Slike 30, je bil prvi poskus s ploščicami AL/N DM hitrejši od prvega poskusa s ploščicami AL/Z 397T. H krajšemu razpolovnemu času je pripomoglo tudi dejstvo, da smo pred izvedbo prvega poskusa ploščice AL/N DM pozabili sprati z deionizirano vodo. Tako se je v sistemu pojavila motnost zaradi določenih delcev titanovega dioksida, ki niso bili trdno vezani v plast in so se po omakanju odluščili s površine in se suspendirali v vodi. Suspendirani delci znatno pospešijo razgradnjo zaradi večih razlogov, opisanih že v uvodnem delu, tako je tudi kinetika suspendiranega katalizatorja drugačna od tiste, pri kateri je katalizator imobiliziran. Iz slike 30 je tudi razvidno, da ploščice z zaščitno plastjo ohranjajo relativno konstantno fotokatalitsko aktivnost skozi poskuse, medtem ko se le-ta pri ploščicah, ki zaščitne plasti niso imele, hitro zmanjšuje (oziroma se razpolovni čas fenola hitro povečuje).

Za namene razvoja pilotnega sistema za čiščenje odpadnih voda morajo tanke plasti pokazati dobro obstojnost tudi po večjem številu poskusov. Parametrov, s katerimi lahko preverimo obstojnost tankih plasti, je več, mednje sodita tudi vizualni pregled in tehtanje. Prav slednje smo si izbrali kot parameter za primerjavo obstojnosti obeh tipov tankih plasti.

Ko so bili poskusi s fotokatalitsko razgradnjo zaključeni, smo ploščice najprej posušili v električni peči pri 150 °C za 30 minut. Nato smo lamele stehali in podatke vnesli v tabelo.

**Tabela 11: Sprememba mase po končanih poskusih za ploščice AL/Z 397T**

Št. ploščice	$m_z$ (masa ploščice + 3 plasti TiO <sub>2</sub> )[g]	$m_k$ (Masa po končanih poskusih)[g]	$m_z - m_k$ [g]	% povečanja mase glede na maso TiO <sub>2</sub>
4	6,093	6,098	0,004	9,283
8	6,065	6,067	0,003	5,973
11	6,056	6,065	0,008	17,464
I	6,038	6,032	-0,006	-10,626
II	6,099	6,088	-0,011	-17,257
III	6,102	6,098	-0,004	-7,977
IV	6,099	6,094	-0,005	-9,785
VIII	6,049	6,058	0,009	17,030
IX	6,111	6,120	0,009	15,147
X	5,957	5,963	0,006	14,667
XI	6,094	6,099	0,006	11,220

**Tabela 12: Sprememba mase po končanih poskusih za ploščice AL/N DM**

Št. ploščice	$m_z$ (masa ploščice + 1 plasti TiO <sub>2</sub> ) [g]	$m_k$ (Masa po končanih poskusih) [g]	$m_z - m_k$ [g]	% povečanja mase glede na maso TiO <sub>2</sub>
1	6,091	6,092	0,001	2,372
2	6,083	6,086	0,003	5,128
4	5,958	5,96	0,003	4,690
5	6,088	6,089	0,001	1,304
6	6,005	6,005	0,001	1,069
7	6,034	6,035	0,001	2,044
8	6,078	6,079	0,001	2,091
9	6,092	6,089	-0,003	-4,929
10	6,055	6,050	-0,005	-8,551
11	6,091	6,091	1E-04	0,175
12	6,084	6,084	0	0

V tabelah 11 in 12 so podane vrednosti mas ploščic pred začetkom poskusov in po končanih poskusih za obe skupini ploščic. Primerjava pokaže, da se je masa bolj spremenila pri ploščicah AL/Z 397T. V dveh tretjinah primerov je bila razlika v masah pozitivna, kar je najbrž posledica nalaganja umazanij na tanke filme, čeprav vizualno to ni bilo vidno.

## 5 ZAKLJUČKI

Fotokatalitska obdelava onesnaženih vod bi lahko prišla v poštev pri čiščenju majhnih prostornin zelo toksičnih vod z nizko vsebnostjo TOC, kot so na primer izpusti pesticidov ali farmacevtskih industrij.

Fotokatalitski eksperimenti, kjer je  $\text{TiO}_2$  vezan neposredno na aluminij, so pokazali zmanjševanje aktivnosti iz eksperimenta v eksperiment. Sumili smo, da je za to kriva difuzija atomov aluminija iz substrata na površino fotokatalizatorja, kjer je prišlo do pasivacije katalizatorja zaradi nastanka aluminijevega oksida, zato smo nosilec želeli modificirati z nanosom zaščitne plasti med substrat in fotoaktivni  $\text{TiO}_2$ .

Za pripravo zaščitne plasti za aluminij smo razvili  $\text{SiO}_2$  sol z dodano organosilicejevo komponento. Ker pa na tako pripravljeno plast nismo uspeli vezati  $\text{TiO}_2$  plasti zaradi prevelike hidrofobnosti zaščitne plasti, smo z namakanjem zaščitne plasti v 1 M raztopino NaOH uspeli modificirati površino silicijevega dioksida tako, da je še vedno preprečevala neposreden stik aluminija s katalizatorjem in hkrati omogočala dobro oplačenje  $\text{TiO}_2$  plasti. Pri fotokatalitskih eksperimentih z vodno raztopino fenola se titanov dioksid ni luščil in ne odtapljal niti po petih zaporednih poskusih.

Te plasti smo nato v krožnem fotoreaktorju primerjali s plastmi, ki so bile nanešene na nezaščitenem aluminiju. Fotokatalitski eksperimenti so pokazali, da je za zmanjšanje aktivnosti tankih plasti  $\text{TiO}_2$  na aluminiju kriv aluminij sam. Razpolovni čas za razgradnjo fenola se je pri tankih plasteh z zaščitno plastjo povečal iz 17,7 min na 25,9 min, medtem ko se je pri tankih plasteh, imobiliziranih na aluminij brez zaščitne plasti, povečal iz 14,9 min na 149,6 min.

Tehnološki postopek za pripravo tankih plasti je sicer zamuden – približno 2 dneva od golega aluminija do fotokatalitsko aktivnih ploščic - vendar poceni in nezahteven. Plasti so bile pripravljene pri nizki temperaturi ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), kar je zelo pomembno pri okolju prijaznem tehnološkem procesu.

Kot uporabna alternativa zaščiti aluminija z uporabo silike bi lahko v prihodnosti preverili eloksiranje aluminija, saj bi ga ta naredila neaktivnega in kot tak ne bi smel več zastrupljati katalizatorja pri obsevanjih.

Pridobljene tanke plasti so bile dovolj okarakterizirane in dovolj stabilne, da bi jih lahko uporabili pri testiranjih v pilotnem reaktorju. To bi bil še korak dlje k vzpostavitvi pilotnega sistema za čiščenje vod na principu fotokatalize.

## 6 VIRI

- Akarsu M., Arpac E., Schmidt H. 2005. Substrates comprising a photocatalytic TiO<sub>2</sub> layer. United States Patent Application Publication US 2005/0191505 A1
- Akurati K. K. 2008. Synthesis of TiO<sub>2</sub> based nanoparticles for photocatalytic applications. Gottingen, Cuvillier: 177str.
- Andronic L. in Duta A. 2007. TiO<sub>2</sub> thin films for dyes photodegradation. *Thin Solid Films*, 5: 6294–6297
- Azbar N. in Kestigliu Yonar K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55, 35-43
- Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M. and Vahid B. 2008. Investigation of the effect of ultrasonic waves on the enhancement of efficiency of direct photolysis and photooxidation processes on the removal of a model contaminant from textile industry. *Global Nest Journal*, 10: 8-15.
- Brinker C. J. in Scherer G. W. 1989. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing.* Elsevier Science: 2–59
- Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 160: 265-269
- Cannon A. S., Morelli A., Pressler W., Warner J. C., Guarrera D. 2005. The Low Temperature Processing of Titanium Dioxide Films by the Addition of Trimesic Acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36: 157–162
- Carp O., Huisman C. L., Reller A. 2004. Induced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32: 33–177
- Čelik M. 2010. Tehnološko nezahtevna priprava visokoučinkovitih fotokatalitskih tankih plasti na aluminiju za razgradnjo ibuprofena v vodi, raziskovalna naloga
- Chen S., Zhang P., Zhu W., Chen L., Xu S. 2005. Deactivation of TiO<sub>2</sub> photocatalytic films loaded on aluminium: XPS and AFM analyses. *Applied Surface Science*, 252: 7532–7538
- Chen Y., Dionysiou D. D. 2006. TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol–gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62: 255–264
- Černigoj U. 2007. Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: novel routes towards higher efficiency. Dissertation.

- Černigoj U., Lavrenčič Š., U. 2009. Preparation of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sols and use thereof for deposition of self-cleaning anti-fogging coatings. Munich patent office WO 2010/053459 A1
- Dincer A.R., Karakaya N., Gunes E. and Gunes Y. 2008. Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Global Nest Journal*, 10: 31-38.
- Egorov V. M., Smirnova S. V., Pletnev I. V. 2008. Highly efficient extraction of phenols and aromatic amines into novel ionic liquids incorporating quaternary ammonium cation. *Separation and Purification Technology*, 63: 710-716
- Ge F., Zhu L., Wang J. 2008. Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination*, 225: 156-160
- Greenwood N. N., Earnshaw A. 1984. *Chemistry of the Elements*. Oxford, Pergamon Press: 1542 str.
- Guillard C., Beaugiraud B., Dutriez C., Herrmann J., Jaffrezic H., Jaffrezic-Renault N., Lacroix M. 2002. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-films prepared by sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39: 331-342
- Hamdy A. S., Butt D. P. Environmentally compliant silica conversion coatings prepared by sol-gel method for aluminum alloys. *Surface & Coatings Technology*, 201: 401-407
- Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. 2005. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44: 8269-8285
- Hu H., Xiao W., Yuan J., Shi J., Shangguan W. 2008. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite Films Immobilized on Foam Nickel Substrate for the Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde. *International Journal of Photoenergy*
- Hu Y., Yuan C. 2006. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol. *J. Mater. Sci. Technol*, 22: 239-244
- ISO 8245 (1987). *Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)*
- Kawai T., Sakata T. 1980. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature*, 286: 474-476
- Kete M. 2008. Razvoj pilotnega sistema za čiščenje odpadne vode na principu TiO<sub>2</sub> fotokatalize. *Diplomska naloga*
- Klein L. C. 1988. *Sol-gel technology for thin films, fibres, preforms, electronics and specialty shapes*. New Jersey, Noyel Publications: 400 str.
- Kotani Y., Matoda T., Matsuda A., Kogure T., Tatsumisago M., Minami T. 2001. Anatase nanocrystal-dispersed thin films via sol-gel process with hot water



treatment: effects of poly(ethylene glycol) addition on photocatalytic activities of the films. *J.Mater.Chem.*, 11: 2045–2048

- Kuznetsova I. N., Blaskov V., Stambolova I., Zhaidi L., Kanaev A. 2005. TiO<sub>2</sub> pure phase brookite with preferred orientation, synthesized as a spin-coated film. *Materials Letters*, 59: 3820-3823
- Lancaster M. 2010. *Green Chemistry: An Introductory Text*. 2. Izdaja. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 314 str.
- Laoufi N. A., Tassalit D., Bentahar F. 2008. The degradation of phenol in water solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis in a helical reactor. *Global NEST Journal*, 10: 404-418
- Lee M. S., Huang C., Lee K. R., Pan J. R., Chang W. K. 2008. Factors affecting phenol transfer through polydimethylsiloxane composite membrane. *Desalination*, 234: 416-419
- Linsebigler A., Guangquan L., Yates J. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95. 3: 735-758
- Lu C.H., Wu W. H., Kale R. B. 2007. Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films via the high-pressure crystallization process at low temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 213–218
- Mikelsons V. 1976. Coated aluminium substrates. United States Patent 3.975.197
- Mills A., Wang J., Crow M., Taglioni G., Novella L. 2006. Novel low-temperature photocatalytic titania films produced by plasma-assisted reactive dc magnetron sputtering. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187: 370–376
- Moon J., Yun C., Chung K., Kang M., Yi J. 2003. Photocatalytic activation of TiO<sub>2</sub> under visible light using Acid Red 44. *Catalysis Today*, 87: 77–86
- Munter R. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50: 59-80
- Nam H. J., Amemiya T., Murabayashi M., Itoh K. 2004. The influence of Na<sup>+</sup> on the crystallite size of TiO<sub>2</sub> and the photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B.*, 108: 8254
- OECD. 2001. *Sustainable development: critical issues*. Paris, OECD Publications: 487 str.
- Parsons S. 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, 1. izdaja, Cornwall, IWA Publishing
- Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. 1995. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J. Mater. Res.*, 10: 2842
- Pellizzetti E., Macrino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O. in Tosano M.L. 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides.

Environ. Sci. Technol., 24: 1559-1565

- Rams J., Lopez A. J., Lopez M. D., Urena A. 2007. Wear resistance of multilayered sol-gel silica layers on aluminium matrix composites. *Surface & Coatings Technology*, 202: 1144–1148
- Rams J., Urena A., Lopez M. D., Lopez A. J. 2006. Characterisation of multilayered sol-gel silica coatings On aluminium – SiC composites. *Surface & Coatings Technology*, 201: 3715–3722
- Rao K., Subrahmanyam M., Boule P. 2004. Immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49: 239–249
- Sharma V. K., Anquandah G. A. K., Yngard R. A., Kim H., Fekete J., Bouzek K. 2009. Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment. *Journal of Environmental Science and Health*, 44: 423-235
- Shun L., Jiachen L., Tiecheng F. 2007. Low Temperature Coating of Anatase Thin Films on Silica Glass Fibers by Liquid Phase Deposition. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 22: 136-139
- Spin coating. 2010. Paul Scherrer Institut [http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.htm](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm) (15.6.2010)
- Šehović M. 2010. Tehnološko nezahtevna priprava plasti titanovega dioksida z visoko fotokatalitsko učinkovitostjo, Diplomaska naloga, Univerza v Novi Gorici
- Štangar U. L., Černigoj U., Trebše P., Maver K., Gross S. 2006. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Coatings: Effect of Substrate and Template. *Monatshefte fur Chemie*, 137: 647–655
- Tauzin A., Gilet P. 2006. Method for producing multilayers on a substrate. United States Patent Application US 2006/0083280 A1.
- Thompson R. 1995. *Industrial Inorganic Chemicals: Production and Uses*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry: 408 str.
- Trapalis C.C., Keivanidis P., Kordas G., Zaharescu M., Crisan M., Szatvanyi A., Gartner M., 2003. TiO<sub>2</sub> (Fe<sup>3+</sup>) nanostructured thin films with antibacterial properties. *Thin Solid Films*, 433: 186-190
- TyrionL. Schematic drawing "Dip Coating of Sols". 2008. [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel\\_DipCoating1.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg) (15.6.2010)
- UNICEF/WHO. 2009. *Diarrhoea: Why children are still dying and what can be done*. New York: 60 str.
- Wang X., Han F., Wei X., Wang X. 2010. Microstructure and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> film coated on an aluminum foam. *Materials Letters*, 64: 1985–1988

- Yoshiya K., Shin-ya M., Hiroshi K., Bunsho O. 2002. Design, preparation and characterization of highly active metal oxide photocatalysts. V: Photocatalysis: science and technology. Kaneko M., Okura I. Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag: 29–49
- Yu J. C., Yu J., Zhao J. 2002. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid treatment. Appl. Catalysis B: Environmental, 36: 31
- Yu J., Zhao X., Zhao Q. 2001. Photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel method. Mater. Chem. Phys., 69: 25
- Zhou L., Yan S., Tian B., Zhang J., Anpo M. 2006. Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> film with high photocatalytic activity on PET substrate. Materials Letters, 60: 396–399