

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**VPLIV UREJENOSTI STRUKTURE  $\text{SiO}_2$  NA  
FOTOKATALITSKO AKTIVNOST  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  TANKIH  
PLASTI**

DIPLOMSKO DELO

Tina MAVRIČ

Mentor: prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar

Nova Gorica, 2011



## **IZJAVA**

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Tina Mavrič



## **ZAHVALA**

Mentorici prof. dr. Urški Lavrenčič Štangar se zahvaljujem za pomoč, nasvete in vodenje pred in med nastajanjem diplomskega dela. Za vso pomoč in potrpljenje v laboratoriju se zahvaljujem tudi dr. Minoo Tasbihi in Marku Keteju ter ostalim sodelavcem Laboratorija za raziskave v okolju.

Staršem. HVALA za vso podporo in pomoč v vseh teh letih...



## POVZETEK

Titanov dioksid je najbolj učinkovit fotokatalizator med polprevodniškimi materiali in je zato tudi zelo proučevan. Več študij je bilo opravljenih z namenom, da bi poskušali optimizirati njegovo površino, na primer s preskusi vezave  $\text{TiO}_2$  na različne materiale. Za nosilni material je zaželeno, da je kemijsko inerten, ima visoko specifično površino in je transparenten za UV-sevanje, lastnosti, ki jih najboljše izpolnjuje  $\text{SiO}_2$ . V diplomskem delu smo določali aktivnost na steklo nanešenih tankih plasti  $\text{TiO}_2$ , vezanega na mezoporozni  $\text{SiO}_2$  nosilec vrste SBA-15 (urejena mezoporozna struktura) in KIL-2 (neurejena porozna struktura). Rezultate smo primerjali s tankimi plastmi čistega  $\text{TiO}_2$ . Sol  $\text{TiO}_2$  je bil pripravljen po nizko temperaturni sol-gel metodi. Fotokatalitsko aktivnost smo določali s preskusom superhidrofilnosti, preskusom z metil stearatom ter z novejšo metodo, preskusom s tereftalno kislino. Vzorci so bili obsevani v UV-osveltjevalniku, sledilo je merjenje kontaktnega kota. Pri preskusu s tereftalno kislino pa smo aktivnost določali s pomočjo HPLC v kombinaciji s fluorescentnim detektorjem. Uporabljen nosilni  $\text{SiO}_2$  (z urejeno ali neurejeno strukturo) se je v našem primeru izkazal za učinkovit material pri izboljšavi fotokatalitske aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . Za zaključek smo opravili še analizo prepustnosti tankih plasti (UV-VIS spektroskopija), strukturno analizo s FT-IR spektroskopijo in X-žarkovno difrakcijo ter analizo debeline in površine tankih plasti vzorcev (SEM analize).

**Ključne besede:**  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  materiali, tanke plasti, mezoporozni SBA-15 in KIL-2 materiali

## ABSTRACT

Titanium dioxide is the most effective photocatalyst among the semiconductor materials and that is why it has been extensively studied. Many studies have been performed to optimize its surface area, e.g. trying to anchor  $\text{TiO}_2$  to different materials. For supporting materials it is desired that it is chemically inert, has high specific surface area and it is transparent for UV irradiation, all the characteristics fulfilled best by  $\text{SiO}_2$ . My task was to determine the activity of  $\text{TiO}_2$  thin films anchored on mesoporous  $\text{SiO}_2$  support of the two types: ordered SBA-15 and disordered KIL-2 species. Results were compared to thin films of pure  $\text{TiO}_2$ . Sol  $\text{TiO}_2$  was prepared by low-temperature sol-gel method. Photocatalytic activity was determined by superhydrophilicity test, methyl stearate and a novel method, terephthalic acid test. The samples were irradiated in UV chamber, followed by contact angle measurements. With terephthalic acid test the activity was determined by HPLC-FLD.  $\text{SiO}_2$  support used (either ordered or disordered) has proved itself as effective material with improving photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ . In the end transmittance analysis of thin films (UV-VIS spectroscopy), structural analysis using FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction and analysis of thickness and surface of the samples (SEM analysis) were performed.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  supported materials, thin films, mesoporous SBA-15 and KIL-2 materials





## KAZALO VSEBINE

1 UVOD.....	1
1.1 Namen naloge .....	2
2 TEORETIČNE OSNOVE .....	3
2.1 TiO <sub>2</sub> kot katalizator .....	4
2.1.1 Napredne oksidacijske metode, heterogena fotokataliza in polprevodniki .....	4
2.1.2 Pomen površine in rekombinacije e <sup>-</sup> – h <sup>+</sup> na fotokatalitsko aktivnost.....	6
2.1.3. Kristalna struktura TiO <sub>2</sub> .....	8
2.1.4 Fotokatalitske reakcije na delcu TiO <sub>2</sub> .....	8
2.1.5 Prahovi, tanke plasti .....	9
2.1.6 Sol-gel metoda.....	9
2.1.7 Metode nanašanja TiO <sub>2</sub> tankih plasti.....	11
2.2 Nosilni silicijev dioksid .....	13
2.3 Določanje aktivnosti .....	16
2.3.1 Superhidrofilnost .....	16
2.3.2 Določanje aktivnosti z modelnimi polutanti.....	17
2.3.2.1 Barvilo kot modelni polutant.....	18
2.3.2.2 Maščobna spojina kot modelni polutant.....	18
2.3.2.3 Fluorescenčna metoda - razgradnja tereftalne kisline .....	18
3 EKSPERIMENTALNI DEL .....	20
3.1 Uporabljeni materiali in metode priprave vzorcev .....	20
3.1.1 Kemikalije in materiali .....	20
3.1.2 Priprava TiO <sub>2</sub> po nizko temperaturni sol-gel metodi .....	20
3.1.3 Priprava solov TiO <sub>2</sub> na nosilcih SiO <sub>2</sub> (SBA-15, KIL-2) .....	21
3.1.4 Priprava tankih plasti .....	22
3.2 Določanje fotokatalitskih aktivnosti tankih plasti .....	24
3.2.1 Preskus superhidrofilnosti .....	24
3.2.2 Preskus z metil stearatom .....	25
3.2.3 Preskus s tereftalno kislino (TPA).....	25
3.3 Karakterizacija materialov.....	26
3.3.1 Ultravijolična in vidna spektrometrija.....	26
3.3.2 Fourier Transform Infrardeča spektroskopija.....	27
3.3.3 Rentgenska difrakcija .....	28
3.3.4 Analiza z vrstičnim elektronskim mikroskopom.....	29
4 REZULTATI IN RAZPRAVA .....	30
4.1 Rezultati določanja fotokatalitskih aktivnosti tankih plasti.....	30
4.1.1 Sol TiO <sub>2</sub> in tanke plasti.....	30
4.1.2 Preskus superhidrofilnosti vzorcev.....	31
4.1.3 Preskus z metil stearatom .....	35
4.1.4 Preskus s tereftalno kislino .....	38
4.2 Rezultati karakterizacije materialov .....	43
4.2.1 UV-Vis spektroskopija .....	43
4.2.2 FT-IR spektroskopija.....	44
4.2.3 XRD analiza .....	46
4.2.4 SEM analiza.....	47
5 ZAKLJUČKI .....	50
6 VIRI.....	52

## SEZNAM TABEL

Tabela 1: Nekateri primeri uporabe titanovega dioksida v praksi (prirejeno po Fujishima in sod., 2002) .....	3
Tabela 2: Pregled oznak narejenih vzorcev .....	23
Tabela 3: Razgradnja metil stearata – čas, po katerem kontaktni kot pade na $45^\circ$ .....	36
Tabela 4: Koncentracije HTPA pri različnih časovnih intervalih obsevanja .....	39
Tabela 5: Konstante hitrosti nastajanja HTPA ( $k_1$ ) .....	41

## SEZNAM SLIK

Slika 1: Shema primera delovanja TiO <sub>2</sub> , nanesenega na površino kot tanka plast (Cinkarna Celje, 2011); <a href="http://www.cinkarna.si/filelib/tio2/uftio2/cc_uftio2_brouura.pdf">http://www.cinkarna.si/filelib/tio2/uftio2/cc_uftio2_brouura.pdf</a> ) .....	4
Slika 2: Shema prevodnika, polprevodnika in izolatorja (prirejeno po Mukhopadhyay R. in Datta S., 2007).....	5
Slika 3: Shematski prikaz poteka reakcij na delcu TiO <sub>2</sub> (prirejeno po Linsebigler in sod., 1995 ter Hashimoto in sod., 2005).....	6
Slika 4: Shema vpliva površine na fotokatalitsko aktivnost (prirejeno po Yoshiya in sod., 2002) .....	7
Slika 5: Različne kristalne strukture TiO <sub>2</sub> (University of Colorado; TiO <sub>2</sub> Group; <a href="http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html">http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html</a> ) .....	8
Slika 6: Potek formacije sola in gela iz raztopine (prirejeno po Sol-gel methods; <a href="http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf">http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf</a> ) .....	10
Slika 7: Nanos tankih plasti na podlago z metodo potapljanja (prirejeno po Schmidt in Mennig, 2000; <a href="http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm">http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm</a> ) .....	12
Slika 8: Nastajanje gela in tanke plasti z metodo potapljanja (prirejeno po Schmidt in Mennig, 2000; <a href="http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm">http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm</a> ) .....	12
Slika 9: Nanos tankih plasti na podlago z metodo vrtenja (prirejeno po Spin coating, 2010; <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> ) ...	13
Slika 10: Prikaz urejene mezoporozne strukture SBA-15; levo – prikaz strukture z vrstičnim elektronskim mikroskopom, desno – grafični prikaz ureditve por (prirejeno po Kleitz F.; <a href="http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html">http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html</a> ) .....	15
Slika 11: Shema mehanizma svetlobno vzbujene hidrofilnosti (prirejeno po Fujishima in sod., 2002) .....	17
Slika 12: Shema uporabe vzbujene hidrofilnosti v praksi (prirejeno po Introduction of Photocatalyst TiO <sub>2</sub> ; <a href="http://www.nanoin.com/eng/products/product.asp?mm=03&amp;sm=01">http://www.nanoin.com/eng/products/product.asp?mm=03&amp;sm=01</a> ) .....	17
Slika 13: Shema reakcije nastanka HTPA iz TPA zaradi fotokatalitske aktivnosti TiO <sub>2</sub> (Štanger in sod., 2010) .....	19
Slika 14: Slika prahov silicijevega dioksida SBA-15 (levo) in KIL-2 (desno).....	21
Slika 15: Slika solov pred in po dodatku silicijevega dioksida: TiO <sub>2</sub> /SBA-15 (a), TiO <sub>2</sub> (b), TiO <sub>2</sub> /KIL-2 (c) .....	22
Slika 16: Naprava za nanos tankih plasti z metodo potapljanja (»Dip-coater«) .....	22
Slika 17: Priprava prahov iz suspenzij TiO <sub>2</sub> (a), TiO <sub>2</sub> /SBA-15 (b), TiO <sub>2</sub> /KIL-2 (c) .....	23
Slika 18: Sliki kotomera (levo) in UV-osvetljevalnika (desno) .....	24
Slika 19: Slika kapljice, ko je na tanko plast vzorca nanešen metil stearat (levo) in slika kapljice, ko se metil stearat s časom obsevanja razgrajuje in se kontaktni kot kapljice zmanjšuje (desno) .....	25
Slika 20: Sol TiO <sub>2</sub> , iz katerega smo pripravljali tanke plasti .....	30
Slika 21: Slike vzorcev, iz katerih je razvidna razlika v prosojnosti tankih plasti .....	31
Slika 22: Primerjava aktivnosti tankih plasti TiO <sub>2</sub> (superhidrofilnost – I. serija).....	32
Slika 23: Primerjava aktivnosti tankih plasti TiO <sub>2</sub> (superhidrofilnost – II. serija).....	35
Slika 24: Graf razgradnje metil stearata za vzorce D1 (TiO <sub>2</sub> /SBA-15), E1 (TiO <sub>2</sub> /KIL-2) ter F2 (TiO <sub>2</sub> ) .....	37
Slika 25: Graf razgradnje metil stearata za vzorce D3 (TiO <sub>2</sub> /SBA-15), E3 (TiO <sub>2</sub> /KIL-2) ter F4 (TiO <sub>2</sub> ) .....	37

Slika 26: Graf razgradnje metil stearata za vzorce D5 (TiO <sub>2</sub> /SBA-15), E5 (TiO <sub>2</sub> /KIL-2) ter F5 (TiO <sub>2</sub> ) .....	38
Slika 27: Graf nastanka HTPA .....	40
Slika 28: Kromatograma fluorescenčnih signalov za vzorce, kjer ni bilo pogojev za razgradnjo TPA .....	42
Slika 29: Kromatogram fluorescenčnega signala za vzorec, ki je bil po nanosu TPA obsevan z UV-svetlobo .....	42
Slika 30: UV-VIS spekter prepustnosti za vzorce ter za samo steklo, ki je služilo kot podlaga za nanos tankih plasti .....	44
Slika 31: Spektri FT-IR analize prahov TiO <sub>2</sub> /SBA-15, TiO <sub>2</sub> /KIL-2 ter TiO <sub>2</sub> .....	45
Slika 32: Rezultati X-žarkovne difrakcijske analize prahov .....	47
Slika 33: SEM slike, ki prikazujejo debeline različnih vzorcev .....	48
Slika 34: SEM slika površine tanke plasti TiO <sub>2</sub> .....	49
Slika 35: SEM slika površine tanke plasti TiO <sub>2</sub> /KIL-2 .....	49
Slika 36: SEM slika površine tanke plasti TiO <sub>2</sub> /SBA-15 .....	49

## SEZNAM OKRAJŠAV

CAM = "Contact Angle Meter" = merilec kontaktnih kotov

CA = "Contact Angle" = kontaktni kot

e<sup>-</sup> = elektron

FT-IR = "Fourier Transform Infra Red" = Fourier Transform infrardeča spektroskopija

h<sup>+</sup> = vrzel

HPLC-FLD = "High Pressure Liquid Chromatography – Fluorescence Detector" =  
Visokotlačna tekočinska kromatografija s fluorescenčnim detektorjem

HTPA = hidrositereftalna kislina

KIL = Kemijski Inštitut Ljubljana - amorfni mezoporozni silicijev oksid

NOM = napredne oksidacijske metode

·OH = hidroksilni radikal

SBA = "Santa Barbara Amorphous mesoporous silica" = Santa Barbara amorfni  
mezoporozni silicijev oksid

SEM = "Scanning Electron Microscopy" = vrstični elektronski mikroskop

TPA = tereftalna kislina

UV-Vis = ultravijolični in vidni del spektra

XRD = "X-ray diffraction" = rentgenska difrakcija



## 1 UVOD

Glavni naravni viri kot so zemlja, voda, zrak, minerali, gozdovi, ostala flora ter prostoživeča favna skupaj zagotavljajo ekosistem, ki človeku omogoča življenje (Bojč, 2000). Ob vse hitreje naraščajoči rasti svetovnega prebivalstva narašča tudi globalno povpraševanje po omejenih virih, kar povečuje pritisk na okolje (Evropska komisija, Resource Efficiency). Zavedanje o omejenosti naravnih virov že več desetletij usmerja razvoj v trajnostno rabo virov, tako z ekonomskega vidika (goriva in surovine), kot glede ključnih virov, ki omogočajo življenje, torej voda, zrak ter zemlja. Na človekovo zdravje, dobro počutje ter kvaliteto življenja na splošno še zlasti vplivajo kvaliteta, morebitna onesnaženost in količine vode in zraka.

Evropska komisija poudarja, da je čista voda bistvena za javno zdravje in ekosisteme. Kvaliteto vode poskuša uveljaviti z Okvirno direktivo o vodah (Direktiva 2008/105/ES), katere glavni cilj je zmanjšanje količin nevarnih kemikalij v evropskih vodah. Od 33 kemikalij, opredeljenih kot prednostne snovi, jih je 13 opredeljenih kot prednostne nevarne snovi zaradi njihove obstojnosti, bioakumulacije in strupenosti. Cilj okvirne direktive o vodah je postopno zmanjševanje emisij, izpustov in uhajanj prednostnih snovi v vodo. Prednostne nevarne snovi morajo biti postopno odpravljene v 20 letih (Evropska komisija, Water note 8).

Ob zavedanju pomena vode in vzpostavitvi potrebne zakonodaje je čiščenje odpadnih vod, vsaj iz točkovnih virov, vedno pogosteje vzpostavljeno ter tudi vedno bolj urejeno. Čiščenje odpadnih vod pomeni uporabo številnih fizikalnih, kemijskih in bioloških postopkov, ki se glede na potrebo, odvisno od vrste in sestave odpadne vode oziroma snovi, ki jih je potrebno iz nje odstraniti, dopolnjujejo (Roš, 2001). V industrijskih in komunalnih odpadnih vodah je zaznati širok spekter organskih spojin. Nekatere od teh spojin, tako sintetične organske kemikalije kot naravno prisotne snovi, so zelo obstojne in jih običajne metode ne zmorejo učinkovito odstraniti, hkrati pa povzročajo resne probleme biološki stopnji čiščenja v čistilnih napravah, ravno zaradi prej omenjene bioakumulacije in strupenosti za mikrobiološke procese (Stasinakis, 2008).

Zaskrbljujoče je tudi stanje na področju kvalitete zraka, saj čist zrak pomembno vpliva na kvaliteto življenja in na stanje okolja. Kakovost zraka se je zmanjšala zlasti na račun človekovih dejavnosti, predvsem zaradi onesnaževal, povezanih z naraščajočo industrijsko in energetske produkcijo, izgorevanjem fosilnih goriv in z izjemnim porastom prometa. Čeprav se poskuša nadzorovati in omejiti izpuste škodljivih snovi v atmosfero, izboljšati kvaliteto goriv in implementirati učinkovito zakonodajo za področje transporta in energije (Evropska komisija, Zrak), pa so izpusti v atmosfero še vedno obsežni in je čiščenje zraka zlasti iz netočkovnih virov izziv.

Za bolj uspešne kot ustaljene metode čiščenja so se za spopadanje z obstojnimi organskimi onesnaževali izkazale napredne oksidacijske metode (Environmental Protection Agency, 1998), ki bodisi onesnaževala povsem mineralizirajo ali jih razgradijo do take mere, da jih biološko čiščenje uspešno odstrani (Stasinakis, 2008). V tem okviru Munter (2001) podaja različne metode, ki omogočajo nastanek OH radikalov, ki jih lahko delimo na ne-fotokemične in fotokemične.

V okviru fotokemičnih metod obstaja veliko zanimanje za fotokatalizo s polprevodniki, torej s trdnimi snovmi, ki spadajo glede na električno prevodnost med prevodnike in

izolatorje (Environmental Protection Agency, 1998). Uporaba polprevodnikov, obsevanih z UV-svetlobo, se je izkazala za uspešno pri razgradnji oziroma odstranjevanju vrste spojin iz vodnih raztopin, v več primerih je prišlo celo do popolne mineralizacije organskih spojin (Hoffmann in sod., 1995). Zaradi visoke fotoaktivnosti, obstojnosti in drugih dobrih značilnosti ima  $\text{TiO}_2$  znatne prednosti pred ostalimi podobnimi materiali (Fox in Dulay, 1993, Hoffmann in sod., 1995, Kanna in Wongnawa, 2008).

Da bi še izboljšali fotokatalitsko aktivnost  $\text{TiO}_2$ , so različni avtorji poskušali zajeti  $\text{TiO}_2$  na različne nosilne strukture (Dai in sod., 1999). Ding in sod. (2005) so povzeli, da se z vezavo  $\text{TiO}_2$  na nosilno strukturo termično stabilnega poroznega  $\text{SiO}_2$ , ki poseduje dobro mehansko čvrstost (Gao in Wachs, 1999), poveča površina titanovega dioksida in posledično izboljša fotokatalitska aktivnost polprevodnika.

## 1.1 Namen naloge

Namen diplomske naloge je bila primerjava fotokatalitske aktivnosti običajno nanostrukturiranih tankih plasti  $\text{TiO}_2$  s tankimi plastmi  $\text{TiO}_2$ , ki so kombinirane z mezoporozno strukturo silicijevega dioksida.

Naloga je bila preveriti, ali tanke plasti titanovega dioksida, ki je vezan na silicijev dioksid, res predstavljajo prednost pri hitrosti fotorazgradnje onesnaževal. V ta namen smo pripravili tanke plasti obeh vrst, pri čemer smo za pripravo tankih plasti  $\text{TiO}_2$  z nosilno mezostrukturo uporabili silicijev dioksid vrste SBA-15 (urejena nosilna struktura  $\text{SiO}_2$ ) ter KIL-2 (neurejena nosilna struktura  $\text{SiO}_2$ ). Aktivnost tako pripravljenih vzorcev pa smo določali z različnimi preskusi (preskus superhidrofilnosti, preskus z metil stearatom, preskus s tereftalno kislino), kar nam je omogočilo primerjavo med različnimi tipi tankih plasti.



## 2 TEORETIČNE OSNOVE

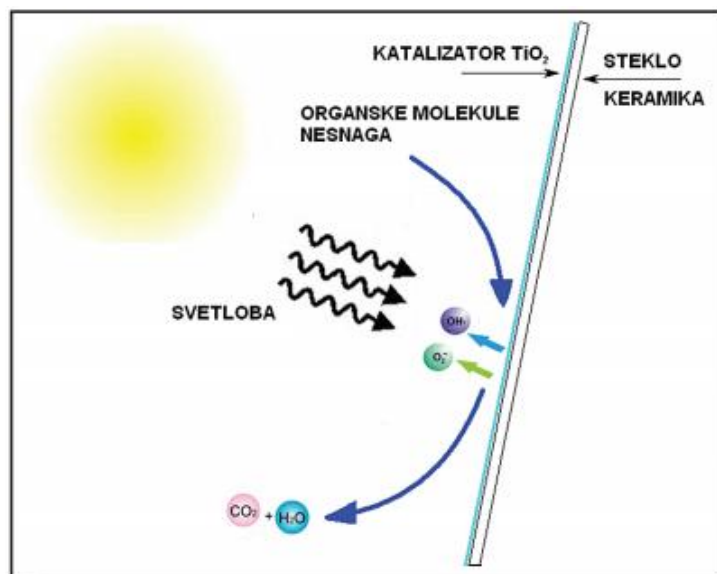
Prah titanovega dioksida ne absorbira svetlobe v vidnem delu spektra, kar se odraža v beli barvi prahu, zato se TiO<sub>2</sub> kot bel pigment uporablja že iz antičnih časov. Četudi je poznan kot kemijsko stabilna spojina, se je pokazalo, da je povsem stabilen le v temi, ob prisotnosti svetlobe so se, npr. na barvi tkanin, ki so vsebovale TiO<sub>2</sub>, pojavile nepravilnosti, saj se zaradi UV spektra svetlobe sprožijo določene kemijske reakcije. Fotokatalitska lastnost titanovega dioksida je bila predmet proučevanja že od začetka 20. stoletja (Hashimoto in sod., 2005).

Začetki večjega zanimanja in preučevanja TiO<sub>2</sub> segajo v osemdeseta leta 20. stoletja, ko sta raziskovalca Fujishima in Honda (1972) objavila rezultate, pridobljene s preskusom, kjer sta v elektrodnem sistemu, potopljenem v vodno raztopino elektrolita, uporabila elektrodo iz titanovega dioksida ter nasprotno platinasto elektrodo, pri čemer sta titanovo elektrodo obsevala z UV-svetlobo. Svetloba je v elektrodi iz TiO<sub>2</sub> spodbudila mehanizem, ki je imel za posledico cepitev vode (Fujishima in sod., 2002). S tem sta potrdila fotokatalitske lastnosti materiala, ki je bil v naslednjih desetletjih predmet intenzivnega proučevanja, najprej v kontekstu razvoja novih energetskih virov (obnovljivi viri ter shranjevanje energije), v devetdesetih letih pa so se začele intenzivne raziskave uporabe TiO<sub>2</sub> na področju čiščenja in razstrupljanja okolja, saj se je titanov dioksid izkazal kot uspešen pri razgradnji organskih spojin tako v onesnaženih vodah kot v zraku (Linsebigler in sod., 1995).

Raziskovanje na področju aktivnosti in aplikacije titanovega dioksida je bilo v zadnjih 30 letih zelo intenzivno in zanimanje za to področje ne zamira, temveč se iščejo nove poti za izboljšavo delovanja kot tudi nova področja, na katerih bi bila uporaba titanovega dioksida, ne samo kot sredstva za zmanjševanje onesnaževanja, smiselna in predvsem učinkovita. Obseg možnih aplikacij titanovega dioksida je zelo širok, nekateri primeri uporabe glede na lastnosti TiO<sub>2</sub> so predstavljeni v Tabeli 1.

**Tabela 1:** Nekateri primeri uporabe titanovega dioksida v praksi (prirejeno po Fujishima in sod., 2002)

Lastnost	Uporaba
<i>Samočistilna sposobnost</i>	Steklo (okna), zunanje ploščice (Slika 1), kuhinjski in kopalniški elementi, notranja oprema, plastične in aluminijaste površine, gradbeni material, zavese, žaluzije Premazi na fluorescenčnih svetilkah ter svetilkah v tunelih, premazi na stenah v tunelih, prometni znaki
<i>Čiščenje zraka</i>	Sobni čistilci zraka, čistilci zraka v tovarnah
<i>Čiščenje vode</i>	Rezervoarji za vodo, čiščenje rečne vode, podtalnice, jezerske vode
<i>Protitumorsko delovanje</i>	Endoskopskim instrumentom podobne naprave
<i>Sterilizacijska sposobnost</i>	Ploščice na tleh in stenah operacijskih sob, silikonski nastavki za katetre, posteljnina, oblačila in uniforme



**Slika 1:** Shema primera delovanja TiO<sub>2</sub>, nanesenega na površino kot tanka plast (Cinkarna Celje, 2011; [http://www.cinkarna.si/filelib/tio2/uftio2/cc\\_uftio2\\_brouura.pdf](http://www.cinkarna.si/filelib/tio2/uftio2/cc_uftio2_brouura.pdf))

## 2.1 TiO<sub>2</sub> kot katalizator

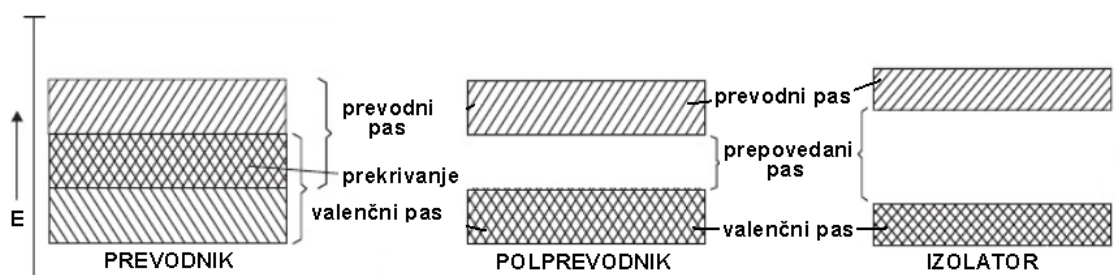
### 2.1.1 Napredne oksidacijske metode, heterogena fotokataliza in polprevodniki

Napredne oksidacijske metode (NOM) so skupina tehnologij, ki so bile razvite z namenom, da bi se zadovoljila potreba po optimizaciji razgradnje v okolju prisotnih onesnaževal v okviru stroškovne učinkovitosti postopkov (Environmental Protection Agency, 1998). V primerjavi s konvencionalnimi metodami, ki bodisi onesnaževala samo pretvarjajo iz ene oblike v drugo ali onesnaževal sploh ne uspejo razgraditi ali omejiti njihove prisotnosti v okolju (čistilne naprave in obstojna organska onesnaževala v vodi), določene NOM omogočajo popolno mineralizacijo organskih snovi do CO<sub>2</sub> in vode. Glede na način delovanja lahko NOM okvirno razdelimo na dve skupini, in sicer na skupino, kjer se uporablja oksidacija s kisikom ter na skupino, kjer se uporabljajo ali visoko energetski oksidanti, kot sta npr. vodikov peroksid in ozon ali fotoni, ki so sposobni generirati visoko reaktivne intermediate – <sup>•</sup>OH radikale (Munter, 2001). Ozonacija pri povišanem pH (> 8.5), uporaba ozona v kombinaciji z vodikovim peroksidom (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ali katalizatorjem (O<sub>3</sub>/CAT), Fentonova oksidacija (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), uporaba UV-sevanja skupaj z ozonom in/ali vodikovim peroksidom so nekatere metode, s katerimi je mogoče generirati <sup>•</sup>OH radikale (Munter, 2001). Četudi je hidroksil radikal zelo reaktiven in učinkovit reagent, pa pridobivanje le-tega z uporabo določenih metod spremljajo visoki stroški gradnje in vzdrževanja sistema (Roš, 2001) ter visoka poraba energije (Munter, 2001).

Med NOM pa se uvršča tudi t.i. heterogena kataliza, ki temelji na fotokatalitskih lastnostih polprevodniških materialov, ki absorbirajo svetlobo v ultravijoličnem (UV) delu spektra, kar pomeni, da se namesto porabe električne energije za razgradnjo onesnaževal v okolju lahko uporablja sončna svetloba. Začetno dejanje procesa heterogene fotokatalize je generiranje parov elektron - vrzel s pomočjo svetlobe, pri čemer je za proces značilno, da je prenos naboja do adsorbiranih snovi na površini

polprevodniškega materiala kontinuiran ter da ostane polprevodnik pri tem procesu nepoškodovan. (Fox in Dulay, 1993, Linsebigler in sod.,1995). Podrobneje je proces opisan v nadaljevanju.

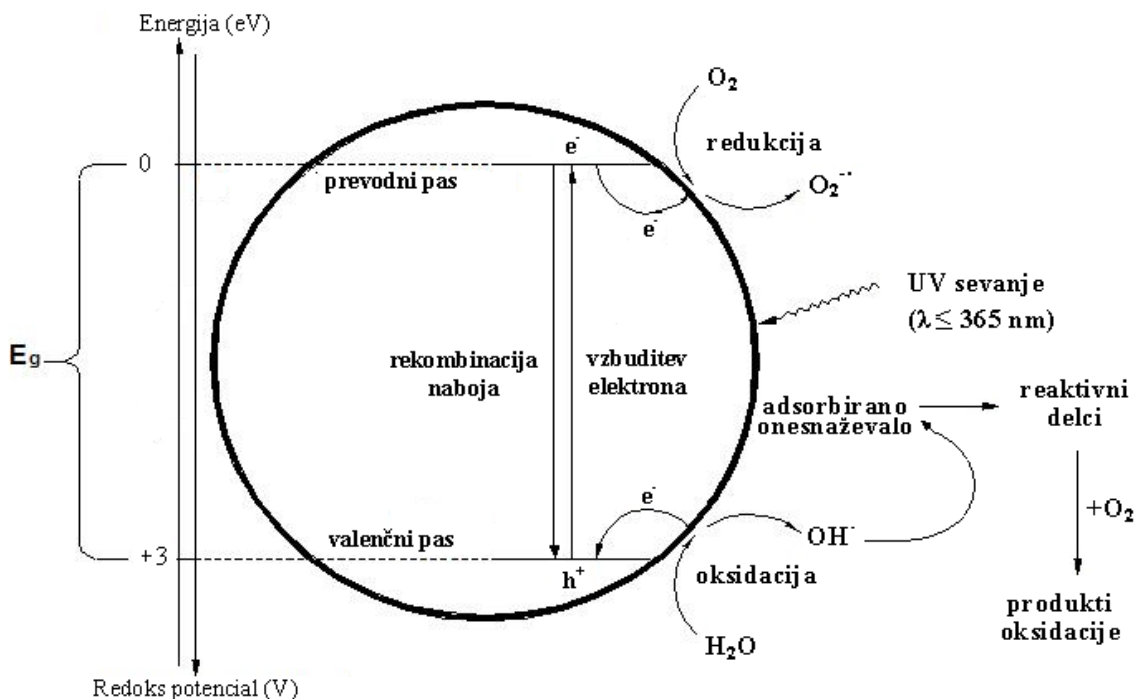
Polprevodniki so snovi, ki dopuščajo veliko manjšo prevodnost električnega toka kot kovine; opredeljeni so kot anorganski kristali, katerih elektroni, vzbujeni s toploto ali elektromagnetnim sevanjem, potujejo iz valenčnega proti prevodnem pasu – obstoj katerih razlaga teorija pasov. Teorija pasov je razširjena teorija molekulskih orbital, ki omogoča razumevanje dinamike v primeru večjega števila atomov. Kristal je torej sestavljen iz valenčnega pasu, ki je pri temperaturi 0 K povsem napolnjen s stisnjenimi elektronskimi stanji ter iz prevodnega pasu (višja energijska stanja), v katerem elektronov ni. Pri polprevodnikih sta ta dva pasova ločena s t.i. prepovedanim pasom. Prepovedani pas je energijska vrzel, torej so prehodi elektronov preko prepovedanega pasu pogojeni z dovajanjem energije in glede na energijo, ki jo je potrebno dovesti, da elektron neke snovi preide iz valenčnega v prevodni pas, lahko snovi delimo na prevodnike, polprevodnike in izolatorje (Slika 2). Pri kovinah (prevodnikih) se valenčni in prevodni pas prekrivata, torej bo elektron prosto prehajal iz valenčnega v prevodni pas. Polprevodniki potrebujejo določeno energijo (reda eV), enako ali večjo od energijske špranje, da elektron opravi pot preko prepovedanega pasu. Pri izolatorjih pa so valenčni elektroni zelo močno vezani na matične atome, zato potrebujejo zelo veliko energije, da se preseže privlak jedra; prepovedani pas je torej velik. Kolikšna pa je energijska špranja, je odvisno od snovi (Mukhopadhyay R. in Datta S., 2007).



**Slika 2:** Shema prevodnika, polprevodnika in izolatorja (prirejeno po Mukhopadhyay R. in Datta S., 2007)

Če je polprevodnik izpostavljen sončni svetlobi, katere valovna dolžina ustreza energiji, ki je pri določeni snovi potrebna, da se elektron v valenčnem pasu vzbudi in preide v prevodni pas, so vzpostavljeni pogoji, da pride do fotokatalitične reakcije med polprevodnikom ter na njegovo površino adsorbiranimi polutanti.

Na Sliki 3 je predstavljen shematski prikaz poteka reakcij na kateremkoli polprevodniškem delcu, če zanemarimo potrebno valovno dolžino vpadne svetlobe ter energijo prepovedanega pasu ( $E_g$ ), ki je na sliki značilen za  $\text{TiO}_2$ , o katerem govori naslednje podpoglavje. Fotoni z enako ali višjo energijo, kot je energija prepovedanega pasu, vzbudijo elektrone v valenčnem pasu delca, ki potujejo preko prepovedanega pasu v prevodni pas, kar pomeni, da nastane v polprevodniškem delcu par elektron ( $e^-$ ) – vrzel ( $h^+$ ). Elektroni in vrzeli migrirajo proti površini, kjer reagirajo z adsorbirano nečistočo. Na površini polprevodniškega delca prihaja do reakcij oksidacije in redukcije. Polprevodnik je donor elektronov (dober reducent) in reducira akceptorja elektronov (v aerobnih raztopinah je to navadno kisik), vrzel (močan oksidant), ki ravno tako potuje na površino, pa se veže z elektronom, katerega donor je na površini adsorbirana snov, praznina tako oksidira onesnaževalo (Linsebigler in sod.,1995).



**Slika 3:** Shematski prikaz poteka reakcij na delcu  $\text{TiO}_2$  (prirejeno po Linsebigler in sod., 1995 ter Hashimoto in sod., 2005)

Svetlobno vzbujeni pari elektron ( $e^-$ ) – vrzel ( $h^+$ ) in prenos naboja do na površini adsorbiranih snovi pa so v konstantni tekmi z rekombinacijo para  $e^- - h^+$ . Rekombinacija je pomembna, kajti če ta proces prevladuje nad prenosom naboja na površino, lahko drastično zmanjša učinkovitost fotokatalizatorja. Rekombinacija lahko poteka v samem delcu ali na površini, pri čemer se sprošča toplota (Enačba (8) – podpoglavje 2.1.4). Idealno bi bilo, da bi bil kvantni izkoristek, preko katerega se meri učinkovitost fotokatalitskega procesa, in je definiran kot število dogodkov, ki se zgodijo na en absorbiran foton, enak 1. To bi pomenilo, da se ves naboj prenese na površino delca, kjer lahko reagira z adsorbirano snovjo. Dejansko pa tega stanja zaradi rekombinacije naboja ni moč doseči, se pa poskuša najti poti, da bi se vpliv tega pojava zmanjšal (Linsebigler in sod., 1995).

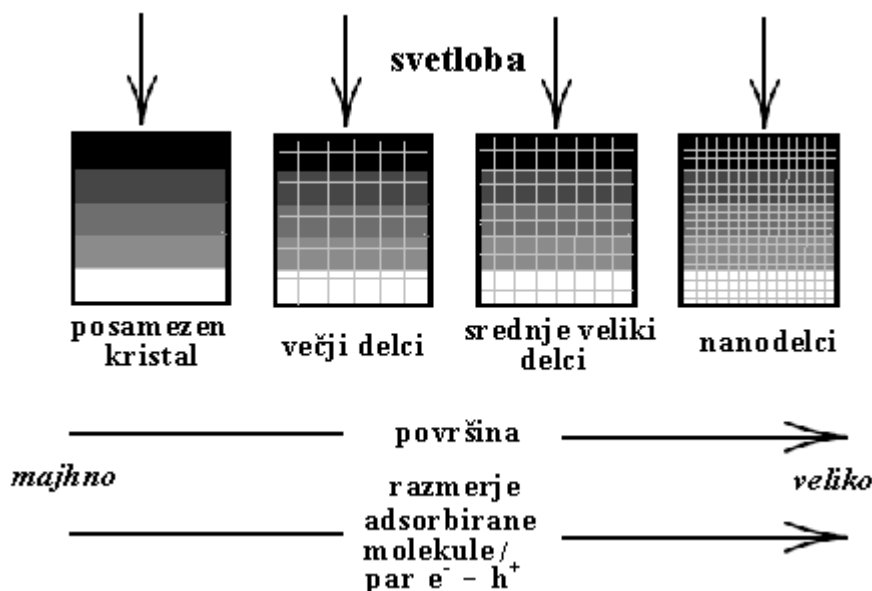
Odločitev, ali je določen polprevodnik dober fotokatalizator, se določa glede na številne dejavnike, kot so stabilnost polprevodnika, ko je ta izpostavljen obsevanju, učinkovitost fotokatalitskega procesa, kakšni so produkti razgradnje polutantov ter odzivnost na določeno valovno dolžino (Linsebigler in sod., 1995). V fotokatalitski vlogi je bilo preizkušenih več polprevodnikov kot na primer  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  (Hoffmann in sod., 1995), vendar se je v več pogledih vedno znova  $\text{TiO}_2$  izkazal kot najboljši fotokatalizator.  $\text{TiO}_2$  je kemijsko zelo stabilen, fotogenerirane vrzeli predstavljajo močan oksidant in cenovno je relativno ugoden (Fujishima in sod., 2002).

### 2.1.2 Pomen površine in rekombinacije elektron – vrzel na fotokatalitsko aktivnost

Fotokatalitsko aktivnost polprevodniških materialov kontrolirajo trije osnovni parametri: zmožnost absorpcije svetlobe, hitrost redoks reakcij s pomočjo svetlobno vzbujenih parov elektron – vrzel ter verjetnost oziroma hitrost rekombinacije. Pri absorpciji

svetlobe večje modifikacije za izboljšanje učinkovitosti niso na voljo, pri optimiziranju drugih dveh parametrov pa je mogoče fotoakatalitsko aktivnost izboljšati (Yoshiya in sod., 2002).

Vpadne fotone svetlobe lahko absorbira le del volumna fotokatalitskega materiala oziroma delcev, preostali fotokatalizator zato v reakciji praktično ne sodeluje. Ob predpostavki konstantne gostote in popolne adsorpcije fotonov je število elektronov in vrzeli neodvisno od velikosti delcev, torej površine, fotoni bodo vedno vzbudili enako količino parov  $e^- - h^+$ . Da bi torej čimbolj izkoristili obstoječe pare  $e^- - h^+$ , torej omogočili redoks reakcije na površini, je potrebno onesnaževala pripeljati čim bližje parov  $e^- - h^+$ , kar pa lahko storimo s povečanjem specifične površine fotokatalizatorja. Pri posameznem kristalu je mogoča adsorpcija snovi samo na obodu volumna, torej v reakciji nastopa le malo svetlobno vzbujenih  $e^-$  in  $h^+$ . Ko imamo namesto kristala večje delce oziroma, ko se delci manjšajo, se možna površina za adsorpcijo molekul večja, tako se poveča tudi število reakcij med elektroni in vrzeli z adsorbiranimi substrati – učinkovitost fotokatalizatorja je večja (Slika 4) (Yoshiya in sod., 2002).



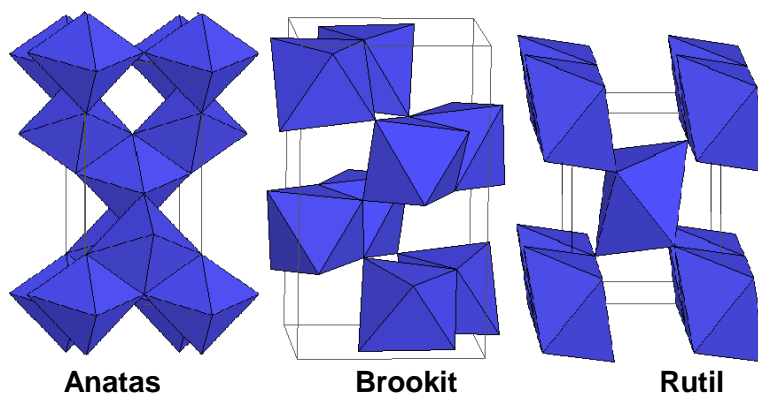
**Slika 4:** Shema vpliva površine na fotokatalitsko aktivnost (prirejeno po Yoshiya in sod., 2002)

Površina lahko torej deluje v prid fotokatalitski aktivnosti, vendar pa ima z vidika rekombinacije tudi slabo stran. Visoka kristaliničnost zmanjša vpliv oziroma hitrost rekombinacije (Kanna in Wongnawa, 2008). Navadno prihaja do rekombinacij svetlobno vzbujenih parov  $e^- - h^+$ , če ne reagirajo z na površini adsorbiranimi snovmi in, za razliko od hitrosti ter učinkovitosti reakcij fotokatalitske oksidacije, je hitrost rekombinacije zelo težavno določiti direktno. Kljub temu se domneva, da prihaja do rekombinacij parov zlasti na mestih napak v kristalu fotokatalitskega delca. Na površina kristala se zveznost kristala konča, kar pomeni, da je tudi površina neke vrste napaka. Večja kot je torej površina, hitrejša je rekombinacija (Yoshiya in sod., 2002). Hitrost in vpliv rekombinacije je mogoče zmanjšati z modifikacijo površine polprevodnika z dodatkom kovin ali souporabo različnih polprevodnikov (Linsebigler in sod., 1995), pa tudi z doseganjem visoke kristaliničnosti polprevodnikov. Ob doseganju visoke kristaliničnosti pa se zmanjšuje površina, tako sta ta dva pomembna faktorja do določene mere medsebojno izključujoča (Kanna in Wongnawa, 2008).

Ocena celokupne fotokatalitske aktivnosti je tako odvisna od narave posameznega polprevodnika in je povezava med površino in rekombinacijo sledeča: ko prevladujejo redoks reakcije na površini nad rekombinacijo, je boljši fotokatalizator z večjo površino, ko pa rekombinacija prevladuje nad površinskimi reakcijami, je boljše uporabiti fotokatalizator z manjšo površino (Yoshiya in sod., 2002).

### 2.1.3. Kristalna struktura $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  obstaja v treh različnih kristalnih strukturah: anatas, rutil ter brookit (Slika 5), pri čemer se v fotokataliznih procesih uporabljata le prva dva, pripomniti je potrebno še, da anatas izkazuje nekoliko višjo fotokatalitsko aktivnost od rutila (Linsebigler in sod., 1995), razlog za to je v nekoliko drugačni energiji prepovedanega pasu obeh kristalov (za anatas  $E_g = 3.2$  eV, za rutil pa  $E_g = 3.0$  eV in zato višji redukcijski potencial fotogeneriranih  $e^-$  pri anatasu) (Hashimoto in sod., 2005). Rutil je pogosteje uporabljen kot bel pigment; brookit s triklinskim kristalnim sistemom pa se pojavlja redkeje (Novotna in sod. 2010), pri čemer se glavni razlog za to navaja zahtevnost sinteze čistega brookita, saj navadno nastane v kombinaciji z ostalima dvema kristalnima strukturama (Addamo in sod., 2006). Osnovni gradnik kristalov je  $\text{Ti}^{4+}$ , obkrožen s šestimi  $\text{O}^{2-}$  ioni v oktaedrični obliki, ki pri rutilu izkazuje rahlo nepravilnost v simetriji, medtem ko je oktaedrična oblika anatasa zelo deformirana. Pri visokih temperaturah se anatasna kristalna struktura pretvori v rutilno, saj je anatasna faza termodinamsko manj stabilna (Linsebigler in sod., 1995).



**Slika 5:** Različne kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  (University of Colorado;  $\text{TiO}_2$  Group; <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>)

### 2.1.4 Fotokatalitske reakcije na delcu $\text{TiO}_2$

Energijska vrzel titanovega dioksida znaša med 3.2 eV in 3.0 eV. Energija vidne svetlobe zato ne zadošča za vzbuditev elektrona, pač pa je za vzbuditev elektrona potrebna višja energija, torej energija, ki ustreza UV-spektru sončne svetlobe, ki pa predstavlja manj kot 10 odstotkov sončne svetlobe (Linsebigler in sod., 1995). Enačbe 1-12 (Li Puma in sod., 2008) predstavljajo reakcije, ki potekajo pri  $\text{TiO}_2$  fotokatalizi. Organska snov se razgrajuje s pomočjo hidroksilnih radikalov, ki jih generirajo vrzeli. Vzdrževanje fotokatalitske oksidacije pa zahteva, da se obenem porabijo tudi fotoinducirani elektroni, pri čemer fotokatalizator ostane nedeformiran.

Svetlobno vzbujena tvorba prostih elektronov in vrzeli (CB – prevodni pas (conduction band); VB – valenčni pas (valence band)):



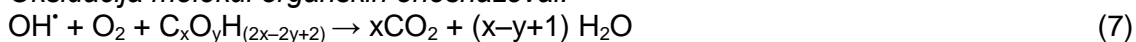
Odstranitev elektrona iz prevodnega pasu:



Reakcije vrzeli:



Oksidacija molekul organskih onesnaževal:



Neproduktivne radikalske reakcije:



### 2.1.5 Prahovi, tanke plasti

Aplikacija titanovega dioksida navadno poteka v obliki prahov ali tankih plasti. Čeprav so prahovi zelo aktivni, saj je npr. v suspenziji onesnažene vode omogočen lažji in učinkovitejši dostop onesnaževal do površine fotokatalizatorja, je njihova odstranitev oziroma zamenjava v suspenziji zelo zahtevna in potratna. Ker je gostota svetlobne energije nizka, poleg tega pa lahko  $\text{TiO}_2$  izkorišča le manjši del sončne svetlobe (UV-spekter), so prahovi neprimerni za čiščenje večjih količin vode ali zraka. Manjša količina UV-svetlobe pa bi zadoščala za razgradnjo onesnaževal, ki bi bila adsorbirana na površino – torej dvodimenzionalni sistem, namesto tridimenzionalnega, kot sta voda ali zrak. To spoznanje je vodilo v aplikacijo  $\text{TiO}_2$  v obliki filma. Nanos je mogoč na različne podlage, kot so steklo, keramika, kovina (Hashimoto in sod., 2005).

### 2.1.6 Sol-gel metoda

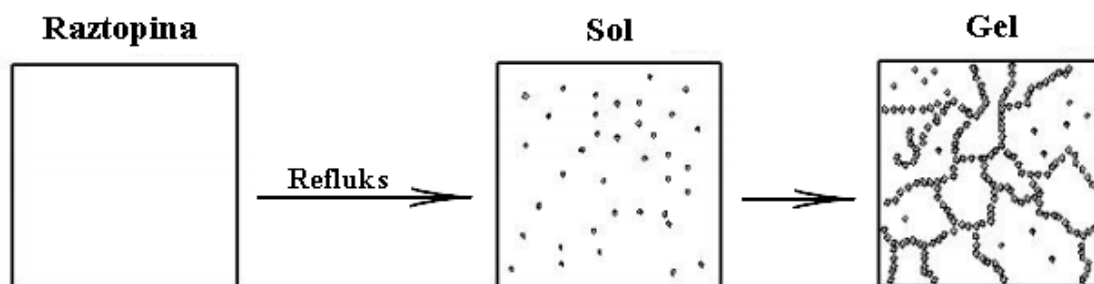
Znano je, da različne sintezne metode zelo vplivajo na strukturo, kristaliničnost, vsebnost nečistoč ter posledično na površinske značilnosti in aktivnost materialov; priprava  $\text{TiO}_2$  je torej zelo odvisna od tehnik priprave, zlasti pri nadzorovanju dveh glavnih omejujočih dejavnikov – kristaliničnosti ter specifične površine. Zelo primerna bi bila torej enostavna sintezna metoda, ki bi omogočala nadzor nad temi dejavniki, hkrati

pa omogočila sintezo nanokristaliničnih delcev brez kalcinacije; to bi zagotovilo nižje stroške zaradi manjše porabe energije in skrajšalo čas med sintezo ter aplikacijo fotokatalizatorja (Kanna in Wongnawa, 2008).

Titanov dioksid se za industrijske namene navadno pridobiva z oksidacijo  $\text{TiCl}_4$  iz parne faze ali po t.i. sulfatni metodi. Slabe strani teh metod so predvsem problemi s čistostjo končnega produkta ter obvladovanje oblike in velikosti delcev ter njihove razporeditve. Na laboratorijski ravni pa se  $\text{TiO}_2$  navadno pripravlja iz raztopine titanovih soli ali titanovih alkoksidov z metodami priprave kot so hidroliza, sinteza s plamenom, precipitacija ter sol gel metoda. Zlasti slednja se je izkazala za učinkovito pri pripravi oksidnih materialov (Kanna in Wongnawa, 2008), tako tankih plasti kot prahov.

Sol-gel metoda omogoča sintezo nanodelcev, torej delcev velikosti od 1 do 100 nm, pri čemer največjo aktivnost pripisujejo delcem z velikostjo manjšo od 10 nm (Yasumori in sod., 1994, Zhang in sod., 1998).

Sol je stabilna suspenzija koloidnih trdnih delcev ali polimerov v tekočem topilu; iz sola pa se s polimerizacijo in odhlapevanjem topila razvije porozna, tridimenzionalna nepretrgana mreža, ki jo lahko obkroža tekoča faza - gel (Slika 6).



**Slika 6:** Potek formacije sola in gela iz raztopine (prirejeno po Sol-gel methods; [http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol\\_gel.pdf](http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf))

Osnova sol-gel metode sta dve reakciji – hidroliza in kondenzacija. Začetna reakcija hidrolize je navadno zelo burna reakcija prekursorja ob prisotnosti kisline (peptizator), ki vodi v formacijo stabilnih osnovnih enot  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_6$  oktaedri), sledi pa reakcija kondenzacije, ki vodi v rast mrežnega sistema. Osnovne enote se povezujejo v oligomere in glede na povezavo osnovnih enot se, v odvisnosti od temperature, oblikuje bodisi anatasna ali rutilna faza (Kanna in Wongnawa, 2008). Nanos  $\text{TiO}_2$  na različne materiale v obliki tankih plasti poteka iz sola, kjer z odhlapevanjem topila in sledeče polimerizacije, navadno ob visokotemperaturni obdelavi, preide  $\text{TiO}_2$  v fazo gela (Slika 6, Slika 8), kserogela in končno v kristalizirano obliko.

Za sintezo  $\text{TiO}_2$  po sol gel metodi se uporabljajo različni prekursorji, kot je npr. titanov tetraizopropoksid (TTIP), titanov tetrabutoksid (TTB), titanov sulfat ter titanov tetraklorid. Slednji je kot prekursor zelo primeren, saj ne doprinese večjih nečistoč v končni produkt (kot je npr. ogljik), klorid, ki ga prispeva, pa je sorazmerno enostavno mogoče odstraniti z izpiranjem precipitata.

Toplotna obdelava finih delcev  $\text{TiO}_2$  je učinkovit proces za spremembo značilnosti, npr. kristalinične faze  $\text{TiO}_2$ , same površine ter števila skupin Ti-OH na površini (Yasumori in sod., 1994). Za doseganje visoko katalitsko aktivnega  $\text{TiO}_2$ , sintetiziranega po sol-gel metodi, je navadno potrebna visokotemperaturna obdelava titanovega dioksida (kalcinacija). Kalcinacija omogoča rast kristalov in pretvorbo iz amorfne v visoko



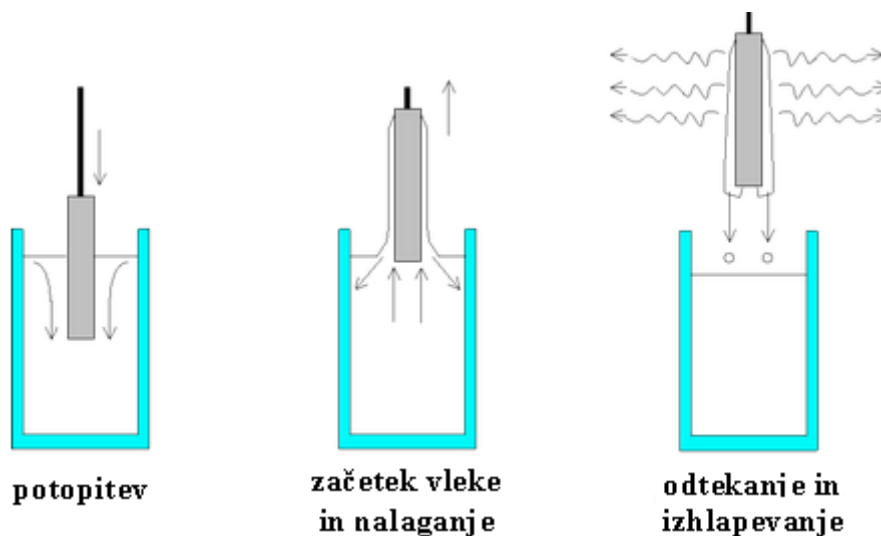
kristalinično obliko. Optimalna temperatura kalcinacije za TiO<sub>2</sub> plasti se povezuje s spremembo amorfnih struktur v anatas (pribl. 500°C) ter iz anatasa v rutil (okrog 800°C) (Zita in sod., 2010). Za doseganje visokih temperatur pa je potrebno več energije, kar naredi metode stroškovno neučinkovite. Iz tega izhaja potreba po razvoju nizko temperaturne metode (T<100°C). Tasbihi s sodelavci (2009) povzema, da je glavni problem nizko temperaturne priprave TiO<sub>2</sub> ravno v nizki kristaliničnosti in posledično slabi fotokatalitski aktivnosti tako narejenih vzorcev. Rast kristaliničnosti pa so dosegli z dodatkom kisline in uporabo refluxa pri temperaturi 80°C (Tasbihi in sod., 2009). Kislina ima funkcijo vzdrževanja stabilnega koloida, torej pretrga in onemogoči agregacijo nanodelcev; to nalogo bolje opravljajo močne kisline (Liu in sod., 2008). Refluktiranje pa prispeva k povečanju kristalizacije sola.

### 2.1.7 Metode nanašanja TiO<sub>2</sub> tankih plasti

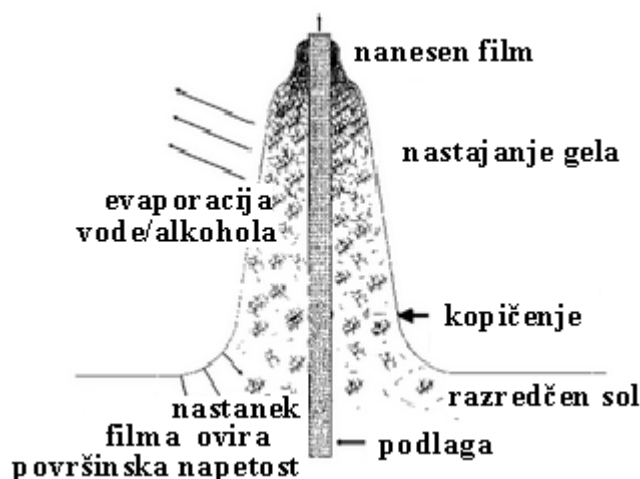
TiO<sub>2</sub> tanke plasti se pripravljajo s cenovno potratnim metodami, kot so pulzna laserska depozicija, evaporacija v prisotnosti reaktivnega plina in kemijsko parno nanašanje. Nizko cenovne metode priprave TiO<sub>2</sub>, kot je sol-gel proces, se navadno zaključijo z aplikacijo tako pripravljenega TiO<sub>2</sub> na površino z metodo potapljanja (dip coating) ali metodo vrtenja (spin-coating) (Addamo in sod., 2008).

#### Metoda potapljanja (dip-coating):

Metoda potapljanja je enostaven proces za nanos tankih plasti iz raztopine na različno oblikovane podlage (plošče, cilindre, nepravilno oblikovane podlage), kar je tudi glavna značilnost te metode (Yimsiri in Mackley, 2006). Podlago, na katero želimo nanesti tanko plast, se potopi v raztopino, čemur sledi vleka nazaj iz raztopine ob natančno določeni hitrosti vleke, ob nadzorovani temperaturi in okoljskih pogojih. Preden se formira trdna tanka plast, pride še do odtekanja raztopine s podlage ter evaporacija topila (Slika 7). Na debelino plasti filma vplivata predvsem viskoznost raztopine ter hitrost vlečenja tankih plasti iz raztopine. Ko se pripravljajo plasti iz solov, je atmosfera v prostoru tista, ki nadzoruje odhlapevanje in naknadno destabilizacijo sola zaradi odhlapevanja topila, kar vodi v proces formacije faze gela ter oblikovanja transparentnega filma, ki je posledica zelo majhnih delcev v solu (nanometerski red velikosti) (Slika 8). S prilagajanjem viskoznosti se lahko doseže debelino filma od 20 nm pa do 50 µm, ob ohranjanju visoke optične kakovosti (Schmidt in Mennig, 2000).



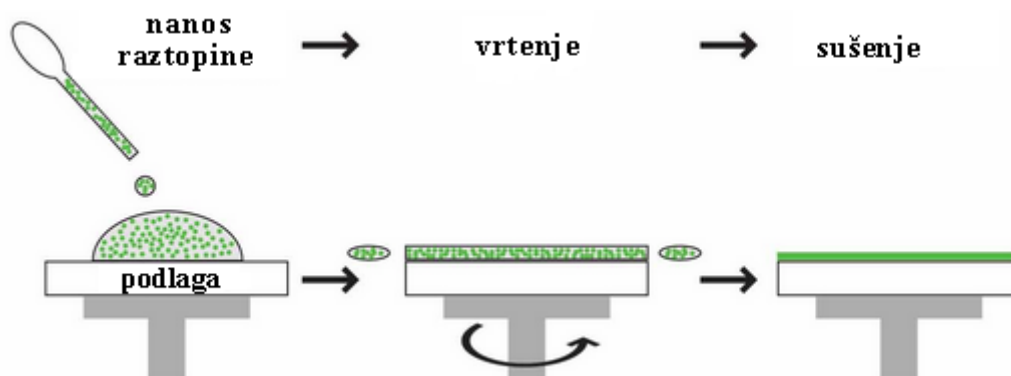
**Slika 7:** Nanos tankih plasti na podlago z metodo potapljanja (prirejeno po Schmidt in Mennig, 2000; <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>)



**Slika 8:** Nastajanje gela in tanke plasti z metodo potapljanja (prirejeno po Schmidt in Mennig, 2000; <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>)

Metoda vrtenja (spin coating):

Raztopina je v presežku nanesena na podlago in se zaradi centrifugalnih sil nato razširja po površini (Slika 9), pri čemer se višek raztopine lahko razliva čez rob. S tem, ko se s časom in vrtenjem tanjša plast, prihaja tudi do odhlapevanja topila, kar prispeva k večji viskoznosti. Končna debelina filma je odvisna od kotne hitrosti, viskoznosti ter hitrosti odhlapevanja topila. Prednost te metode je, da je mogoče tudi na podlage z neravno površino nanesti film s homogeno debelino (Schmidt in Mennig, 2000).



**Slika 9:** Nanos tankih plasti na podlago z metodo vrtenja (prirejeno po Spin coating, 2010; [http://materials.web.psi.ch/Research/Thin\\_Films/Methods/Spin.htm](http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm))

## 2.2 Nosilni silicijev dioksid

Titanov dioksid je najboljši izmed polprevodniških materialov, uporabljenih za fotokatalizo, vendar ima določene pomanjkljivosti. Tako so na različne načine, in za različne namene, poskušali izboljšati njegovo delovanje. Ker ima  $\text{TiO}_2$  še določen neizrabljen potencial, kot je npr. neaktivnost pod vidno svetlobo, optimizacija (zmanjšanje) hitrosti rekombinacije, optimizacija privzema iz vodnih sistemov, predvsem pa optimizacija površine, potrebne za fotokatalizo, so različni avtorji poskušali  $\text{TiO}_2$  vezati na različne substrate, kot so aktivni ogljik, aluminij, silicij, silika gel, zeoliti, glina, steklena vlakna, elektrode (Dai in sod., 1999, Vohra in Tanaka, 2003). Za nosilni material je zaželeno, da je kemijsko inerten, ima visoko specifično površino in je transparenten za UV-sevanje.  $\text{SiO}_2$  ustreza tem lastnostim, zato je večina raziskav usmerjena v silikatne materiale (Lopez-Munoz in sod., 2005).

Pozornost je predvsem pritegnila interakcija titana in silicija, kombinacija materialov, ki je bila uporabljena za razgradnjo številnih onesnaževal v fotokatalitskih reakcijah. Takšna kombinacija je primerna za fotokatalitske sisteme, ker dodatek  $\text{SiO}_2$  omogoča visoko toplotno stabilnost in dobro mehansko trdnost materiala (Gao in Wachs, 1999). V zadnjem desetletju se namenja več pozornosti sistemu titan/silicij, torej uporabi silicija kot dodatka k  $\text{TiO}_2$  za izdelavo tankih plasti s samočistilnimi oziroma hidrofilnimi lastnostmi (Llano in sod., 2010).  $\text{SiO}_2$  ne izkazuje fotokatalitske aktivnosti, zato gre pozitiven učinek iskati v adsorpciji snovi na  $\text{SiO}_2$ , kar posledično omogoči večjo količino onesnaževal v bližini  $\text{TiO}_2$  (Ding in sod., 2005). Ding s sodelavci (2005) povzema še, da ko gre za adsorpcijo, uporaba  $\text{SiO}_2$  nima vpliva na kristalinično strukturo in površinsko vezane skupine  $\text{TiO}_2$ , poveča pa specifično površino  $\text{TiO}_2$  – kar pa ugodno vpliva tudi na povečanje fotokatalitske aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . Ko pa  $\text{SiO}_2$  faza ne adsorbira molekul, ki bi se lahko razgrajevale, to zmanjša aktivnost katalizatorja, saj je onemogočen postopen in konstanten dostop molekul onesnaževala do fotokatalizatorja, poleg tega pa je količina  $\text{TiO}_2$ , ki je na voljo, manjša v primerjavi z nevezanim  $\text{TiO}_2$  tudi zato, ker so se reaktivna mesta  $\text{TiO}_2$  porabila za vezavo na  $\text{SiO}_2$  (Anderson in Bard, 1997).

Raziskave na področju uporabe kombinacije materialov  $\text{TiO}_2$  in  $\text{SiO}_2$  so se razvijale v dve smeri, in sicer:  $\text{TiO}_2$  vgrajen v mezoporozno strukturo, mrežo  $\text{SiO}_2$ , tako sintetizirani materiali so poznani kot mešani oksidi ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) ali nanosen oziroma vezan  $\text{TiO}_2$  na površino mezoporožne strukture ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) (Gao in Wachs, 1999, Ding in sod., 2005).

Anderson in Bard (1995) ugotavljata, da mešani oksidi, zaradi prisotnosti  $\text{SiO}_2$ , nudijo mesta za vezavo organskih onesnaževal v bližini fotokatalizatorja, kar naredi fotokatalizo bolj učinkovito kot pri samem  $\text{TiO}_2$ , saj bližina onesnaževal pri fotokatalizatorju onemogoča rekombinacijo, ker se  $h^+$  porabijo za oksidacijo organskih snovi. Kombinacija  $\text{TiO}_2$  z adsorbentom omogoči tudi prekoncentracijo onesnaževal v temi, čemur sledi učinkovitejša fotokataliza pod UV-svetlobo (Anderson in Bard, 1997). Velike površine so torej bolj učinkovite pri adsorpciji polutantov in zato prispevajo k hitrejši oksidaciji (Vohra in Tanaka, 2003). Llano s sodelavci (2010) povzema, da dodatek  $\text{SiO}_2$  k uporabi  $\text{TiO}_2$ , kot fotokatalizatorja v mešanih oksidih, poveča optično transparentnost plasti in hkrati deluje kot vezivo z nosilno podlago ter omogoča daljšo obstojnost pojava hidrofilnosti tudi po končanem obsevanju z UV-svetlobo. Ravno tako pa ima tudi vlogo kot adsorbent med fotokatalitsko reakcijo, pri čemer izboljša fotokatalitsko aktivnost, saj nudi dodatna mesta za adsorpcijo v bližini  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  mešani oksidi imajo navadno večjo površino kot čisti  $\text{TiO}_2$ , ker ima silikat visok diperzijski efekt in stabilizira mešani oksid, da se struktura ne poruši. Poleg tega  $\text{SiO}_2$  stabilizira kristalinično strukturo anatasa, kot najbolj aktivne faze  $\text{TiO}_2$ , tudi pri višjih temperaturah kalcinacije in preprečuje prehod v rutilno fazo, ravno zaradi visokega diperzijskega efekta, ki preprečuje medsebojni kontakt titanovih delcev, s čimer onemogoči nukleacijo rutila (Llano in sod., 2010).

Za razliko od substitucije Ti za Si v silicijevih mrežah pri mešanih oksidih pa je interakcija  $\text{TiO}_2$  z nosilnim  $\text{SiO}_2$  omejena na površino. Znano je, da je  $\text{SiO}_2$  površina dokaj inertna in je zato težko pridobiti na površini zelo razpršene kovinske okside. Kemijske reakcije, ki potekajo pri vezavi titana na silicijev nosilec, potekajo zlasti na glavnih adsorptivnih oz. reaktivnih mestih, to so površinske hidroksilne skupine. Tako so Ti atomi vezani na silicijevo površino preko kisika in je od koncentracije površinskih hidroksilnih skupin odvisna razpršitev  $\text{TiO}_2$  na površini (Gao in Wachs, 1999). Površinsko vezani  $\text{TiO}_2$  pa se lahko pridobi bodisi s sočasno (direktno) sintezo  $\text{TiO}_2$  in  $\text{SiO}_2$  ali z naknadnim nanosom  $\text{TiO}_2$  na že formirani  $\text{SiO}_2$  nosilec (Luan in sod., 1999). Kot že omenjene hidroksilne skupine  $\text{SiO}_2$ , delujejo kot aktivna mesta za vezavo Ti kompleksov in tako po kalcinaciji oblikujejo visoko dispergirana titanova mesta; ti materiali izkazujejo večjo aktivnost v primerjavi s tistimi, ki so narejeni iz direktne sinteze (Luan in sod., 1999).

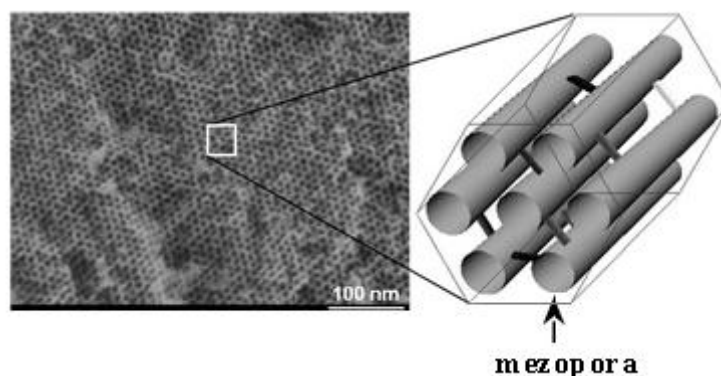
Gao in Wachs (1999) povzemata, da je za pridobitev visoko dispergiranih kovinskih oksidov na silicijev nosilec z metodo impregnacije ali s kemijsko parno depozicijo navadno potreben visoko reaktiven prekursor, kot je na primer  $\text{TiCl}_4$  ali titanovi alkoksidi.

Na tem mestu bi bilo potrebno poudariti, da je stopnja interakcije, torej homogenost in disperzija  $\text{TiO}_2$ , vezanega na  $\text{SiO}_2$ , zelo odvisna od metod priprave in pogojev sinteze (Gao in Wachs, 1999). Ker so dobljeni rezultati raziskav zelo odvisni od prilagajanja različnih eksperimentalnih pogojev in različnih metod sinteze ter uporabljenih prekursorjev, je potrebna previdnost pri primerjavi rezultatov različnih raziskav (Llano in sod., 2010). Ker pa je učinkovitost sistema nosilec/fotokatalizator neodtujljivo povezana z učinkovitostjo adsorpcije organskih molekul na/ob fotokatalizator, je učinkovitost katalize torej odvisna tudi od narave samega polutanta (hidrofilnost, polarnost) in kemijskih lastnosti nosilca (Hsien in sod., 2001).

Za učinkovit nosilec ni dovolj, da je fotokatalizator vezan le na površini strukture, saj to omeji celotno gostoto mest za vezavo, problem pa se pojavlja tudi pri pomembni izgubi delcev s površine, zlasti, če ti niso kovalentno vezani na podlago (nosilec). Razumljivo je torej zanimanje za vključitev  $\text{TiO}_2$  delcev v porozne materiale (Adams in sod., 2004).

Med drugim je povečanje površine, in posledično omogočen večji dostop organskim snovem na/ob površino  $\text{TiO}_2$ , mogoče z nanosom in oprijemom delcev  $\text{TiO}_2$  na mikro in mezoporožna molekularna sita. Večina poroznih materialov v kombinaciji s  $\text{TiO}_2$  izkazuje povečano fotokatalitsko aktivnost, tudi pri nižji vsebnosti  $\text{TiO}_2$  na poroznih materialih, v primerjavi z nevezanim  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  brez nosilca). Uporaba mezoporožne silike omogoča nadzor nad titanovimi delci in stabilizacijo delcev majhnih velikosti, pa tudi vpliv na njihovo obliko (Perathoner in sod., 2006). Razlog za povečano fotokatalitsko aktivnost pri  $\text{TiO}_2$  vezavi na porozni material je koordinativna nenasičenost Ti ionov in torej visoka disperzija le teh. (Ahn in Kevan, 1998).

Porozni material  $\text{SiO}_2$ , kot sta zlasti MCM-41 in SBA-15, odlikujejo lastnosti, kot so velika površina, urejene struktura (zgradba) ter natančna porazdelitev velikosti por (mikroporoznost in mezoporoznost) (Grieken in sod., 2002, Ding in sod., 2005). SBA-15 (Slika 10) sestavlja niz relativno enotnih velikosti por, poleg tega pa vsebuje edinstveno notranjo strukturo z enotno razporeditvijo heksagonalnih mezopor (Nakahira in sod., 2010). Je zelo ugoden mezoporožni material, saj ima urejene cevke premera 5 do 10 nm (Perathoner in sod., 2006), kar omogoča omejevanje rasti delcev do velikosti, ki, glede na določene avtorje, izkazuje največjo fotokatalitsko aktivnost  $\text{TiO}_2$  – pod 10 nm (Yasumori in sod., 1994, Zhang in sod., 1998 – poglavje 2.1.6). Luan s sodelavci (1999) omenja, da premer por SBA-15 lahko sega od 5 do 30 nm. SBA-15 se ponaša tudi z dobro toplotno in hidrotermalno stabilnostjo (Perathoner in sod., 2006), saj ima debelejšje silicijeve stene okrog mezopor kot drugi podobni materiali (npr. MCM-41) (Nakahira in sod., 2010).



**Slika 10:** Prikaz urejene mezoporožne strukture SBA-15; levo – prikaz strukture z vrstičnim elektronskim mikroskopom, desno – grafični prikaz ureditve por (prirejeno po Kleitz F.; <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>)

Ravno tako mezoporožno strukturo poseduje tudi silicijev oksidni material KIL-2 (KIL =Kemijski Inštitut Ljubljana), ki ima, za razliko od SBA-15, nosilno strukturo  $\text{SiO}_2$  neurejeno. To je mezoporožni material z mezoporami dimenzij med 5 in 60 nm. Mezopore nastanejo z agregacijo silicijevih nanodelcev, kar vodi v nastanek mreže s prazninami, situiranimi med delci silicija, kar vodi v neurejeno nosilno strukturo  $\text{SiO}_2$  oz. v strukturo  $\text{SiO}_2$  s poroznostjo med delci (Novak Tušar in sod., 2010).

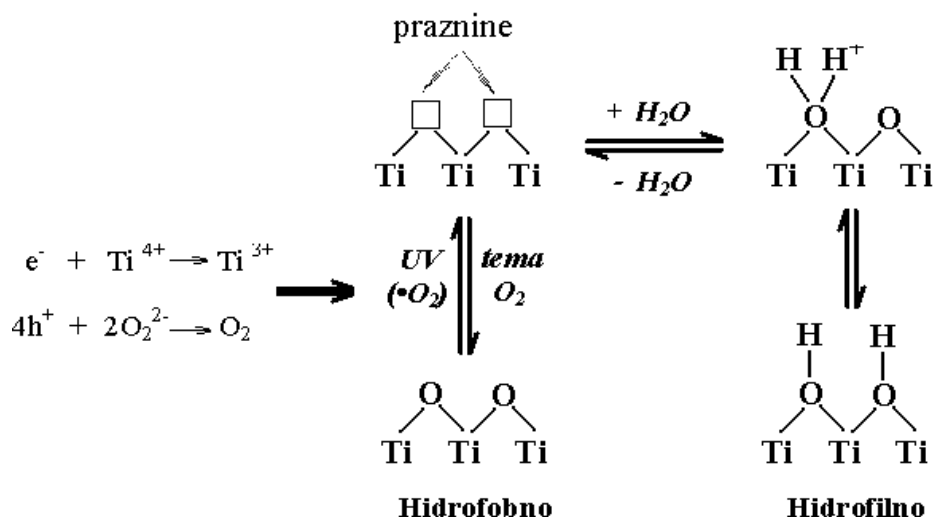
## 2.3 Določanje aktivnosti

### 2.3.1 Superhidrofilnost

Poleg fotokatalitske aktivnosti je za svetlobno vzbujeni  $\text{TiO}_2$  značilen še en poseben pojav in sicer pojav superhidrofilnosti. Zelo poenostavljeno lahko dogajanje pri tem pojavu opišemo tako: če na površino tanke plasti  $\text{TiO}_2$  brez predhodnega obsevanja kapnemo kapljico vode, bo ta obdržala določeno obliko, medtem ko, če to storimo po obsevanju z UV-svetlobo, pa se bo kapljica vode razlila po površini. Svetlobno vzbujena hidrofilnost je pojav, pri katerem se površina tanke plasti  $\text{TiO}_2$  pri sobni temperaturi obnaša delno hidrofobno, ko pa je ista površina obsevana z UV-svetlobo, postane hidrofilna. Spremembe v hidrofilnosti tanke plasti opazujemo s pomočjo kapljice vode in meritvami kontaktnega kota (CA – Contact Angle) kapljice. Le-ta je definiran kot kot med trdno površino in tangento tekoče faze na stičišču vodne, trdne in plinaste faze. Pred obsevanjem je vrednost kontaktnega kota kapljice na površini lahko več deset stopinj, kar je odvisno predvsem od hrapavosti površine. CA se začne s časom obsevanja zniževati in kapljica vode se začne razširjati po površini. Po določenem času obsevanja (ki se od površine do površine lahko zelo razlikuje) se CA kapljice približuje ničli, površina vode ne odbija več, postane zelo hidrofilna (Hashimoto in sod., 2005). Plasti  $\text{TiO}_2$  lahko obdržijo to hidrofilno sposobnost toliko časa, kolikor dolgo so izpostavljene obsevanju (Fujishima in sod., 2002). Ko pa plasti niso več obsevane, se visoka hidrofilnost ne ohrani, s časom se ponovno večja hidrofobnost površine (Hashimoto in sod., 2005).

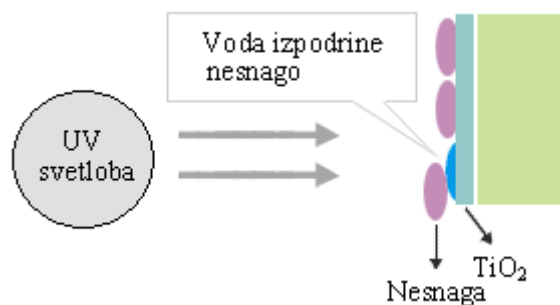
Sprva so domnevali, da gre pojav visoke hidrofilnosti pripisati fotokatalitski razgradnji adsorbiranih nečistoč na površini tankih plasti, saj je površina zlahka onesnažena z nečistočami iz zraka in je povsem čista površina pri okoljskih pogojih praktično nedosegljiva. Ko pa so opravili preskuse v sintetičnem zraku in tako odstranili to spremenljivko, so ugotovili, da odstranitev nečistoč s fotokatalitsko razgradnjo le delno prispeva k povečani hidrofilnosti površine. Vzrok za visoko hidrofilnost ni v čistih površinah plasti, ampak v strukturnih spremembah površine (Hashimoto in sod., 2005).

Na Sliki 11 je prikazan mehanizem svetlobno vzbujene hidrofilnosti. Pod vplivom UV-svetlobe pri aktivnih vzorcih tankih plasti torej poteka proces nastanka parov elektron ( $e^-$ ) – vrzel ( $h^+$ ), ki razgrajujejo adsorbirane nečistoče. Večina vrzeli se v tem primeru porabi direktno v reakcijah z adsorbiranimi nečistočami ali v reakcijah z vodo in tvori OH radikale. Manjši delež vrzeli pa v tem primeru reagira tudi s titanovo mrežo, kjer pride do prekinitve vezi med mrežo in kisikovimi atomi. V primeru, ko na površini ni adsorbiranih znatnih količin nečistoč, več vrzeli lahko reagira s titanovo mrežo; svetlobno vzbujeni elektroni reducirajo  $\text{Ti}^{4+}$  ione v  $\text{Ti}^{3+}$ , hkrati pa vrzeli oksidirajo  $\text{O}^{2-}$  anione, kar oslabi vezi v mreži in posledično iz strukture izhaja molekularni kisik, ki v mreži pusti praznine. Le-te pa lahko zapolnijo vodne molekule, adsorbirajo se preko hidroksilnih skupin, kar naredi površino hidrofilno. V temi pa ta proces poteka v nasprotni smeri, saj kisik oksidira  $\text{Ti}^{3+}$  in reduciran ponovno zasede praznine v titanovi mreži. Ker so praznine odstranjene, se hidrofilnost zmanjša (Fujishima in sod., 2002, Hashimoto in sod., 2005).



**Slika 11:** Shema mehanizma svetlobno vzbujene hidrofilnosti (prirejeno po Fujishima in sod., 2002)

Ta lastnost omogoča samočistilno sposobnost površin, na katerih je nanešen  $\text{TiO}_2$ , saj voda lažje izpodrine organsko nesnago na površini oz. jo z nje spere (Slika 12). (Fujishima in sod., 2002).



**Slika 12:** Shema uporabe svetlobno vzbujene hidrofilnosti v praksi (prirejeno po Introduction of Photocatalyst  $\text{TiO}_2$ ; <http://www.nanoin.com/eng/products/product.asp?mm=03&sm=01>)

Pojav superhidrofilnosti in fotokatalitske razgradnje sta po dinamiki delovanja različna, vzrok za obstoj pojavov pa je isti – tako sta pojava neločljivo povezana in potekata na isti površini. Odvisno od postopka priprave in obdelave tankih plasti pa ima lahko površina bolj fotokatalitske značilnosti in manj hidrofilne in obratno (Fujishima in sod., 2002). Ravno zato, ker sta pojava neločljivo povezana, pa lahko preko ugotavljanja svetlobno vzbujene hidrofilnosti posredno sklepamo na fotokatalitsko aktivnost tankih plasti – če se CA kapljice na površini tanke plasti  $\text{TiO}_2$  s časom UV-obsevanja zmanjšuje, lahko sklepamo, da je površina tudi fotokatalitsko aktivna.

### 2.3.2 Določanje aktivnosti z modelnimi polutanti

Na področju uporabe  $\text{TiO}_2$  se iščejo nove poti za izboljšanje fotokatalitskih lastnosti materiala, posledično se za samo eksperimentalno določanje fotokatalitske aktivnosti tankih plasti  $\text{TiO}_2$  uporabljajo različne posredne ali neposredne metode z uporabo snovi, ki služijo kot modelno onesnaževalo, saj idealne standardne metode za določanje samočistilne aktivnosti ni (Štangar in sod., 2010).

V literaturi Štangar s sodelavci (2010) povzema določene obstoječe metode za določanje samočistilne aktivnosti tankih plasti TiO<sub>2</sub>.

### 2.3.2.1 Barvilo kot modelni polutant

Nekatere od teh metod se za določanje aktivnosti poslužujejo barvila, na primer barvilo metilen modro ali resazurin. V primeru barvila metilen modro se z UV-Vis spektroskopijo analizira razgradnjo barvila v vodni raztopini, ki je v stiku s fotokatalitsko površino, pri različnih časih obsevanja z UV-lučjo. Resazurin pa je v običajnem hitrem preskusu ujet v trdno polimerno matriko, ki je nanescena na površino fotokatalitske plasti; aktivnost površine se spremlja preko spreminjanja barve barvila (od začetne modre v rožnato do popolnega razbarvanja). Kljub temu, da pri obeh metodah dobimo določeno informacijo o fotokatalitski aktivnosti analiziranih tankih plasti, pa obe spremljajo določene pomankljivosti (primernost postopka, težavna kvantitativna analiza, vpliv drugih prisotnih specij) (Štangar in sod., 2010).

### 2.3.2.2 Maščobna spojina kot modelni polutant

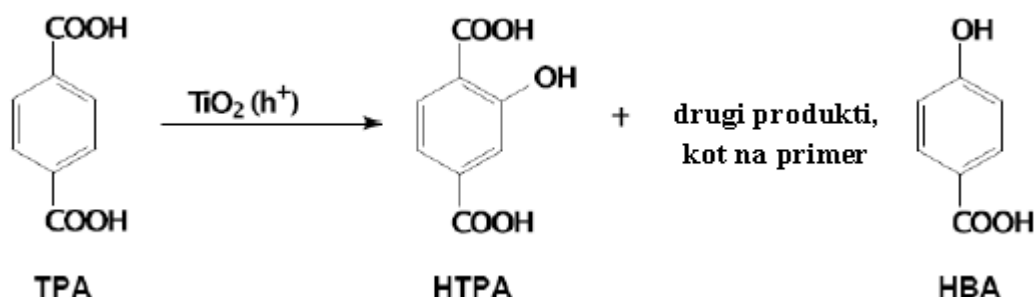
Pri tej metodi se na tanko plast fotokatalizatorja nanese (z metodo potapljanja ali vrtenja) modelna maščobna spojina, kot na primer metil stearat. Nato se po različnih časovnih obdobjih UV-obsevanja spremlja razgradnja maščobne spojine, bodisi neposredno s FT-IR analizo ali, kar se v praksi bolj uporablja, posredno z merjenjem kontaktnega kota vodne kapljice (Štangar in sod., 2010).

### 2.3.2.3 Fluorescenčna metoda - razgradnja tereftalne kisline

Fluorescenčna metoda, razvita s strani Černigoja in sodelavcev (2010), temelji na razgradnji tereftalne kisline (TPA) in spremljanju enega njenih razgradnih produktov - hidroksitereftalne kisline (HTPA), zelo fluorescentne molekule. Ta lastnost HTPA omogoča njeno detekcijo s HPLC v kombinaciji s fluorescentnim detektorjem ali s spektrofluorimetrom. Nova metoda določanja aktivnosti tankih plasti TiO<sub>2</sub> ima v primerjavi z ostalimi metodami določanja aktivnosti vrsto prednosti. Je enostavna, bolj natančna, hitra ter zelo občutljiva metoda (red velikosti ppb). Plast modelnega polutanta TPA, katere raztopina je stabilna več mesecev, je skoraj povsem prepustna za valovne dolžine nad 300 nm (transparentna za UV in vidno svetlobo). Poleg tega je razgradnja TPA pri UV-osvetljevanju brez prisotnosti katalizatorja praktično zanemarljiva, torej je za vso razgradnjo zaslužen fotokatalizator.

Raztopino TPA sestavlja natrijeva sol tereftalne kisline in hidroksietil celuloza. Raztopino se nanese na tanko plast fotokatalizatorja (z metodo potapljanja ali vrtenja), čemur sledi obsevanje z UV-svetlobo pri različnih časovnih intervalih. Po vsakem intervalu je potrebno temeljito izprati tanko plast fotokatalizatorja z raztopino etanola in vode v volumskem razmerju 1:1 s pomočjo pipete, da odstranimo vse produkte, ki so nastali zaradi fotokatalitske oksidacije. Da bi omogočili ponovljivost rezultatov, so avtorji (Černigoj in sod., 2010) te metode predlagali vedno enako razmerje med volumnom raztopine za izpiranje ter površino tanke plasti (0,25 mL raztopine za izpiranje 1 cm<sup>2</sup> fotokatalitske površine, prekrite s TPA). Sledi analiza izpiralne tekočine z razgradnimi produkti s HPLC-FLD ali spektrofluorimetrom.





**Slika 13:** Shema reakcije nastanka HTPA iz TPA zaradi fotokatalitske aktivnosti  $\text{TiO}_2$  (Černigoj in sod., 2010)

Slika 13 prikazuje nastanek HTPA zaradi reakcije med TPA in svetlobno generiranimi vrzelmi. Ob tej reakciji nastajajo še drugi produkti razgradnje, od katerih je primaren produkt še 4-hidroksibenzojska kislina (HBA). Dinamiki nastanka kot tudi razgradnje HTPA in HBA sta primerljivi, in sicer po začetku obsevanja začno koncentracije v odvisnosti od časa obsevanja naraščati, kjer nastanek prevlada nad njuno razgradnjo. Po preteku določenega časa pa koncentracije dosežejo plato, kjer so reakcije nastanka in razgradnje HTPA oziroma HBA v ravnotežju, kateremu sledi počasna razgradnja obeh zvrsti proti popolni mineralizaciji.

Nastanek HTPA pri razgradnji TPA poteka po reakciji s kinetiko ničelnega reda ( $k_1$  – konstanta reakcije nastajanja HTPA) kar pomeni, da je hitrost reakcije enaka konstanti nastajanja HTPA, razpad HTPA pa poteka po reakciji s kinetiko prvega reda ( $k_2$  – konstanta reakcije razpada HTPA) (Enačbi 13 in 14) (Černigoj in sod., 2010).

Poenostavljeni model kinetike razgradnje za HTPA:

$$\frac{d[\text{HTPA}]}{dt} = k_1 - k_2[\text{HTPA}] \quad (13)$$

Z rešitvijo enačbe (13) dobimo:

$$[\text{HTPA}] = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 \cdot t}) \quad (14)$$

## 3 EKSPERIMENTALNI DEL

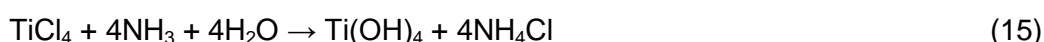
### 3.1 Uporabljeni materiali in metode priprave vzorcev

#### 3.1.1 Kemikalije in materiali

Za pripravo vzorcev in njihovo testiranje smo pri laboratorijskem delu uporabljali naslednje kemikalije in materiale: titanov tetraklorid (99.90%  $\text{TiCl}_4$ , Acros), raztopino amoniaka (25%  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ , Poch), srebrov nitrat (Carlo Erba), klorova(VII) kislina (70%  $\text{HClO}_4$ , Fluka), dvakrat deionizirana voda, silicijev dioksid (SBA-15, KIL-2; Kemijski inštitut Ljubljana), denaturirani 96% etanol, metil stearat, tereftalna kislina, mikroskopska stekelca (25 mm × 75 mm × 1 mm).

#### 3.1.2 Priprava $\text{TiO}_2$ po nizko temperaturni sol-gel metodi

Sol titanovega dioksida smo po sol-gel metodi pripravili iz titanovega tetraklorida, ki je zelo reaktiven že ob stiku z zrakom. Manjši (neznan) volumen  $\text{TiCl}_4$  smo prelili v 500 mL čašo, s pipeto počasi dodajali 10% raztopino amoniaka in ves čas spremljali pH. Ker je reakcija zelo eksotermna, pri čemer se čaša segreva in pri poteku reakcije nastajajo hlapi (bel dim), smo začetno pripravo sola opravljali v digestoriju. pH  $\text{TiCl}_4$  je zelo nizek, z dodajanjem  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  ga zvišujemo; najprej pH narašča zelo počasi (amonijevo raztopino lahko dodajamo hitreje), ko doseže vrednost 4, pa se začne dvigati hitreje, zato moramo amonijevo raztopino dodajati previdneje, po kapljicah. Vsebinsko čaše je bilo potrebno mešati, s tem smo zagotovili, da je reakcija potekala po celotni raztopini homogeno, in je tudi pH naraščal enakomerno po celotni raztopini. Z dodajanjem amonijeve raztopine smo prenehali, ko je pH raztopine dosegel vrednost 7 (pri reakciji smo porabili 192 mL  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ , iz česar smo nadalje lahko izračunali količino  $\text{TiO}_2$  v raztopini). Rezultat reakcije (15) hidrolize in kondenzacije je bela oborina hidratiziranega amorfnega  $\text{TiO}_2$ .



Iz precipitata je bilo potrebno odstraniti kloride, kar smo naredili z izpiranjem precipitata z dvakrat deionizirano vodo; v čašo s precipitatom smo dolili določeno količino dvakrat deionizirane vode in raztopino dobro premešali, s čemer smo ločili kloride iz precipitata. Raztopino smo pustili mirovati 24 ur, da se je precipitat ponovno posedel. Vodo smo nato prelili iz čaše in postopek ponovili večkrat, dokler niso bili kloridi povsem odstranjeni iz precipitata – odsotnost kloridov smo preverili s pomočjo  $\text{AgNO}_3$ . V manjšo čašo smo prelili nekaj mililitrov vode, ki je ostala, ko se je titanov precipitat posedel. S pipeto smo dodali nekaj kapljic  $\text{AgNO}_3$ . Preskus s srebrom nitratom nam je povedal, ali so v raztopini prisotni halogenidi (v našem primeru kloridi); prisotnost klorida se odraža v belem precipitatu, ki nastane zaradi nastanka težko topne soli  $\text{AgCl}$ . Ker se pri preskusu bel precipitat ni pojavil, smo sklepali, da smo iz titanovega precipitata izprali kloridne ione.

Ker smo želeli doseči 2,5 utežni odstotek  $\text{TiO}_2$ , smo raztopini dodali dvakrat deionizirano vodo, da smo dosegli potrebno maso raztopine in posledično želeni utežni odstotek. Da bi omogočili stabilnost koloida, da se torej delci ne bi posedali in bi ostali

razpršeni v raztopini, smo raztopini dodali 70% klorovo(VII) kislino ( $\text{HClO}_4$ , 2,45 mL) v molarnem razmerju  $[\text{Ti}]/[\text{H}^+] = 2,5$  (Tasbihi in sod., 2009). Da bi se amorfni hidratizirani titanov dioksid trajneje obdržal v koloidni obliki, smo raztopino ob stalnem mešanju refluktirali 24 ur pri  $70^\circ\text{C}$  (nizko temperaturna metoda). Refluks pripomore tudi k delni kristalizaciji prej amornega  $\text{TiO}_2$ . Tako pripravljen stabilen sol smo lahko shranjevali pri sobni temperaturi.

### 3.1.3 Priprava solov $\text{TiO}_2$ na nosilcih $\text{SiO}_2$ (SBA-15, KIL-2)

Prahovi silicijevega dioksida (Slika 14) z nosilno mezostrukturno vrste SBA-15 (urejena nosilna struktura  $\text{SiO}_2$ ) ter KIL-2 (neurejena nosilna struktura  $\text{SiO}_2$ ) so bili narejeni na Kemijskem inštitutu Ljubljana.

Preden smo pripravili drugo serijo vzorcev iz suspenzij, katerih priprava je opisana v tem podpoglavju, smo predhodno pripravili preskusno serijo, pri kateri smo suspenzije pripravljali na povsem enak način, le da smo uporabili manjšo količino sola (10 mL).

Z avtomatsko pipeto smo odvzeli 20 mL sola, katerega priprava je opisana v prejšnjem podpoglavju. Molarno razmerje Ti/Si je bilo enako 1 (količina  $\text{SiO}_2$ , ki je odgovarjala molarnosti našega  $\text{TiO}_2$  sola za 20 mL sola je bila 0,36 g). Zatehtali smo potrebno količino prahu  $\text{SiO}_2$  in ga postopoma dodajali v sol ob stalnem mešanju s stekleno palčko. Predhodno smo solu izmerili še pH ( $\text{pH} = 1,54$ ). Na tem mestu je potrebno omeniti še, da kljub nizkemu pH sola, le-tega nismo zviševali, za razliko od Tasbihi in sodelavcev (2009), kjer je bil pH sola dvignjen na vrednost 7. Vendar so bili v tem primeru iz sola pripravljene prahovi, medtem ko smo v našem primeru pripravljali tanke plasti. Ker bi z zviševanjem pH porušili stabilnost koloida, kar bi spodbudilo obarjanje  $\text{TiO}_2$  in bi s tem težje kvalitetno nanašali tanke plasti na steklo, se tega koraka nismo posluževali.

Mešanico smo nato pri sobni temperaturi mešali 2 uri na magnetnem mešalu (od 400 do 500 obratov/min), čaše smo pokrili z aluminijasto folijo. Sol-suspenzije (Slika 15) smo shranjevali pri sobni temperaturi.



**Slika 14:** Slika prahov silicijevega dioksida SBA-15 (levo) in KIL-2 (desno)



a) b) c)  
**Slika 15:** Slika solov pred in po dodatku silicijevega dioksida:  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  (a),  $\text{TiO}_2$  (b),  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  (c)

### 3.1.4 Priprava tankih plasti

Tako pripravljene sol-suspenzije smo z metodo potapljanja (Slika 16) nanašali na mikroskopska stekelca ( $25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ). Hitrost nanašanja je bila  $10 \text{ cm min}^{-1}$ . Naredili smo 2 seriji vzorcev, pri čemer je bila prva poskusna, zato smo naredili manj vzorcev, v drugi seriji pa je vsako skupino ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  oz.  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ) sestavljalo po 6 vzorcev, ki so bili narejeni na enak način, kar nam je omogočilo spremljanje ponovljivosti.

Pred nanosom tankih plasti smo stekelca očistili z etanolom, obrisali s papirnato brisačo in posušili s fenom. Na vse vzorce smo nanašali po 2 tanki plasti. Po nanosu prve plasti smo počakali, da se je plast posušila (pri sobni temperaturi), nato smo mikroskopska stekelca 30 minut segrevali v električni peči na  $150^\circ\text{C}$ , tako smo zagotovili obstojnost prve plasti. Po nanosu druge plasti pa smo stekelca termično utrjevali 2 uri na  $150^\circ\text{C}$ , kar je omogočilo boljšo mehansko obstojnost vzorcev.



**Slika 16:** Naprava za nanos tankih plasti z metodo potapljanja («Dip-coater»)

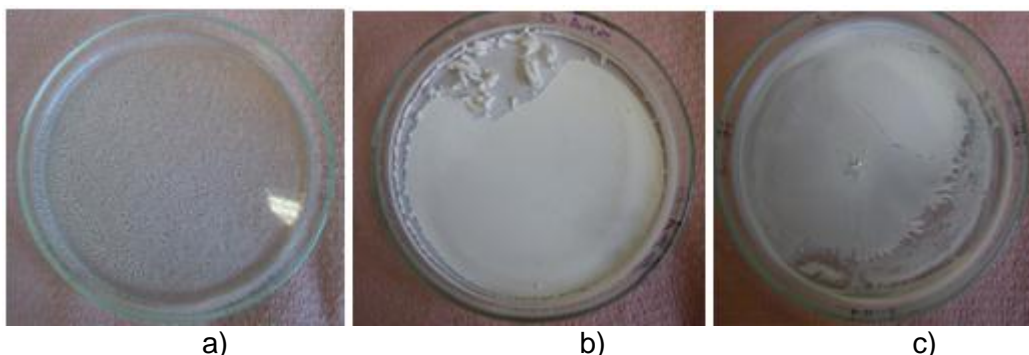
Vsekakor je na tem mestu potrebno omeniti tudi uporabo hladne ultrazvočne kopeli, ki je pripomogla h kvaliteti nanosa tankih plasti. Ker smo naredili več preskusov nanosa, smo opazili razliko med kvaliteto tankih plasti, ki so bile narejene iz suspenzij, katere sploh nismo kondicionirali v ultrazvočni kopeli, in tankimi plastmi, narejenimi iz suspenzij, pri katerih smo najprej za določen časovni interval uporabili ultrazvočno kopel. Razlika v kvaliteti plasti je bila zlasti opazna pri vzorcih  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ , pri katerih se je oprijemljivost plasti na steklo in njihova homogenost precej izboljšala skupaj z daljšim časovnim intervalom v ultrazvočni kopeli. Suspenzija, ki je vsebovala KIL-2, je torej izkazovala hitrejšo posedanje in aglomeracijo delcev, kar je bilo na mikroskopskem stekelcu opaziti kot sesedanje (odtekanje) plasti ter pojavnosti večjih aglomeratov (večjih belih pik) na tanki plasti. To stanje se je zelo izboljšalo, ko smo pred nanosom plasti (tako prvih kot drugih) suspenzijo kondicionirali 10 minut v ultrazvočni kopeli; opazili smo še, da so se po nanosu plasti na tretji vzorec že začeli pojavljati prej omenjeni znaki posedanja v suspenziji. Razlog, da pride v suspenziji s KIL-2 hitreje do posedanja, je verjetno že v obliki prahu (Slika 14), saj je KIL-2 zrnat in zato bolj nagnjen k posedanju, kot SBA-15, katerega oblika bolj spominja na kosme, ki v raztopini lažje vztrajajo – ravno s tem pa lahko razložimo tudi bolj mlečnato suspenzijo s SBA-15 (Slika 15), kakor tudi tanke plasti, narejene iz te suspenzije (Slika 21). V Tabeli 2 je podan pregled oznak vzorcev druge serije, prva serija ni imela posebnih oznak.

**Tabela 2:** Pregled oznak narejenih vzorcev

Tanka plast	Oznaka vzorca
$\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	D (1-6)
$\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$	E (1-6)
$\text{TiO}_2$	F (1-6)

### 3.1.5 Priprava prahov za karakterizacijo materialov

Za pridobitev podatkov o materialih smo morali pri analizi s FT-IR ter XRD, zaradi boljših spektrov oz. difraktogramov z njimi, namesto tankih plasti na mikroskopskih stekelcih uporabiti prahove iz prej opisanih suspenzij. Suspenzije smo po kondicioniranju, ponovno v hladni ultrazvočni kopeli, prelili na manjše steklene petrijevke in jih pri sobni temperaturi v digestoriju sušili 24 ur. Tako kot tanke plasti, smo tudi prahove nato toplotno obdelali v električni peči na  $150^\circ\text{C}$  za 2 uri (Slika 17). Termično obdelane prahove smo postrgali s petrijevk in, preden so bili pripravljeni za uporabo, še nekaj časa trli v terilnici.



**Slika 17:** Priprava prahov iz suspenzij  $\text{TiO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  (b),  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  (c)

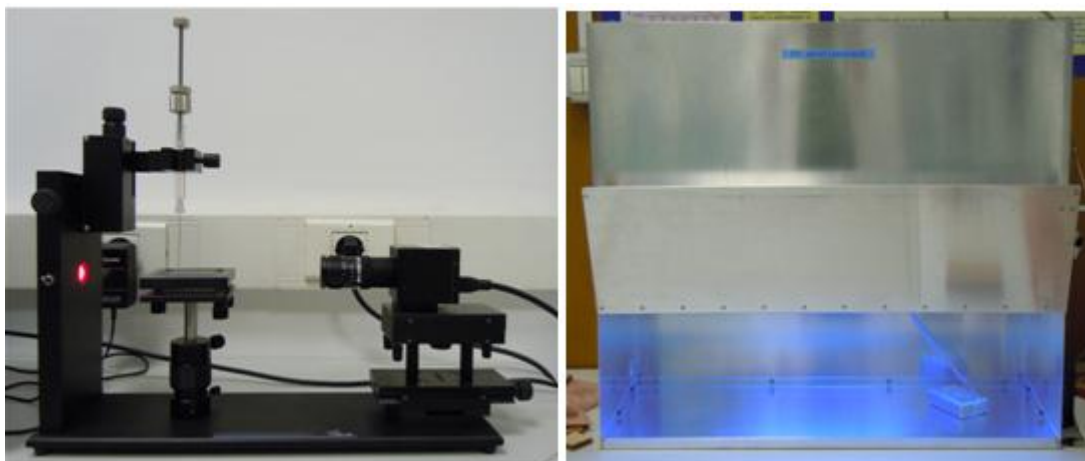
## 3.2 Določanje fotokatalitskih aktivnosti tankih plasti

### 3.2.1 Preskus superhidrofilnosti

Eksperimentalni del določanja fotoaktivnosti smo začeli s pripravo poskusne serije, s katero smo želeli preveriti, ali in v kolikšni meri pripravljene tanke plasti vzorcev izkazujejo aktivnost, vendar smo pripravili zelo majhne količine suspenzij, zato smo za prvo serijo naredili malo vzorcev. Druga serija je, kot smo že omenili, skupaj obsegala 18 vzorcev, 6 za vsako skupino ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  oz.  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ). Obe seriji pa smo testirali s preskusom hidrofilnosti na enak način.

Pripravljene tanke plasti smo v ta namen najprej obsevali z ultravijolično svetlobo v UV-osvetljevalniku (Slika 18) ob različnih časovnih intervalih (nekontinuirano; 30 min, 60 min, 90 min za poskusno serijo ter 5, 10, 15, 20, 40, 60 minut za drugo serijo). Po vsakem intervalu obsevanja smo aktivnost ugotavljali posredno, in sicer z meritvijo kontaktnega kota z uporabo merilca kontaktnih kotov s horizontalnim mikroskopom (CAM-100, KSV Instrument, Ltd. Finland) (Slika 18). Na vsakem vzorcu smo kontaktni kot kapljice izmerili na treh različnih mestih tanke plasti. Po opravljeni meritvi je bil vzorec postavljen nazaj v UV-osvetljevalnik, na mesto z enako intenziteto svetlobe, za naslednji časovni interval obsevanja. Pri meritvah smo spremljali spremembe pri kontaktnih kotih kapljice (dvakrat deionizirane vode) glede na časovni interval obsevanja.

Kontaktne kot vsakega pripravljenega vzorca smo izmerili takoj po končani toplotni obdelavi v peči, kajti takrat je bila površina tanke plasti čista, brez adsorbiranih nečistoč, ki posledično vplivajo na vrednost kontaktnega kota. Nadalje pa smo vzorce, pred naslednjim merjenjem kontaktnega kota in obsevanjem v UV-osvetljevalniku, pustili na zraku pri sobni temperaturi brez zaščite (niso bili zaprti v škatli ali pokriti), in sicer 1 dan, 3 dni ter 7 dni, kar nam je omogočilo spremljanje, kako se kontaktni kot viša s časom, ko so bili vzorci izpostavljeni sobnim pogojem.



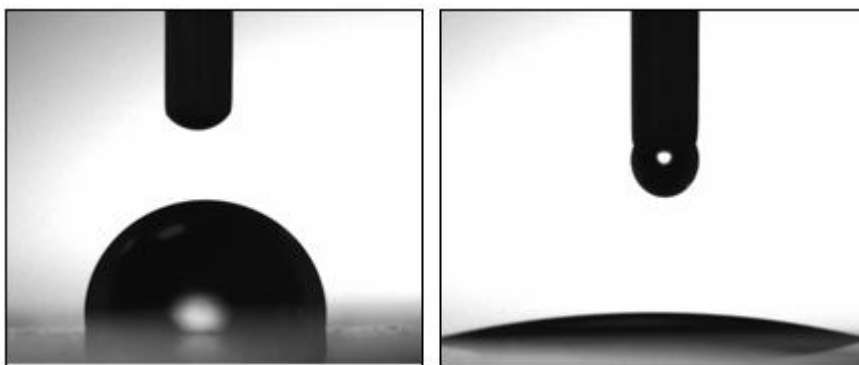
**Slika 18:** Sliki kotomera (levo) in UV-osvetljevalnika (desno), ki smo ju uporabili pri določanju fotokatalistke aktivnosti tankih plasti

### 3.2.2 Preskus z metil stearatom

Preskus z metil stearatom smo opravili samo na drugi seriji vzorcev in to na treh vzorcih iz posamezne skupine, ki so pri preskusu superhidrofilnosti izkazali največjo aktivnost (skupaj 9 vzorcev). Poskušali smo ugotoviti, ali imajo vzorci tudi samočistilno sposobnost, in sicer ali razgrajujejo organske polutante. Vlogo organskega onesnaževala je prevzel ester maščobne kisline (metil stearat). Raztopino za nanos smo pripravili iz metil stearata (prah), raztopljenega v n-hexanu (0,2 M) (prozorna raztopina).

Vzorci smo pred nanosom metil stearata 24 ur obsevali v UV-osvetljevalniku ter jih očistili z etanolom (na tanko plast smo kapnili manjšo količino etanola ter plast osušili s fenom, da je ves etanol izhlapel). Na tako očiščene tanke plasti vzorcev smo z metodo potapljanja ( $10 \text{ cm min}^{-1}$ ), pri sobni temperaturi, nanесли prozorno plast metil stearata. Preden smo začeli z obsevanjem v UV-osvetljevalniku, smo vzorcem z naneseno plastjo metil stearata izmerili še kontaktni kot. Ko vzorci niso bili osvetljevani ali jim nismo merili kontaktnega kota, smo jih bodisi pokrili s papirnato brisačo bodisi shranjevali v temi, da ne bi prihajalo do razgradnje zaradi svetlobe še pred začetkom UV-obsevanja.

Končno smo vzorce različne časovne intervale osvetljevali v UV-osvetljevalniku (1, 2, 3, 5, 7 in 9 ur) ter merili, kako se s časom osvetljevanja spreminja kontaktni kot glede na kontaktni kot, izmerjen pred obsevanjem (Slika 19); površina postane po nanosu metil stearata hidrofobna, z njegovo razgradnjo pa postaja ponovno hidrofilna. Tudi pri tem preskusu smo na vsakem vzorcu kontaktni kot kapljice izmerili na treh različnih mestih tanke plasti.



**Slika 19:** Slika kapljice, ko je na tanko plast vzorca nanešen metil stearat (levo) in slika kapljice, ko se metil stearat s časom obsevanja razgrajuje in se kontaktni kot kapljice zmanjšuje (desno)

### 3.2.3 Preskus s tereftalno kislino (TPA)

Tereftalne kisline pri ugotavljanju aktivnosti tankih plasti naših vzorcev nismo posebej pripravljali, ampak smo uporabili v laboratoriju predhodno pripravljeno TPA, saj je raztopina stabilna več mesecev (Černigoj in sod., 2010). Postopek priprave TPA je opisan v pod poglavju 2.3.2.3 .

Uporabili smo iste vzorce kot za preskus z metil stearatom. Zato smo jih pred nanosom TPA obsevali v UV-osvetljevalniku več kot 24 ur in jih v času obsevanja v intervalih

večkrat očistili z etanolom, da smo zagotovili čistost vzorca. Proces testiranja smo pospešili tako, da celotnega preskusa nismo opravili za posamezen vzorec, ampak smo preskus opravili za določeno skupino vzorcev ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ). Posamezna skupina je obsegala 3 vzorce, vsak vzorec je bil uporabljen večkrat (4-krat) in seveda med posameznimi analizami primerno očiščen. Najprej smo vzorce s TPA obsevali v časovnih intervalih: 1, 3 in 7 minut, nakar smo te vzorce očistili (24 ur UV-obsevanja, etanol), ponovno nanесли TPA in vzorce obsevali z drugačno razporeditvijo časovni interval – vzorec. Na ta način smo pridobili dva podatka za razgradnjo pri določenem časovnem intervalu, kar nam je omogočilo primerjavo kakovosti podatka. Na enak način smo nato, z istimi tremi vzorci, ponovili časovne intervale obsevanja za 10, 22 ter 40 minut, z dvema vzorcema iz posamezne skupine pa smo opravili preskus brez obsevanja.

Na vse vzorce smo tanko plast TPA nanесли pri sobni temperaturi z metodo potapljanja ( $10 \text{ cm min}^{-1}$ ) ter plast previdno posušili s fenom, nato pa smo vzorec takoj obsevali določen časovni interval. Pri osvetljevanju smo morali biti previdni, da nismo vzorca osvetljevali čez predviden čas osvetljevanja, saj je metoda zelo občutljiva in bi lahko neprevidnost pri osvetljevanju vodila k netočnim rezultatom. Za referenco smo naredili tudi 2 preskusa, kjer smo pri prvem preskusu tanko plast TPA nanесли na mikroskopsko stekelce brez fotokatalizatorja in 40 minut obsevali v UV-osvetljevalniku, pri drugem preskusu pa smo sicer plast TPA nanесли na tanko plast fotokatalizatorja, vendar le-te nismo obsevali, ampak smo jo za 40 minut pripravili v temo. Namen preskusa je bil preveriti, ali se TPA tudi brez fotokatalizatorja oziroma UV-obsevanja razgrajuje.

Vzorce smo po obsevanju spirali (z avtomatsko pipeto) z raztopino etanola in deionizirane vode (volumsko razmerje  $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ), in sicer smo porabili 0,25 mL te raztopine za spiranje  $1 \text{ cm}^2$  tanke plasti (predhodno smo izmerili stranice in izračunali površino tanke plasti vsakega vzorca). Izpirali smo v manjšo čašo in nato vsebino čaše prelili v vialo, ker je sledila analiza s tekočinsko kromatografijo HPLC (Agilent technologies 1100 series, DAD and FLD detector).

### 3.3 Karakterizacija materialov

#### 3.3.1 Ultravijolična in vidna spektrometrija

Za analize z ultravijolično (UV) ali vidno (VIS) svetlobo je potreben izvor, ki emitira svetlobo z valovno dolžino med 180 - 800 nm. Ko sevanje svetlobe prehaja skozi medij, ki je prepusten za svetlobo, se zaradi adsorpcije, kjer se energija elektromagnetnega sevanja prenese na ione, atome oziroma molekule, ki sestavljajo vzorec, zmanjša nabor oziroma jakost določenih frekvenc svetlobnega sevanja. Zmanjša se torej samo jakost frekvenc, ki jih določena zvrst v vzorcu absorbira (Skoog in sod., 1992).

Pri vzorcu s to analizo metodo lahko merimo prepustnost ( $T$  - transmitanca) ali absorbanco ( $A$ ) glede na razmerje moči žarka pred ( $I_0$ ) in po prehodu skozi analit ( $I$ ). Kot posledica interakcij med fotoni in atomi oz. molekulami, ki fotone absorbirajo, začetni žarek svetlobe oslabi. Transmitanca je torej delež vpadnega žarka, ki ga medij prepušča skozi (Skoog in sod., 1992):



$$T = \frac{I}{I_0} \quad (16)$$

T.....prepustnost  
 I.....jakost prepuščene svetlobe  
 I<sub>0</sub>.....jakost vpadne svetlobe

Prepustnost je velikokrat izražena v odstotkih.

Absorbanca določenega medija, v nasprotju s prepustnostjo, narašča, ko delež prepuščenega žarka slabi. Absorbanca je torej merilo za jakost absorpcije in je določena z enačbo (Skoog in sod., 1992):

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

Transmisijske UV-Vis spektre vzorcev tankih plasti na mikroskopskih stekelcih sem posnela na UV-VIS spektrometru z integracijsko sfero 150mm (Perkin Elmer Lambda 650). Iz UV in vidnega spektra (180 nm – 820 nm) smo s to analizo ugotovili, katere valovne dolžine vzorci prepuščajo.

### 3.3.2 Infrardeča spektroskopija

S Fourier Transform infrardečo spektroskopijo (FT-IR) obsevamo vzorec s frekvencami med 400 in 4000 cm<sup>-1</sup>, rezultat te metode pa je zvezni spekter, na katerem se odraža absorpcija oziroma prepustnost svetlobe v odvisnosti od valovne dolžine oziroma od valovnega števila (Skoog in sod., 1992).

Infrardeča absorpcija temelji na različnih spremembah v energiji zaradi prehodov molekul iz enega vibracijskega ali rotacijskega energijskega stanja v drugo, ki jih spodbudi infrardeče elektromagnetno valovanje. V vzorcu se infrardeča svetloba absorbira na vezeh molekule oziroma funkcionalne skupine (vezi zanihajo – prihaja do upogibanja, raztezanja, vibriranja), na podlagi česar lahko sklepamo na prisotnost določenih komponent v vzorcu (Skoog in sod., 1992).

Analizo absorbance FT-IR spektra vzorcev prahov smo naredili s FT-IR spektrometrom (Perkin Elmer Spectrum 100 - spektrometer v frekvenčnem območju od 4000 cm<sup>-1</sup> do 400 cm<sup>-1</sup> valovnih števil).

Kot že omenjeno, smo za FT-IR analizo vzorcev uporabili prahove, in sicer v obliki zelo tankih tabletk z mešanico vzorca prahu in kalijevega bromida s sestavo: prah (1%) in KBr (99%). Najprej smo obe sestavini homogenizirali v terilnici in dobili zelo fin prah, ki smo ga stisnili v tanko tableto, nakar smo tako pripravljen kompozit lahko analizirali. Kalijev bromid je primeren material za izdelavo tablet, saj ne absorbira v IR spektru (v IR območju je transparenten). Pomembno je tudi razmerje med KBr in analiziranim prahom v tabletki, kajti, če je v kompozitu preveč slednjega, se to kaže v preveliki absorbanci na FT-IR spektru.

### 3.3.3 Rentgenska difrakcija

X-žarkovna difrakcijska analiza (XRD) je metoda za identifikacijo kristaliničnih snovi. X-žarkovna difrakcijska metoda za analizo prahov je edinstvena metoda, ki omogoča kvalitativne in kvantitativne informacije o komponentah prisotnih v trdnem vzorcu. Temelji pa na dejstvu, da je X-žarkovni difraktogram edinstven za vsako kristalinično snov, iz česar sledi, da je mogoče iz primerjave dveh povsem identičnih vzorcev, kjer je eden neznan, drugi pa povsem merodajen vzorec, sklepati na istovetnost neznanega vzorca (Skoog in sod., 1992).

Vzorec prahu je potrebno zmlati v fin homogen vzorec, kar omogoča, da je ogromno število majhnih kristalov orientiranih v vse mogoče smeri – ko X-žarek potuje preko vzorca, so številni delci orientirani v smeri, ki zadostujejo Bragg-ovim pogojem za odboj žarka od vsake možne medploskovne ravnine v kristalu (Skoog in sod., 1992).

Najbolj običajna metoda za posnetek difrakcijskih vzorcev prahov, ki je primerna zlasti, ko je količina prahu majhna, je fotografska, pri čemer se metoda poslužuje Debye-Scherrerjeve kamere za analizo prahov. Vsak milimeter slike je preveden v ustrezno vrednost v stopinjah kota ( $\theta$ ). Identifikacija posameznih vrsti difraktogramov prahov temelji na poziciji linij (v smislu  $\theta$  ali  $2\theta$ ) in njihove relativne intenzitete (Skoog in sod., 1992). S pomočjo Bragg-ove enačbe (18) je mogoče izračunati medploskovno razdaljo  $d$  iz poznane valovne dolžine vira in izmerjenega kota.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (18)$$

$d$ ..... medploskovna razdalja  
 $\theta$ ..... difrakcijski kot  
 $\lambda$ ..... valovna dolžina  
 $n$ ..... večkratnik

Iz Debye-Scherrerjeve enačbe (19) je mogoče izračunati povprečne velikosti delcev s pomočjo difraktogramov. Bolj kot so zvrsti kristalinične, višji in ožji so njihovi difrakcijski maksimumi v primerjavi z manj kristaliničnimi zvrstmi.

$$L = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

$B$ ..... Scherrerjeva konstanta (0.891)  
 $\lambda$ ..... valovna dolžina rentgenskih žarkov  
 $\beta$ ..... širina uklonskega maksimuma na polovični višini v izmerjenem difraktogramu  
 $\theta$ ..... difrakcijski kot za izbrani uklonski maksimum

X-žarkovna analiza prahov je bila narejena z XRD difraktometrom (PANalytical rentgenski difraktometer) z uporabo  $\text{CuK}\alpha 1$  izvora rentgenskega sevanja ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

### 3.3.4 Analiza z vrstičnim elektronskim mikroskopom

Vrstični elektronski mikroskop deluje tako, da površino trdnega vzorca preleti žarek elektronov. V tem procesu skeniranja je nad površino vzorca zaznan signal, ki se shrani v računalniškem sistemu ter se končno prevede v sliko (Skoog in sod., 1992).

Analize debeline in površine tankih plasti vzorcev so bile opravljene z vrstičnim elektronskim mikroskopom Zeiss Supra<sup>TM</sup> 3VP SEM na Kemijskem inštitutu Ljubljana.

## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Eksperimentalni del smo opravili v treh sklopih.

V prvem sklopu smo kot osnovo pripravili  $\text{TiO}_2$  sol ter sol z dodatkom silicijevega dioksida vrste SBA-15 in KIL-2. Temu je sledila priprava tankih plasti, torej nanos prej omenjenih solov na mikroskopska stekelca z metodo potapljanja.

Drugi sklop je vseboval določanje aktivnosti tankih plasti in primerjavo aktivnosti tankih plasti z različno ureditvijo mezopor s tremi preskusi fotokatalitske aktivnosti: preskus superhidrofilnosti, preskus z metil stearatom ter preskus s tereftalno kislino.

Eksperimentalno delo smo zaključili s karakterizacijo pripravljenih materialov (tankih plasti, prahov) s pomočjo UV-VIS spektrometra, FT-IR spektrometra, XRD ter SEM analize.

V tem poglavju so predstavljeni rezultati in ugotovitve, ki smo si jih zastavili za cilj diplomske naloge.

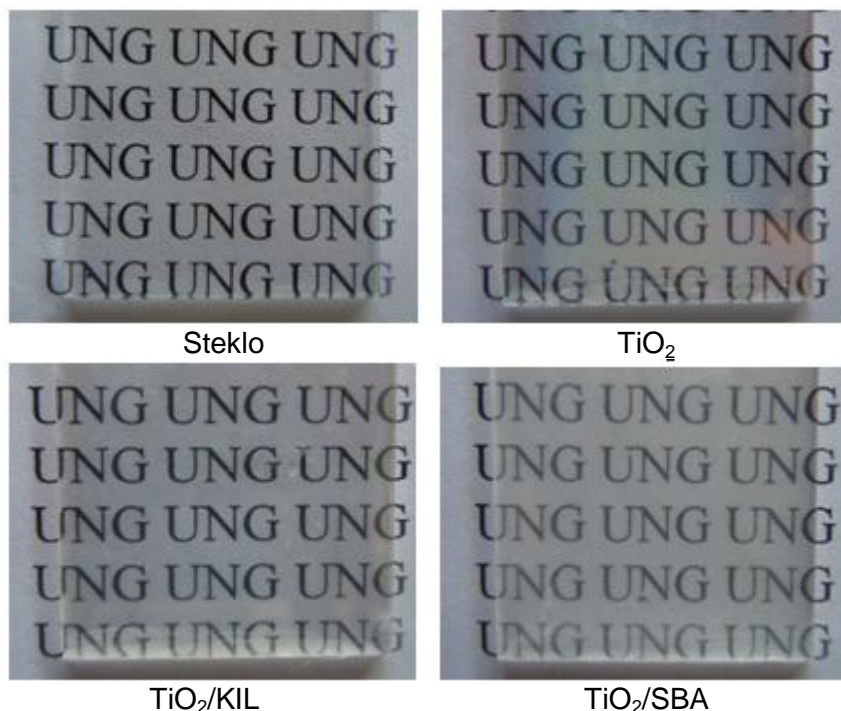
### 4.1 Rezultati določanja fotokatalitskih aktivnosti tankih plasti

#### 4.1.1 Sol $\text{TiO}_2$ in tanke plasti

Slika 20 prikazuje sol  $\text{TiO}_2$ , iz katerega smo pripravljali tanke plasti. Iz slike je razvidno, da sol ni transparenten, kar pomeni, da so koloidni delci v solu večji, kar pripomore k večjemu sipanju svetlobe. Kljub mlečnatemu izgledu sola pa lahko na Sliki 21 vidimo, da to ne vpliva na izgled samih tankih plasti; bolj kot sol, zlasti pri skupini vzorcev  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ , je na izgled oziroma transparentnost vplival dodatek nosilnega  $\text{SiO}_2$ , kar so potrdile tudi UV-VIS analize (podpoglavje 4.2.1).



**Slika 20:** Sol  $\text{TiO}_2$ , iz katerega smo pripravljali tanke plasti



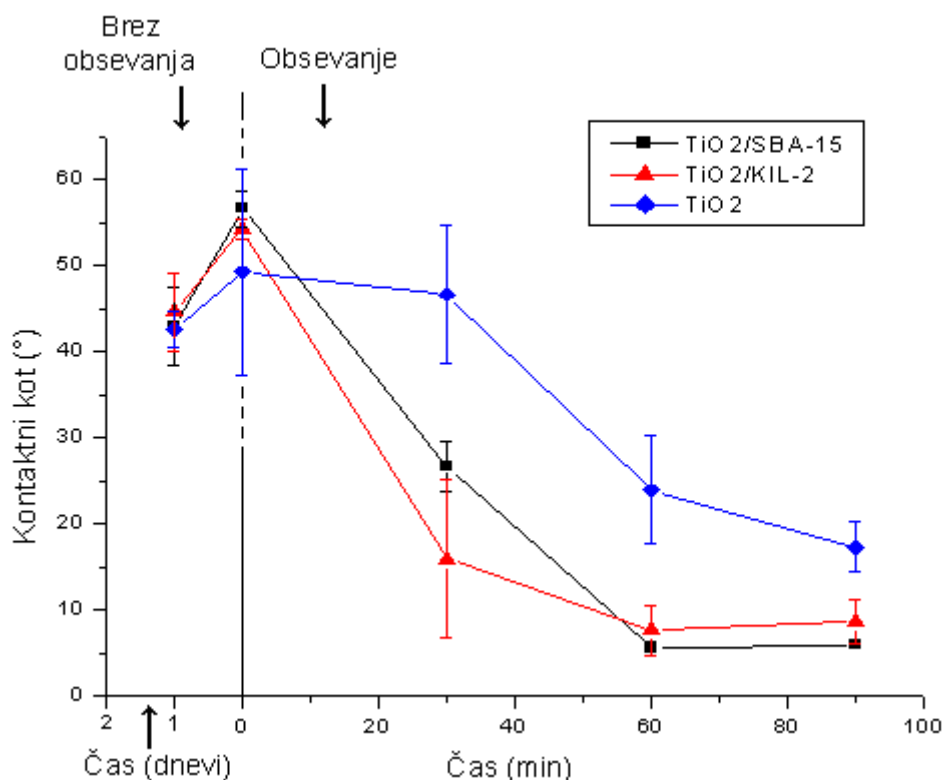
**Slika 21:** Slike vzorcev, iz katerih je razvidna razlika v prosojnosti tankih plasti

#### 4.1.2 Preskus superhidrofilnosti vzorcev

Eksperimentalni del smo začeli s pripravo poskusne serije, s katero smo želeli preveriti, ali in v kolikšni meri pripravljene tanke plasti vzorcev izkazujejo aktivnost. Pripravljene vzorce smo v ta namen najprej obsevali z ultravijolično svetlobo v UV-osvetljevalniku ob različnih časovnih intervalih ter aktivnost določali z merjenjem kontaktnega kota. Za vsak vzorec smo ob vsaki meritvi pri določenem časovnem intervalu kontaktni kot izmerili 3-krat in sicer na različnih mestih na površini tankih plasti vzorca, zato so prikazane točke na grafih povprečje treh meritev, povprečje pa nam je omogočilo tudi prikaz standardnega odklona. Vsi vzorci so bili narejeni in analizirani pod enakimi pogoji.

Preskus superhidrofilnosti na vzorcih, iz poskusne serije je bil ključen za opravljanje nadaljnjih analiz, saj smo z njim pričakovali odgovore, ne samo kako aktivni so vzorci, ampak predvsem ali je iz dobljenih rezultatov razvidna razlika v aktivnosti med običajno nanostrukturiranimi tankimi plastmi  $\text{TiO}_2$  brez urejenosti mezostrukture s tankimi plastmi  $\text{TiO}_2$ , ki so kombinirane z mezoporozno strukturo silicijevega dioksida.

Rezultati poskusne serije so podani na Sliki 22. Tu je razvidno, da se kontaktni kot pri vseh vzorcih s podaljševanjem obsevalnega časa niža, iz česar lahko sklepamo na visoko fotoinducirano hidrofilnost naših vzorcev oziroma vzorci izkazujejo lastnost, da se vrednost kontaktnega kota kapljice na površini po UV-obsevanju hitro zmanjšuje. Posebno pozornost velja nameniti primerjavi vzorcev, na katerih sta naneseeni zgolj dve tanki plasti sola  $\text{TiO}_2$  z vzorci, pri katerih je  $\text{TiO}_2$  vezan na nosilec  $\text{SiO}_2$  (SBA-15 oziroma KIL-2). Opazimo lahko, da se kontaktni kot s časom obsevanja zmanjšuje hitreje pri vzorcih, pri katerih je  $\text{TiO}_2$  vezan na nosilec  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ter  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ), pri čemer imata  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ter  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  podoben trend padanja kontaktnih kotov s povečevanjem obsevalnega časa.



**Slika 22:** Primerjava aktivnosti med običajno nanostrukturiranimi tankimi plastmi TiO<sub>2</sub> brez urejenosti mezopozorne strukture s tankimi plastmi TiO<sub>2</sub>, ki so kombinirane z mezopozorno strukturo silicijevega dioksida za prvo serijo (negativna števila na časovni premici pomenijo čas (v dnevih) v katerem so bili vzorci puščeni na zraku, v tem primeru negativne vrednosti na časovni skali predstavljajo dneve in ne minut, kot to velja od ničle dalje)

Ker so rezultati poskusne serije pokazali, da naj bi nosilci SiO<sub>2</sub> izboljšali delovanje titanovega dioksida kot fotokatalizatorja, smo nadaljevali s pripravo druge serije. Priprava je potekala po istem postopku kot pri prvi seriji, pogojev nismo spreminjali, znižali smo le časovne intervale obsevanja, saj je poskusna serija kazala na dobro odzivnost fotokatalizatorja na UV-svetlobo. Za vsako skupino vzorcev (TiO<sub>2</sub>/SBA-15 – D; TiO<sub>2</sub>/KIL-2 – E; TiO<sub>2</sub> - F) je bilo narejenih po 6 vzorcev, narejeni in analizirani so bili pod enakimi pogoji, kar nam je omogočilo spremljanje ponovljivosti.

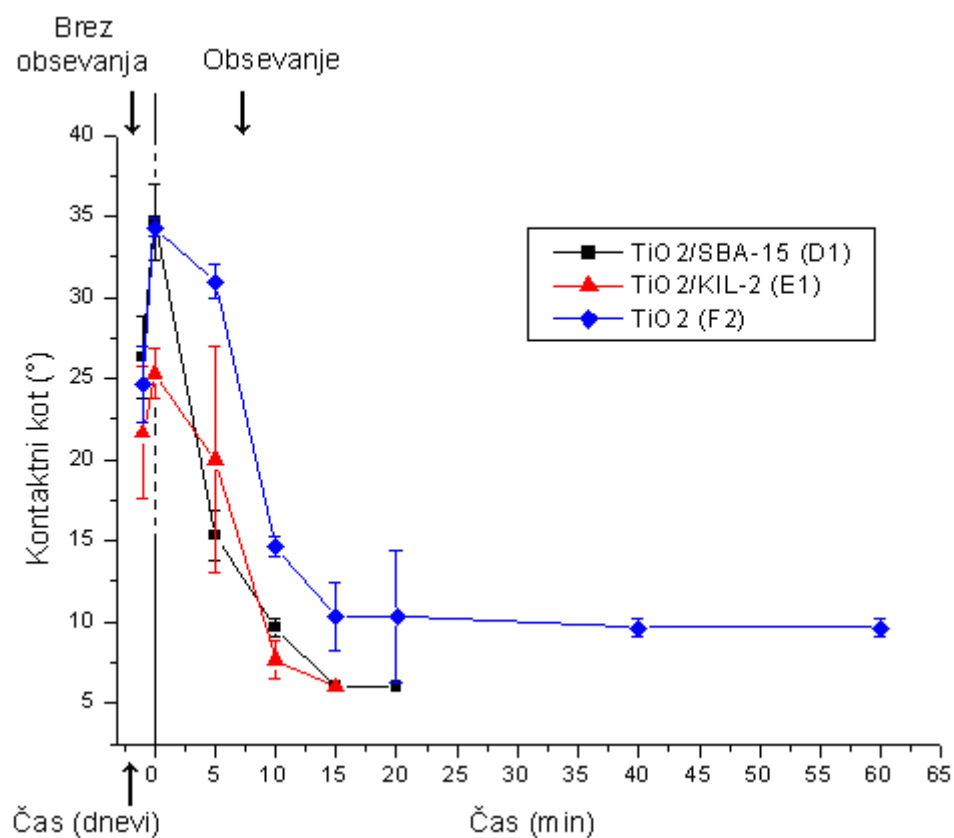
Slike 23 (a, b, c) prikazujejo rezultate ponovitvene serije, dobljene pri merjenju kontaktnih kotov, po različnih intervalih obsevanja z UV-svetlobo. Za vsako skupino vzorcev je na grafu prikazan reprezentativen vzorec, torej vzorec, katerega kontaktni kot kapljice je, za skupino značilno, padal glede na čas obsevanja; rezultati so se med vzorci v isti skupini sicer nekoliko razlikovali, trend upadanja kontaktnih kotov s časom obsevanja pa je enak. Kontaktni kot vsakega pripravljenega vzorca smo izmerili takoj po končanem termičnem utrjevanju, ko je torej bil vzorec vzet iz peči in je bila površina tanke plasti čista. Nadalje pa smo vzorce, pred naslednjim merjenjem kontaktnega kota in obsevanjem v UV-osvetljevalniku, pustili na zraku, in sicer 1 dan (Slika 23(a)), 3 dni (Slika 23(b)) ter 7 dni (Slika 23(c)) – ta časovni interval, v katerem so bili vzorci puščeni na zraku je na grafih prikazan z negativnimi števili (v tem primeru negativne vrednosti na časovni skali predstavljajo dneve in ne minut, kot to velja od ničle dalje). Čas nič pa predstavlja povprečno meritev kontaktnih kotov merjenih po določenem obdobju na

zraku (1 dan, 3 dni ter 7 dni), tik preden smo začeli z UV-obsevanjem vzorcev. Ker so bili vzorci na zraku brez zaščite (niso bili zaprti v škatli ali pokriti), so v tem času absorbirali nečistoče iz zraka, kar se kaže v povečani hidrofobnosti površine vzorcev. Tisti vzorci, ki so bili izpostavljeni zraku več časa, imajo zato temu primeren višji kontaktni kot ob času nič kot tisti vzorci, ki so bili zraku izpostavljeni manj časa, saj se je nečistoča akumulirala krajši čas; vzorci, ki so bili izpostavljeni zraku 1 dan (24 ur, Slika 23(a)) so imeli ob času nič kontaktni kot med  $25^\circ$  in  $35^\circ$ , tisti vzorci, ki so bili zraku izpostavljeni 3 dni (Slika 23(b)) so imeli kontaktni kot med  $34^\circ$  in  $44^\circ$ , vzorcem, ki pa so bili na zraku 7 dni (Slika 23(c)), se je kontaktni kot povišal na od  $44^\circ$  do  $48^\circ$ .

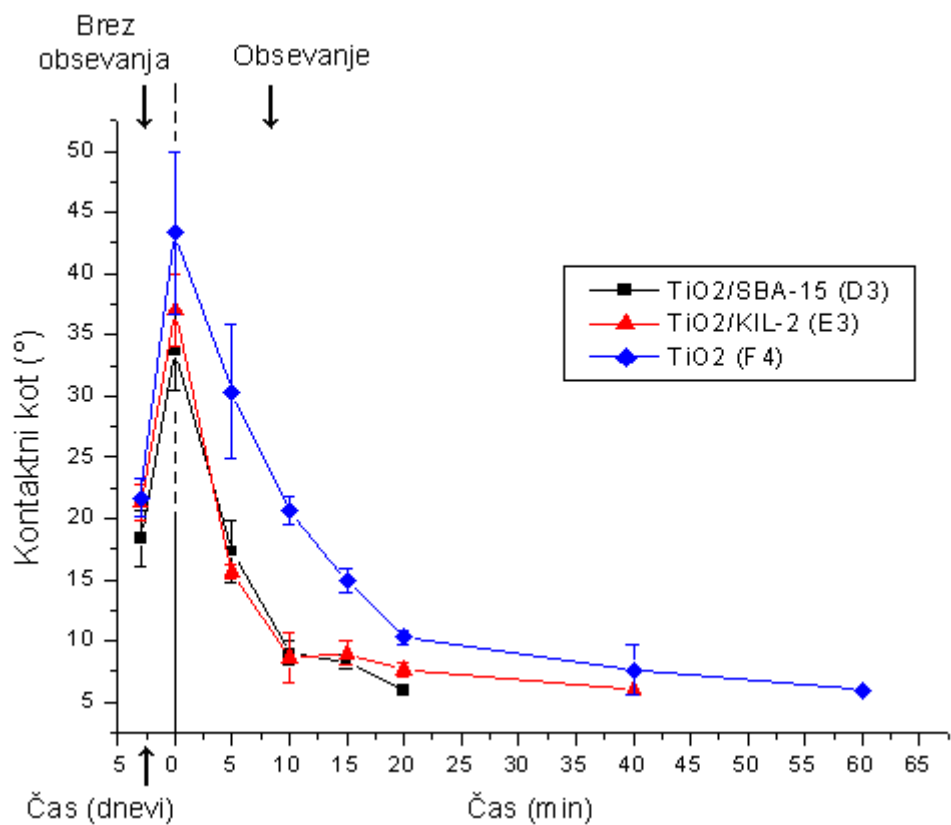
Iz Slike 23 (a, b, c) je tudi razvidno, da se kontaktni kot s časom obsevanja zmanjšuje hitreje pri vzorcih, pri katerih je  $\text{TiO}_2$  vezan na nosilec  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ter  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ), pri čemer imata  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ter  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  podoben trend padanja kontaktnih kotov s povečevanjem obsevalnega časa, odstopanje od tega trenda je opazno le pri vzorcih, izpostavljenih zraku 7 dni (Slika 23(c)), kjer vzorec  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  kaže manjšo aktivnost v primerjavi z vzorcem  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ . Omeniti je potrebno, da imajo v drugi seriji standardni odkloni manjše vrednosti, kot je to očitno v prvi seriji; za večja odstopanja lahko razloge iščemo v neravni površini samih tankih plasti ter v neenakomerni razporejenosti nečistoč na površini tankih plasti, saj so praviloma standardni odkloni manjši z višanjem časa UV-obsevanja, ko se torej vzorec nečistoče razgradi.

Rezultati druge serije so potrdili ugotovitve prve serije – v okviru preskusa superhidrofilnosti silicijev dioksid, kot nosilec, pripomore k izboljšanju fotokatalitske aktivnosti vzorcev.

a)

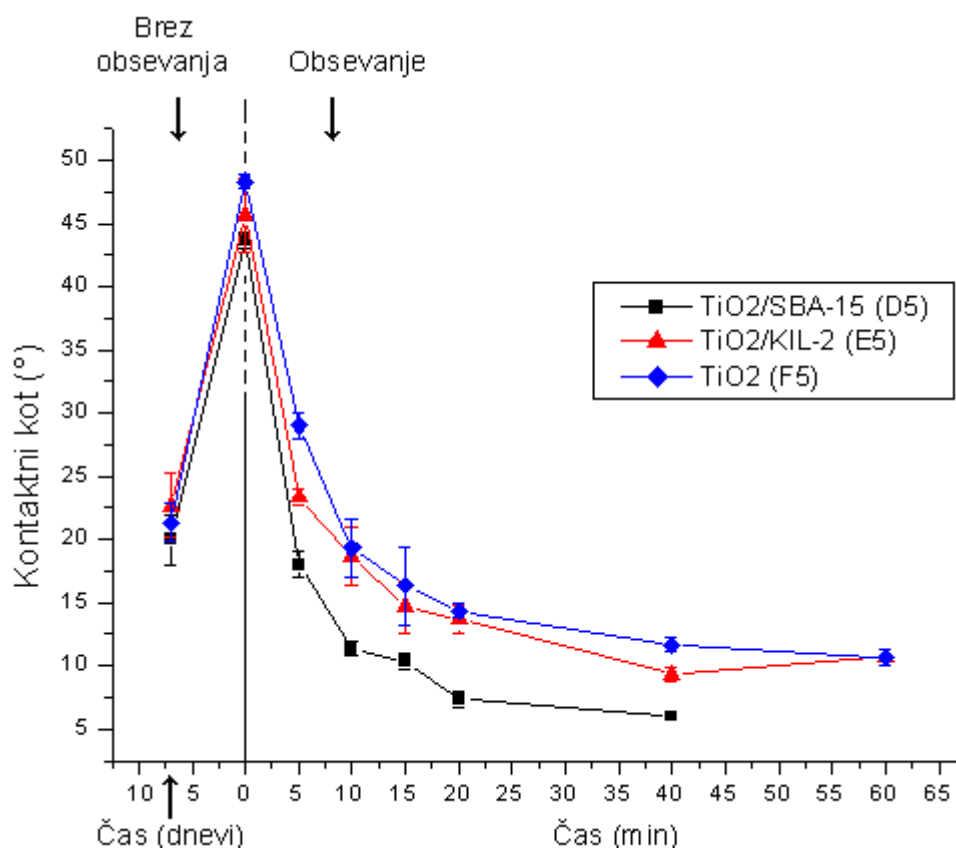


b)





c)



**Slika 23:** Primerjava aktivnosti med običajno nanostrukturiranimi tankimi plastmi TiO<sub>2</sub> brez urejenosti mezostrukture s tankimi plastmi TiO<sub>2</sub>, ki so kombinirane z mezoporozno strukturo silicijevega dioksida za drugo serijo – negativni čas pomeni meritev kontaktnega kota čistih vzorcev, čas 0 pa kontaktni kot izmerjen po enem (a), treh (b) oziroma sedmih (c) dneh, ko so bili vzorci izpostavljeni zraku.

#### 4.1.3 Preskus z metil stearatom

Preskus o fotoinducirani superhidrofilnosti je torej potrdili aktivnost pripravljenih vzorcev, nadalje je bilo potrebno preveriti, ali vzorci uspešno razgrajujejo organske polutante. Zato smo na istih vzorcih opravili še preskus z maščobno spojino (metil stearatom), ki je imela vlogo organskega onesnaževala. Na tanke plasti smo z metodo potapljanja (10 cm min<sup>-1</sup>), nanесли plast metil stearata, predhodno pa smo vzorce predobsevali 24 ur in očistili s tehničnim etanolom, s tem smo zagotovili čistočo vzorca.

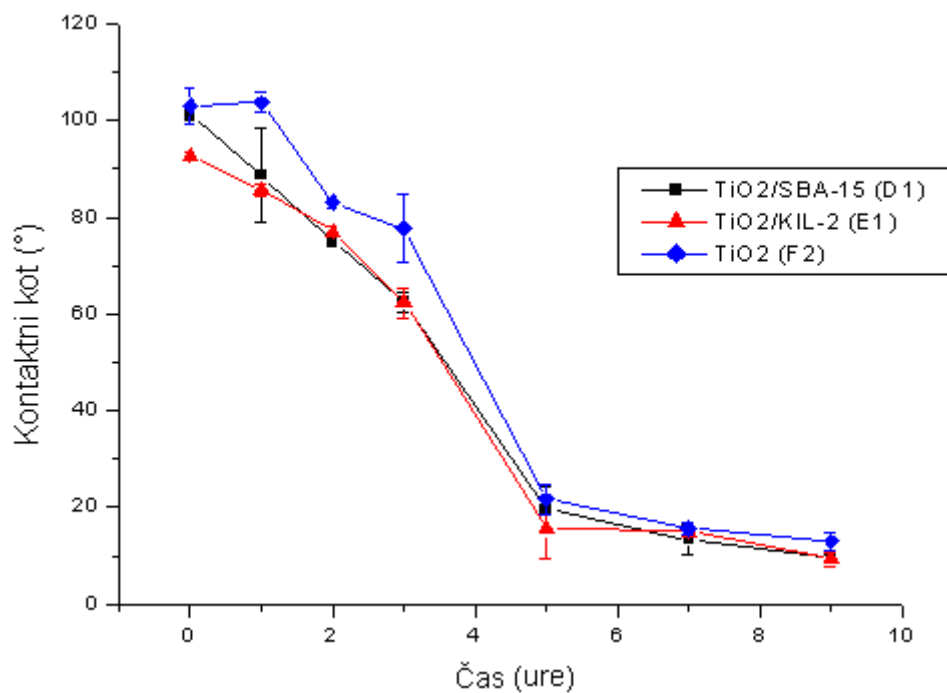
Ponovno smo vzorce različne časovne intervale osvetljevali v UV-osvetljevalniku ter merili, kako se s časom osvetljevanja spreminja kontaktni kot glede na kontaktni kot, izmerjen pred obsevanjem. Osvetljevanje z UV-svetlobo je razlog za aktivnost, ki je osnova razgradnje maščobne spojine na tankih plasteh. Glede na pozitivne rezultate preskusa superhidrofilnosti gre pričakovati, da bo z naraščanjem obsevalnega časa izmerjeni kontaktni kot vodne kapljice upadal, površina tankih plasti bi postajala ponovno hidrofilna, plast metil stearata na naših vzorcih bi se torej razgrajevala. Preskus z metil stearatom smo opravili na 9 vzorcih (po 3 vzorci iz vsake skupine vzorcev v drugi seriji), in sicer tistih, ki so bili pri preskusu superhidrofilnosti bolj aktivni od ostalih.

Slike 24, 25, 26 prikazujejo rezultate preskusa z metil stearatom, grafi so ločeni zato, da bi zagotovili boljšo preglednost. Plast metil stearata močno zviša vrednost kontaktnega kota. Kot je opaziti, se z večanjem obsevalnega časa le-ti postopno nižajo, pri čemer se po 5 urah obsevanja koti pri vseh vzorcih ne spreminjajo več bistveno. S Slik 24, 25, 26 lahko razberemo, da se ponovno nekoliko hitreje maščoba razgrajuje pri vzorcih, pri katerih je TiO<sub>2</sub> vezan na nosilec SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2), pri čemer imata, ponovno pri vseh vzorcih, TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2 podoben trend padanja kontaktnih kotov s povečevanjem obsevalnega časa. To potrjujejo tudi podatki iz Tabele 3; pregled časa, ki je potreben, da kontaktni koti vzorcev padejo na 45° pokaže, da vzorci TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2 potrebujejo približno 30 minut manj kot vzorci TiO<sub>2</sub>. Velja pa omeniti 3 izjeme vzorcev in sicer D5 (TiO<sub>2</sub>/SBA-15), E5 (TiO<sub>2</sub>/KIL-2) ter F5 (TiO<sub>2</sub>), ki so sicer prikazani tudi na Sliki 24. Vsi trije vzorci izkazujejo večjo aktivnost kot ostali vzorci v njihovi skupini, kar lahko pripišemo drugačni poziciji pod UV-svetlobo – močnejša intenziteta svetlobe. Še vedno pa sledijo trendu, da so torej vzorci z dodanim nosilcem SiO<sub>2</sub> aktivnejši kot tisti brez nosilca.

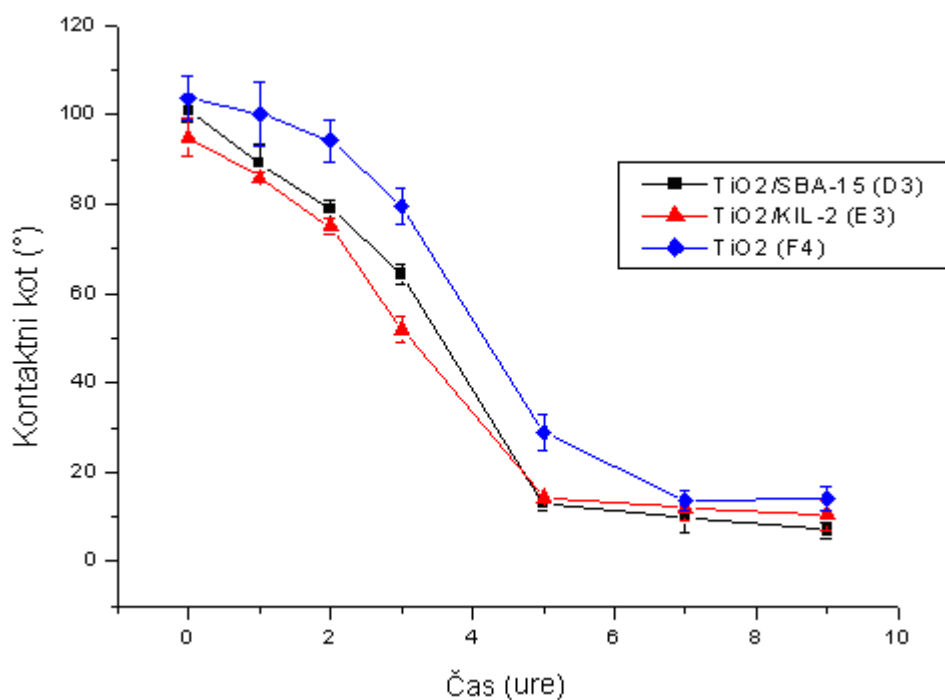
Po 9 urah obsevanja se je na vzorcih TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2 maščobna spojina razgrajevala hitreje kot na vzorcu TiO<sub>2</sub>. Vzorci, ki so prikazani na Sliki 24, so vzorci, ki jih pri preskusu superhidrofilnosti lahko vidimo na Sliki 23(a), enako velja za Sliki 25 in 23(b) ter 26 in 23(c). Pozornost moramo nameniti tudi najnižjim kontaktnim kotom glede na čas obsevanja pri obeh preskusih, saj nam ta primerjava teoretično omogoča predstavo o tem, kolikšna površina plasti metil stearata se je razgradila; vrednost kontaktnega kota vzorcev se po devetih urah obsevanja zelo približa vrednosti kontaktnega kota pri preskusu superhidrofilnosti, navadno predstavlja razlika 4° ali manj, le vzorci TiO<sub>2</sub> izkazujejo višje vrednosti razlik v kontaktnih kotih v primerjavi med obema preskusoma (do 8°). Poleg tega velja omeniti nizke vrednosti standardnih odklonov pri meritvah kontaktnega kota pri zadnjem časovnem intervalu za vse vzorce, kar pomeni, da je razgradnja potekala homogeno preko celotne površine. Iz teh podatkov lahko sklepamo, da so tanke plasti po 9 urah obsevanja v UV-osvetljevalniku razgradile ves oziroma večino metil stearata.

**Tabela 3:** Razgradnja metil stearata – čas, po katerem kontaktni kot pade na 45°

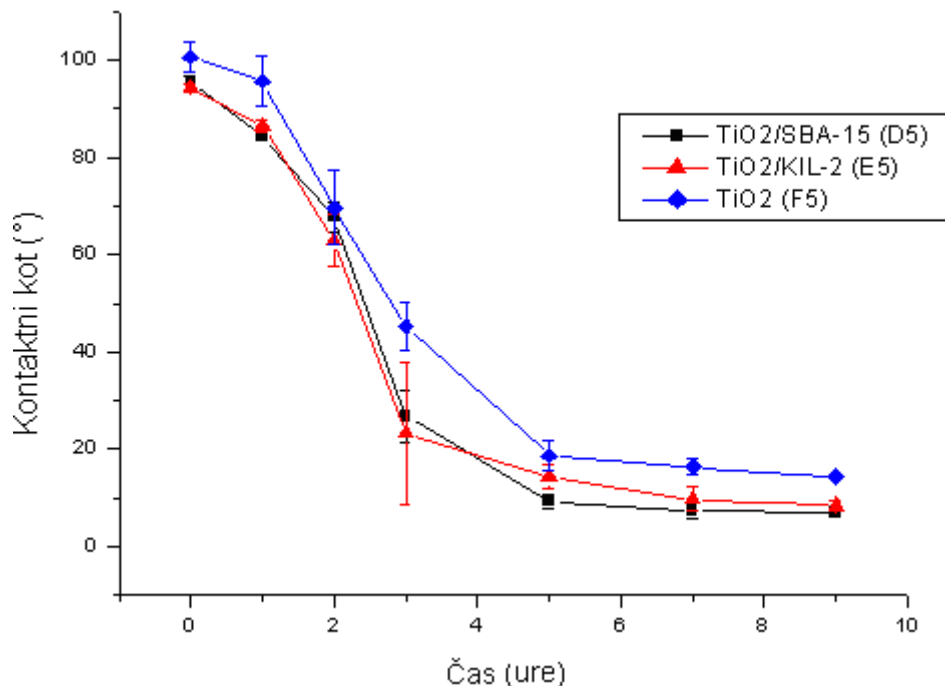
Tanka plast	Oznaka vzorca	Čas, po katerem kot pade na 45°
TiO <sub>2</sub> /SBA-15	D1	3h 48min
	D3	3h 42min
	D5	2h 36min
TiO <sub>2</sub> /KIL-2	E1	3h 42min
	E3	3h 24min
	E5	2h 30min
TiO <sub>2</sub>	F2	4h 06min
	F4	4h 24min
	F5	3h 02min



**Slika 24:** Graf razgradnje metil stearata za vzorce D1 (TiO<sub>2</sub>/SBA-15), E1 (TiO<sub>2</sub>/KIL-2) ter F2 (TiO<sub>2</sub>)



**Slika 25:** Graf razgradnje metil stearata za vzorce D3 (TiO<sub>2</sub>/SBA-15), E3 (TiO<sub>2</sub>/KIL-2) ter F4 (TiO<sub>2</sub>)



**Slika 26:** Graf razgradnje metil stearata za vzorce D5 (TiO<sub>2</sub>/SBA-15), E5 (TiO<sub>2</sub>/KIL-2) ter F5 (TiO<sub>2</sub>)

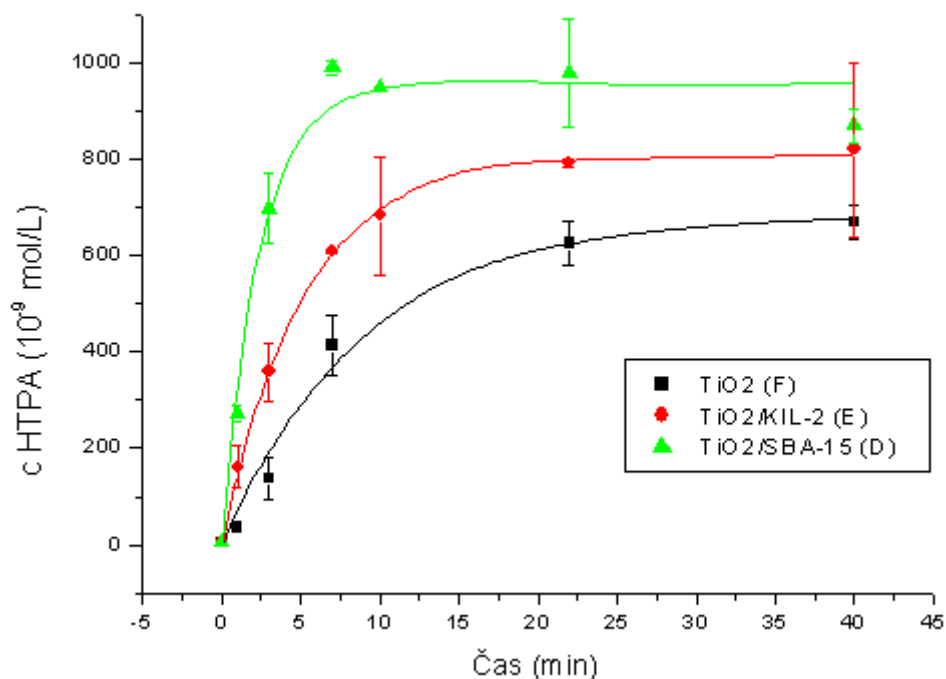
#### 4.1.4 Preskus s tereftalno kislino

Predhodna preskusa, s katerima smo želeli pridobiti podatke o aktivnosti vzorcev ter predvsem informacijo o vplivu urejenosti strukture SiO<sub>2</sub> na fotokatalitsko aktivnost SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> tankih plasti, sta indirektni metodi, saj na fotokatalitsko aktivnost vzorcev sklepamo posredno, preko sprememb kontaktnega kota kapljice; zlasti pri preskusu z metil stearatom lahko na stopnjo razgradnje le-tega na tankih plasteh samo sklepamo preko kontaktnih kotov, nimamo pa neposrednih podatkov o kvantitativni razgradnji polutanta na tankih plasteh. Zato smo vzorce izpostavili preskusu, ki omogoča vpogled v kvantitativno razgradnjo polutanta.

Kljub temu, da smo tudi v tem primeru za testiranje uporabili več vzorcev, pa celotnega preskusa nismo izpeljali na vsakem vzorcu posebej, temveč smo preskus opravili za določeno skupino vzorcev. Posamezna skupina (bodisi TiO<sub>2</sub>/SBA-15, TiO<sub>2</sub>/KIL-2 ali TiO<sub>2</sub>) je obsegala 6 vzorcev. Na vsak vzorec je bila TPA nanešena z metodo potapljanja (10 cmmin<sup>-1</sup>), nakar je bila plast posušena s sušilnikom (fenom) in nato obsevana v UV-osvetljevalniku - vsak vzorec smo osvetljevali določen časovni interval. Po obsevanju pa smo vzorce spirali z raztopino etanola in deionizirane vode (volumsko razmerje EtOH:H<sub>2</sub>O = 1:1), sledila je analiza s HPLC-FLD. Ker imamo opraviti z zelo majhnimi koncentracijami je ključnega pomena, da je metoda zelo občutljiva in natančna. Postopek smo ponovili dvakrat, na istih vzorcih, le da smo za posamezen časovni interval obsevanja zamenjali vzorce kot v prvi ponovitvi. Vzorce smo pred ponovitvami preskusa ustrezno očistili (24 ur predobsevanja, čiščenje z etanolom). Podroben opis postopka priprave se nahaja v poglavju 3.2.3. Vrednosti koncentracije HTPA za posamezno ponovitev se nahajajo v Tabeli 4, začetna kinetika nastajanja HTPA oziroma grafična predstavitev povprečnih podatkov pa je predstavljena na Sliki 27, kjer imamo tudi podatkom prilagojeno krivuljo.

**Tabela 4:** Koncentracije HTPA pri različnih časovnih intervalih obsevanja (D - TiO<sub>2</sub>/SBA-15, E - TiO<sub>2</sub>/KIL-2, F - TiO<sub>2</sub>, \* - podatki so bili izločeni, saj so odstopanja prevelika)

Vzorec	Čas obsevanja [min]	c(HTPA) [10 <sup>-9</sup> Mmin <sup>-1</sup> ]	Vzorec	Čas obsevanja [min]	c(HTPA) [10 <sup>-9</sup> Mmin <sup>-1</sup> ]
D1	0	0	D5	0	0
D1	1	40	D5	1	36,6
D3	3	106	D1	3	91,5
D5	7	142	D3	7	139
D1	10	134,5	D5	10	99,2*
D3	22	149,9	D1	22	127,7
D5	40	126,8	D3	40	119,7
E1	0	0	E5	0	0
E1	1	18	E5	1	26,7
E3	3	44,2	E1	3	56,5
E5	7	85,7	E3	7	86,4
E1	10	108,9	E5	10	84,2
E3	22	111,4	E1	22	112,9
E5	40	134,1	E3	40	98,1
F2	0	0	F5	0	0
F2	1	5	F5	1	4
F4	3	14,8	F2	3	23,2
F5	7	52	F4	7	64,6
F2	10	36,5*	F5	10	43,2*
F4	22	83,9	F2	22	93,3
F5	40	91,1	F4	40	98,4



**Slika 27:** Graf nastanka HTPA

Kljub temu, da so bili isti vzorci uporabljeni za več različnih preskusov, lahko iz rezultatov vidimo, da še vedno izkazujejo aktivnost in sicer lahko opazimo, da s povečevanjem časa obsevanja nastaja in narašča koncentracija HTPA kot eden glavnih razpadnih produktov tereftalne kisline, kar pomeni, da fotokatalitsko aktivne tanke plasti razgrajujejo TPA. Ker je HTPA prisotna že takoj prvo minuto obsevanja pomeni, da se tudi razgradnja TPA začne takoj, pri čemer s časom obsevanja, narašča tudi koncentracija HTPA. Seveda je potrebno opozoriti, da nastajanje HTPA pomeni le začetno fazo razgradnje TPA, saj tu prevladuje nastajanje HTPA nad njeno razgradnjo, procesa se nato izenačita, nadalje pa prevladuje razgradnja HTPA (Černigoj in sod., 2010). Takrat koncentracija HTPA ne narašča več; iz točk grafa na Sliki 27 lahko razberemo ravno to, da se je naraščanje koncentracije HTPA ustavilo, torej lahko predvidevamo, da bi ob nadaljevanju preskusa videli, da se začne HTPA predvsem razgrajevati in posledično bi njena koncentracija začela padati – zaradi fotokatalitske aktivnosti se posledično tudi sama razgradi (Černigoj in sod., 2010). Ta trend upadanja koncentracije HTPA je viden za skupino vzorcev TiO<sub>2</sub>/SBA-15, kjer koncentracija HTPA, ko doseže najvišjo raven, že kaže znake upadanja. Ponovno lahko trdimo tudi, da so bolj aktivni vzorci, pri katerih je TiO<sub>2</sub> vezan na nosilec SiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2). Na Sliki 27 so izdelane krivulje, ki se prilegajo točkam grafa, s pomočjo katerih je jasno razvidno, da krivulji koncentracij skupin vzorcev TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2 naraščata hitreje, koncentracija HTPA torej hitreje narašča in posledično lahko sklepamo, da se zato hitreje in učinkoviteje razgrajuje tudi TPA.

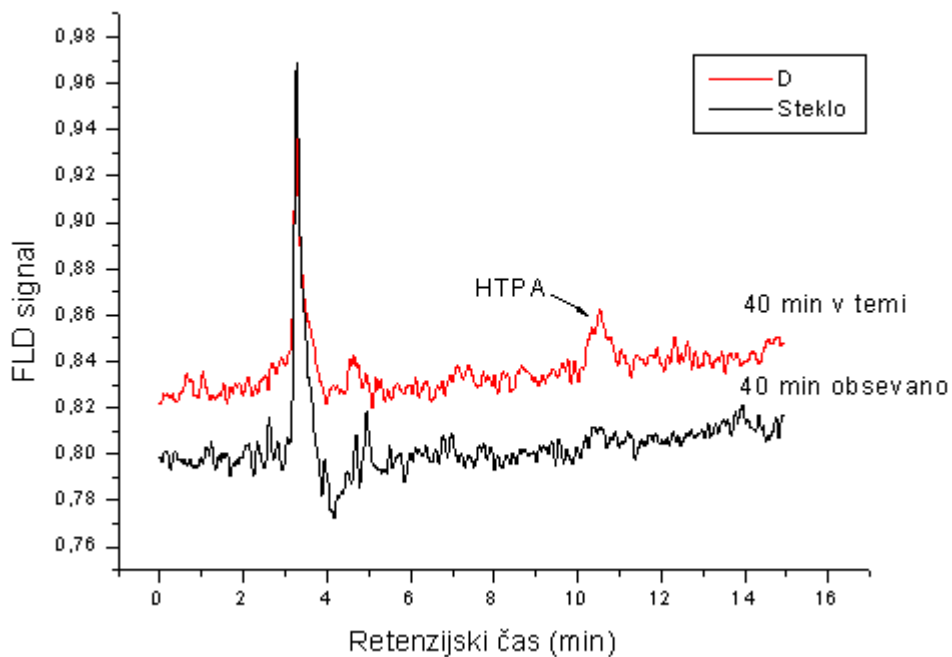
V Tabeli 5 so podane konstante hitrosti nastajanja HTPA, ki potrjujejo trditev, da nosilec SiO<sub>2</sub> pripomore k izboljšanju fotokatalitske aktivnosti; skupina z vzorci, na katere so bile nanese tanke plasti zgolj titanovega dioksida ( $k_1 = 75 \pm 10 \cdot 10^{-9} \text{ Mmin}^{-1}$ ) je imela približno 2-krat manjšo aktivnost kot skupina TiO<sub>2</sub>/KIL-2 ( $k_1 = 159 \pm 4 \cdot 10^{-9} \text{ Mmin}^{-1}$ ) ter kar 5-krat manjšo aktivnost kot skupina TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ( $k_1 = 405 \pm 57 \cdot 10^{-9} \text{ Mmin}^{-1}$ ).

**Tabela 5:** Konstante hitrosti nastajanja HTPA  $k_1$  za skupine vzorcev  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  ali  $\text{TiO}_2$  poleg časovnega pregleda, po katerem pade kot na  $45^\circ$  pri razgradnji metil stearata

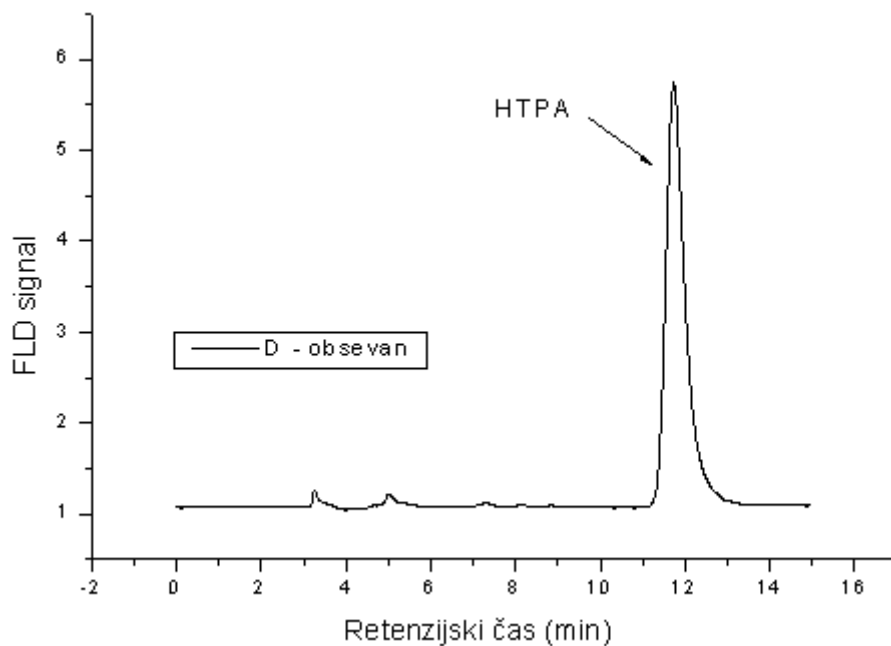
Tanka plast	Oznaka vzorca	Čas, po katerem kot pade na $45^\circ$ [metil stearat]	Konstante hitrosti nastajanja HTPA $k_1$ [ $10^{-9}$ Mmin $^{-1}$ ]
$\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	D1	3h 48min	$405 \pm 57$
	D3	3h 42min	
	D5	2h 36min	
$\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$	E1	3h 42min	$159 \pm 4$
	E3	3h 24min	
	E5	2h 30min	
$\text{TiO}_2$	F2	4h 06min	$75 \pm 10$
	F4	4h 24min	
	F5	3h 02min	

Kromatogrami na Sliki 28 pokažejo razliko v fluorescenčnem signalu, ki temelji na samem  $\text{TiO}_2$  kot katalizatorju in vzvodu za njegovo delovanje, torej UV-svetlobi. Uporabili smo 2 vzorca, kjer smo na en vzorec poleg nanese tanke plasti fotokatalizatorja nanесли še tanko plast TPA in postavili v temo za 40 minut ter drugi vzorec, kjer smo na mikroskopsko steklo brez fotokatalitske plasti nanесли TPA in obsevali 40 minut v UV-osvetljevalniku. Oba vzorca smo nato izpirali po enakem postopku kot ostale fotokatalitsko aktivne vzorce. Kromatogram pokaže, kako nizek je fluorescenčni signal, kjer ni prisotne kombinacije fotokatalizator – UV-obsevanje, v primerjavi s fluorescenčnim signalom vzorca s fotokatalitsko plastjo in obsevanjem v UV-osvetljevalniku (Slika 29). S tem smo pokazali pomen kombinacije fotokatalizator – UV-obsevanje, ki je potrebna, da prihaja do razgradnje organskih polutantov. Slednji vzorec torej učinkovito razgrajuje TPA, medtem ko ostaja pri ostalih dveh vzorcih TPA stabilna in ne kaže znakov razgradnje.

Omeniti je potrebno še odstopanja, razvidna v Tabeli 4. Ker so določeni podatki o koncentracijah preveč odstopali, smo jih pri grafičnem prikazu podatkov izločili. Razlog za velika odstopanja lahko iščemo v dotrajanosti vzorcev, ki so bili uporabljeni za različne preskuse, slabo predočiščenim vzorcem ali v nenatančnem izpiranju vzorca. Enake razloge lahko povežemo tudi za večje standardne odklone pri določenih točkah na grafu. Kljub temu pa lahko trdimo, da so vzorci še vedno aktivni, torej tanke plasti izkazujejo obstojnost.



**Slika 28:** Kromatograma fluorescenčnih signalov za vzorce, kjer ni bilo pogojev za razgradnjo TPA; posledično je signal za HTPA zelo nizek



**Slika 29:** Kromatogram fluorescenčnega signala za vzorec, ki je bil po nanosu TPA obsevan z UV-svetlobo; posledično se je TPA razgrajevala, nastajala je HTPA

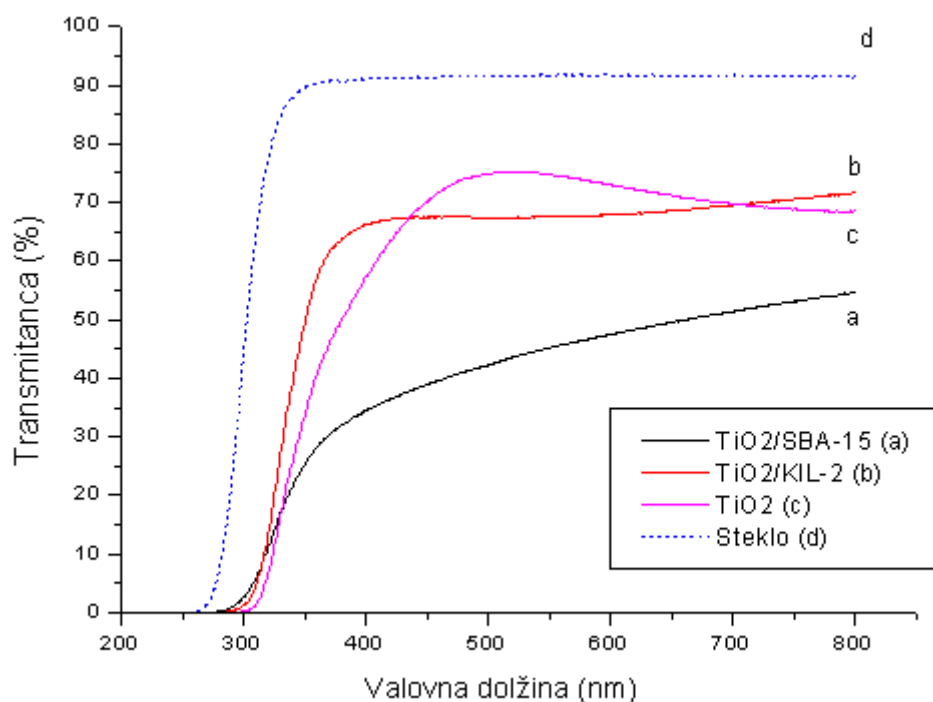


## 4.2 Rezultati karakterizacije materialov

### 4.2.1 UV-Vis spektroskopija

Slika 30 prikazuje UV-Vis spekter prepustnosti za vzorce ter za samo steklo, ki je služilo kot podlaga za nanos tankih plasti. Na vse 3 vzorce sta bili naneseni dve plasti sola, ker smo nanašali tanke plasti z metodo potapljanja, pa je potrebno omeniti tudi, da sta na vsaki strani mikroskopskega stekelca naneseni 2 plasti. Iz slike je razvidno, da ima čisto steklo (d) nad 90% prepustnost svetlobe, medtem ko je pri ostalih vzorcih prepustnost razumljivo nižja zaradi aplikacije tankih plasti. Pri vzorcih TiO<sub>2</sub>/KIL-2 (b) ter TiO<sub>2</sub> (c) nanos tankih plasti zmanjša prepustnost za 15 oziroma 25 odstotkov v primerjavi s čistim steklom. Najbolj je na prepustnost svetlobe vplivala tanka plast vzorca TiO<sub>2</sub>/SBA-15 (a), kjer je prepustnost pri valovni dolžini 400 nm šele 35-odstotna, z višanjem valovne dolžine pa konstantno narašča, vendar ne doseže prepustnosti ostalih dveh vzorcev. Ta ugotovitev sovпада tudi z vizualnimi lastnostmi vzorcev, saj so bile tanke plasti vzorca TiO<sub>2</sub>/SBA-15 (a) bolj mlečnate glede na druga dva vzorca, ki sta bila na videz transparentna (Slika 2) ter SEM analizami, ki so pokazale razlog homogenega mlečnatega videza tankih plasti vzorca (podpoglavje 4.2.4).

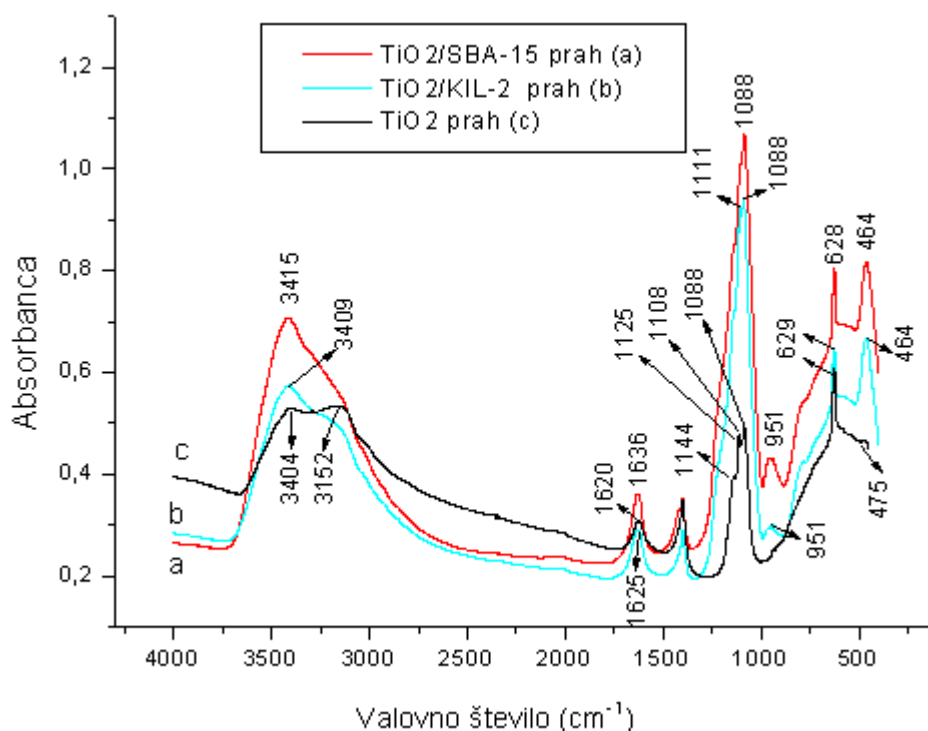
Iz transmisijskega spektra je razvidno tudi, da so vsi vzorci prepustni v območju vidne svetlobe, na prehodu v območje UV svetlobe pa opazimo izrazito znižanje prepustnosti, kar pomeni, da tanke plasti UV svetlobo absorbirajo, za razliko od čistega stekla, ki je prepustno že v območju valovnih dolžin UV svetlobe. Tako lahko trdimo, da nanos tankih plasti vpliva na prepustnost. Za razliko od čistega stekla se pri vzorcih poveča prepustnost svetlobe šele v območju vidne svetlobe (od 380 nm naprej). Oscilacije krivulj, ki jih je opaziti pri vzorcih TiO<sub>2</sub>/KIL-2 (b) ter TiO<sub>2</sub> (c) pri valovnih dolžinah med 800 in 380 nm, gre pripisati interferencam med substratom (čistim steklom) ter tankimi plastmi (Yu in sod., 2002).



**Slika 30:** UV-Vis spekter prepustnosti svetlobe za vzorce ter za samo steklo, ki je služilo kot podlaga za nanos tankih plasti

#### 4.2.2 FT-IR spektroskopija

Za analizo s FT-IR spektroskopijo nismo uporabljali vzorcev na steklu, ampak smo pripravili prahove iz istih nanokristaliničnih solov, iz katerih smo z metodo potapljanja pripravili tanke plasti na mikroskopskih stekelcih. Spektri FT-IR analize prahov TiO<sub>2</sub>/SBA-15 (a), TiO<sub>2</sub>/KIL-2 (b) ter TiO<sub>2</sub> (c) so prikazani na sliki 31. Spektri so si med sabo dokaj podobni, manjše razlike pa seveda obstajajo pri valovnih številih vrhov zaradi različne sestave vzorcev. (Višja absorbanca prahov TiO<sub>2</sub>/SBA-15, TiO<sub>2</sub>/KIL-2 v primerjavi z TiO<sub>2</sub> je predvsem očitna v območju valovnih števil 1000 in 1300 cm<sup>-1</sup>, predvsem višjo absorbanco izkazujejo prahovi TiO<sub>2</sub>/SBA-15 v območju valovnih števil 3000 in 3600 cm<sup>-1</sup> ter pod 800 cm<sup>-1</sup>).



**Slika 31:** Spektri FT-IR analize prahov  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  ter  $\text{TiO}_2$

Na FT-IR spektru v območju valovnih števil od 400 do  $4000\text{ cm}^{-1}$  opazimo 4 glavne absorpcijske regije in sicer med  $3000$  in  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300$  in  $1800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000$  in  $1300\text{ cm}^{-1}$  ter območje pod  $800\text{ cm}^{-1}$ . Absorpcijski trakovi z valovnima številoma okrog  $3400\text{ cm}^{-1}$  ter okrog  $1640\text{ cm}^{-1}$  kažejo bodisi na prisotnost hidroksilnih skupin bodisi površinsko vezane vode; raztezanje (vzdolžna valenčna nihanja) vezi (O–H) obeh absorbira IR valovanje pri  $3400\text{ cm}^{-1}$ , upogibna nihanja teh-istih vezi pa absorbirajo pri približno  $1640\text{ cm}^{-1}$  (Nag in sod., 2007). Hidroksilne skupine, katerih absorpcijski trak povezujemo z valovnim številom v območju  $3400\text{ cm}^{-1}$ , pripadajo Ti-OH (Kanna in Wongnawa, 2008), pri čemer je ob prisotnosti silicijevega dioksida raztezanje vezi med O in H pripisati tudi hidroksilnim skupinam v Si-OH. Pri naših vzorcih vidimo, da sta traka prahov  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ( $3415\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  ( $3409\text{ cm}^{-1}$ ) pozicionirana pri višjih valovnih številih, medtem ko se vzorec  $\text{TiO}_2$  ( $3404\text{ cm}^{-1}$ ,  $3152\text{ cm}^{-1}$ ) razteza proti nižjim. Enak trend je opazen pri valovnem številu okrog  $1640$ , vsi vzorci pa absorbirajo pri nižjih valovnih številih od literaturnega podatka -  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ( $1636\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ) ter  $\text{TiO}_2$  ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ).

Absorbanca pri valovnem številu okrog  $1080\text{ cm}^{-1}$  je pripisana simetričnim in asimetričnim raztezanjem vezi Si–O–Si (Ding in sod., 2005), kjer vzorci prahu, ki vsebujejo silicijev dioksid, absorbirajo močnejše. Pri enakem valovnem številu, okrog  $1088\text{ cm}^{-1}$  ter pri valovnih številih  $1145\text{ cm}^{-1}$ ,  $1112\text{ cm}^{-1}$  in  $637\text{ cm}^{-1}$  absorbira perklorat (Janik in sod., 1969). Ker pri pripravi sola  $\text{TiO}_2$  le-temu nismo zviševali pH po uporabi klorove(VII) kisline kot peptizatorja, kakor tudi nismo vzorcev (prahov) izpostavljali visoki kalcinacijski temperaturi, ki bi omogočila razgradnjo perklorata (Tasbihi in sod., 2010) se na traku, ki podaja prisotnost silicija, pojavljajo tudi vrhovi lastni perkloratu. Zlasti pri vzorcu  $\text{TiO}_2$  (spekter c na Sliki 31) lahko sklepamo, da gre pri valovnih številih med  $1144\text{ cm}^{-1}$  in  $1088\text{ cm}^{-1}$  za perklorat, saj temu vzorcu nismo dodajali silicijevega dioksida. Pri vzorcu  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  (spekter b) gre izpostaviti predvsem valovno število  $1111\text{ cm}^{-1}$ , ki ga lahko povežemo s perkloratom, medtem ko vzorec  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$

(spekter a) v tem kontekstu nima jasno izraženih vrhov perklorata. Prisotnost perklorata v naših vzorcih prahu potrjuje tudi XRD analiza (podpoglavje 4.2.3).

Ding in sodelavci (2005) poročajo, da se pojavi trak pri valovnem številu  $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ , ki je posledica asimetričnega raztezanja vezi povezave Si–O–Ti, ko se titanov dioksid veže na nosilni silicijev dioksid. Perathoner s sodelavci (2006) pa pripisuje trak nižje intenzitete pri valovnem številu  $966\text{ cm}^{-1}$  (SBA-15, Tasbihi in sod., 2010) in  $970\text{ cm}^{-1}$  (KIL-2, Tasbihi in sod., 2010) valenčnemu nihanju vezi silanolnih skupin v mezoporoznih materialih.

Trakovi z valovnimi števili pod  $800\text{ cm}^{-1}$  so značilni za vezi Ti–O–Ti v mreži titanovih oksidov (Velasco in sod., 1999).

### 4.2.3 XRD analiza

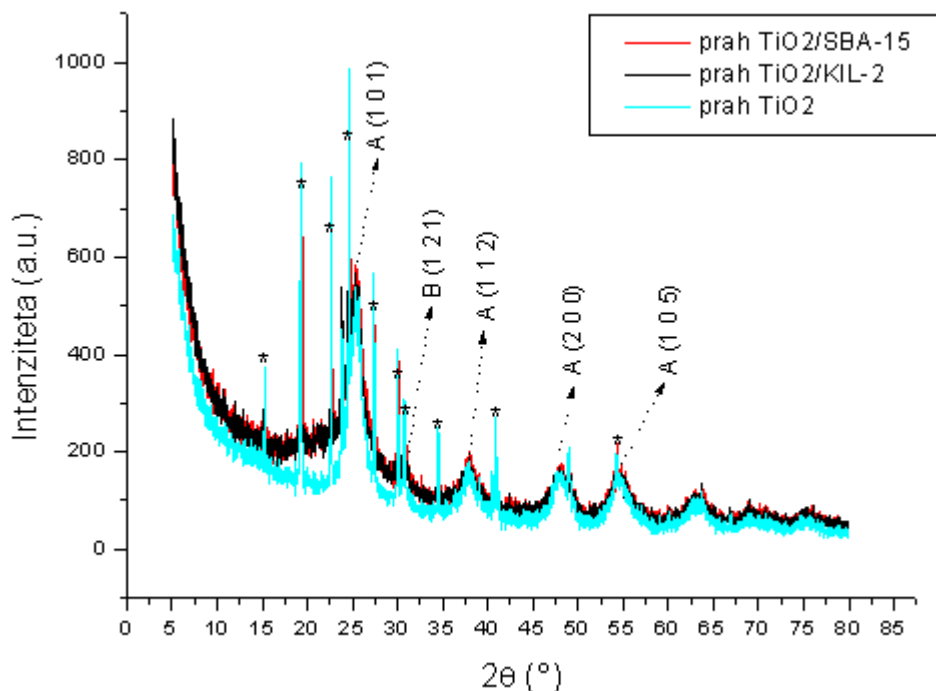
Ravno tako kot FT-IR analizo smo s prahovi opravili tudi X-žarkovno difrakcijsko analizo. Po bazi podatkov pripadajo naklonski vrhovi pri  $2\theta = 25.4^\circ$  (1 0 1),  $38.2^\circ$  (1 1 2),  $47.6^\circ$  (2 0 0),  $54.5^\circ$  (1 0 5) anatasu (značilna uklona za brookit in rutil pa sta pri  $2\theta = 30.8^\circ$  (1 2 1) oz. pri  $2\theta = 27.1^\circ$  (1 1 0)). Slika 32 prikazuje rezultate X-žarkovne difrakcijske analize prahov, iz katere je razvidno, da so prisotni vrhovi, ki pripadajo anatasu ter v manjši meri brookitu, ne pa tudi rutilu, kar ustreza podatkom, ki so jih ugotovili Tasbihi in sodelavci (2010), da imajo vzorci, narejeni z uporabo klorove (VII) kisline, prisotno predvsem anatazno kristalinično obliko z manjšim vrhom brookita. Rezultati so zadovoljivi, saj nam je analiza potrdila, da je bil sol  $\text{TiO}_2$  pripravljen dobro, saj je, poleg tega, da so vrhovi dosegli intenzitete, ki nakazujejo prisotnost kristaliničnih oblik (Tasbihi in sod., 2010), sol  $\text{TiO}_2$  vseboval skoraj izključno anatas, ki je najbolj aktivna kristalinična oblika titanovega dioksida, kljub temu da v procesu refluxa sol ni postal transparenten. Omeniti bi bilo potrebno tudi, da so bili prahovi, ravno tako kot vzorci na mikroskopskih stekelcih, obdelani z nizko temperaturo (toplotno utrjevanje pri  $150^\circ\text{C}$ , 2 uri), kar pomeni, da z nizko-temperaturno obdelavo vzorcev in primerno obdelavo sola (refluks, peptizator) dosežemo kristalinične oblike zadovoljive intenzitete (Tasbihi in sod., 2009).

Iz Slike 32 je razvidno tudi, da se pozicije vrhov za vzorec prahu brez nosilcev  $\text{SiO}_2$  (prah  $\text{TiO}_2$ ) kot za tiste vzorce z nosilci  $\text{SiO}_2$  (prahova  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ter  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ) glede na intenziteto ne razlikujejo veliko.

Ozki vrhovi (\*), ki se raztezajo nad vrhove, ki pomenijo kristalinične oblike titanovega dioksida, pripadajo  $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ti ozki vrhovi so nastali kot posledica interakcij med klorovo(VII) kislino ( $\text{HClO}_4$ ), katero smo uporabili kot peptizator, ki je omogočil, da se je sol  $\text{TiO}_2$  obdržal v koloidni obliki, s solom  $\text{TiO}_2$  (Tasbihi in sod., 2010); solu tudi nismo zviševali pH (podpoglavje 3.1.3). Dodamo lahko, da bi v tem primeru kalcinacija pri višjih temperaturah ( $600^\circ\text{C}$ ) pripomogla k razpadu spojine in vrhovi ne bi bili več opazni (Tasbihi in sod., 2010).

Določene so bile tudi velikosti kristalov anataza, ki se določa po Scherrerjevi enačbi z vrhom  $2\theta = 25.4^\circ$ , ki je najbolj intenziven. In sicer je bila velikost kristalov v prahu vzorca  $\text{TiO}_2$  enaka  $6,7\text{ nm}$ , velikost kristalov v  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  je bila  $4,7\text{ nm}$ , velikost kristalov v  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  pa  $4,6\text{ nm}$ . Velikosti delcev se ne razlikujejo veliko, vendar je pričakovano velikost kristalov v vzorcu  $\text{TiO}_2$  večja, saj so večji delci lahko posledica

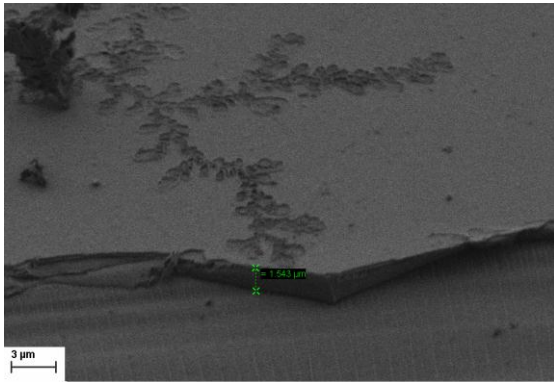
tega, da v tem primeru nimamo silicijeve matrice (kot pri vzorcih TiO<sub>2</sub>/SBA-15 ter TiO<sub>2</sub>/KIL-2) oziroma drugih motenj, ki bi ovirale kristalinično rast.



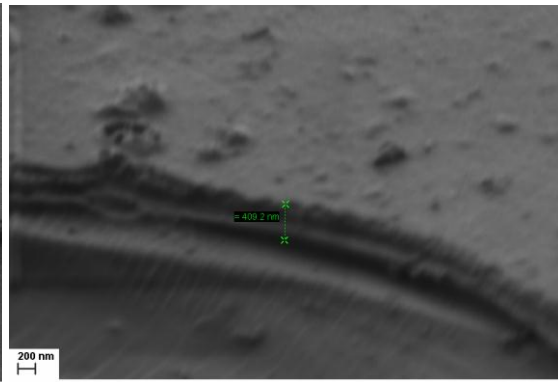
**Slika 32:** Rezultati X-žarkovne difrakcijske analize prahov

#### 4.2.4 SEM analiza

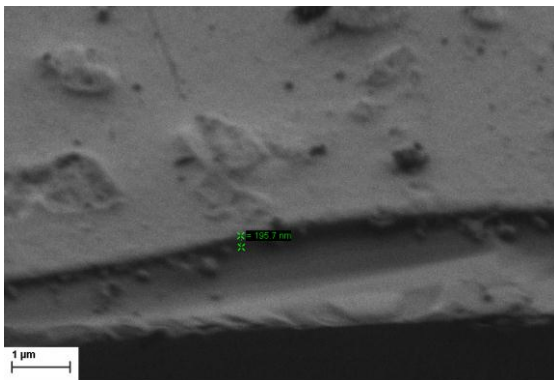
Na sliki 33 (a, b, c) in slikah 34 so prikazani posnetki narejene z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Na sliki 33 lahko vidimo debeline tankih plasti izbranih vzorcev, pri čemer se debeline plasti med vzorci zelo razlikujejo. Pri vzorcu, kjer so bile tanke plasti narejene samo iz TiO<sub>2</sub> (33 (a)) opazimo, da so tanke plasti debelejšje od ostalih dveh vzorcev, saj debelina znaša kar 1,5 μm. Debelina tanke plasti TiO<sub>2</sub>/KIL-2 (33 (b)) je za 3-krat manjša in sicer znaša približno 400 nm. Tanke plasti vzorca TiO<sub>2</sub>/SBA-15 (33 (c)) so najtanjšje in sicer znaša debelina okrog 200 nm. Kljub temu, da smo na vse 3 vzorce nanesti 2 plasti, je mogoče dve plasti opaziti le v profilu vzorca TiO<sub>2</sub>/KIL-2. Ker smo pri preskusih za določanje aktivnosti ugotovili, da so vzorci, katerim je bil dodan nosilni silicijev dioksid aktivnejši, tu pa izkazujejo manjšo debelino tankih plasti v primerjavi z vzorci, pri katerih so bile tanke plasti narejene iz samega TiO<sub>2</sub>, lahko sklepamo, da debelina tankih plasti v tem primeru ni tako ključna, temveč je bolj pomembna površina tankih plasti.



a)



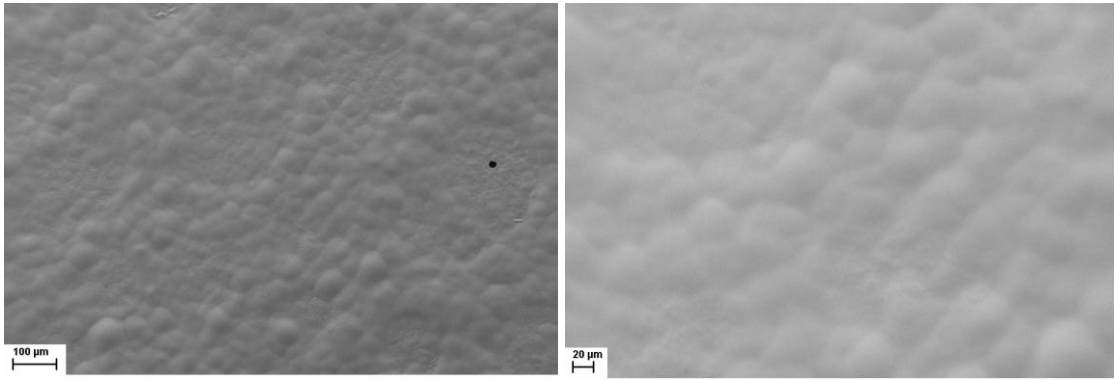
b)



c)

**Slika 33:** SEM slike debeline za vzorce: a - SEM slika debeline za vzorec  $\text{TiO}_2$  (debelina - 1,5  $\mu\text{m}$ ), b - SEM slika debeline za vzorec  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  (debelina - približno 400 nm), c -  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  (debelina približno 200 nm)

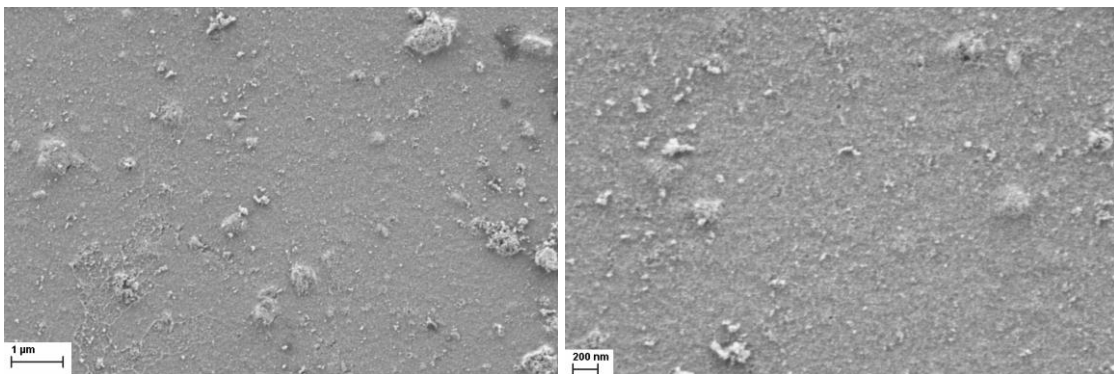
Morfologije površin za izbrane vzorce pa so prikazane na Slikah 34, 35 in 36. Sliki površine za vzorec  $\text{TiO}_2$  34 (a, b) pokažeta, da je mogoče jasno sliko posneti le z manjšo povečavo (100  $\mu\text{m}$ ), slika z večjo povečavo je motna, nanostrukture pri tem vzorcu torej ni mogoče razločiti. Površina je sicer homogena, vendar neravna, iz skale je razvidno, da je nagubana struktura na mikrometerskem in ne na nanometerskem nivoju. Pri vzorcih, ki predstavljata skupini vzorcev z dodanim nosilnim silicijevim dioksidom, pa lahko razločimo nanostrukturo. Pri vzorcu  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  (Slika 35 a, b) je pri povečavi 200 nm lahko opaziti površino, sestavljeno iz majhnih granul, torej ne gre za aglomeracijo delcev. Kljub temu pa homogeno površino heterogeno prekinjajo večji skupki. Struktura površine vzorca  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  (36 a, b) pri povečavi 200 nm zato v primerjavi z vzorcem  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$  izkazuje še večjo homogenost, saj je pojavnost takih tvorb skoraj neznatna. Kot smo že omenili, so bile tanke plasti vzorcev iz skupine  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  bolj mlečnate (Slika 21), kar se je odražalo tudi pri UV-Vis analizi (Slika 17), kjer je bila propustnost svetlobe teh tankih plasti najmanjša; razlog za mlečnat videz tankih plasti  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  so homogeno razporejeni izrastki (večje nanostrukture) na površini tanke plasti, ki so vidni pri povečavi 20  $\mu\text{m}$  (Slika 36 (a)).



a)

b)

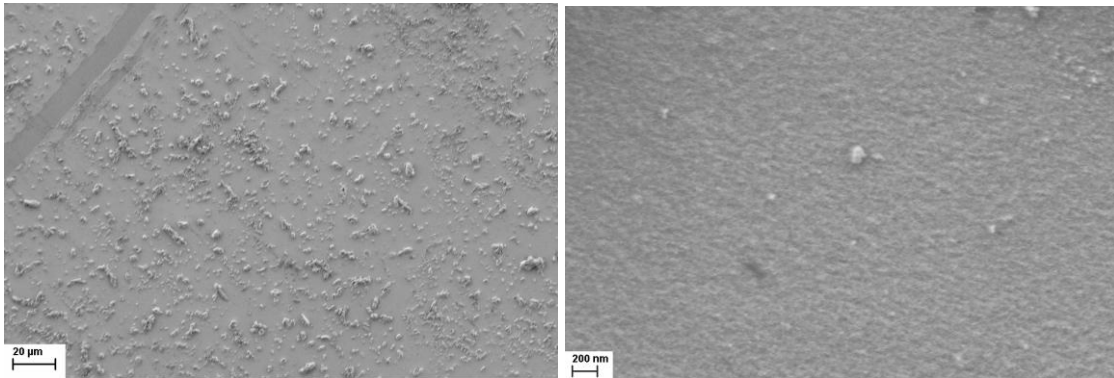
**Slika 34:** SEM slika površine za vzorec  $\text{TiO}_2$ ; a - povečava  $100 \mu\text{m}$ , b - povečava  $20 \mu\text{m}$



a)

b)

**Slika 35:** SEM slika površine za vzorec  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ ; a - povečava  $1 \mu\text{m}$ , b - povečava  $200 \text{nm}$



a)

b)

**Slika 36:** SEM slika površine za vzorec  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ; a - povečava  $20 \mu\text{m}$ , b - povečava  $200 \text{nm}$

## 5 ZAKLJUČKI

Zavedanja in zahteve o varovanju okolja razumljivo vodijo v iskanje novih ali izboljšav obstoječih metod čiščenja in razstrupljanja okolja.  $\text{TiO}_2$  katalizator je najučinkovitejši izmed polprevodniških materialov in kaže dobre rezultate na področju razgradnje zlasti organskih polutantov, kljub temu pa ima določene pomanjkljivosti. Da bi čimbolj izkoristili delovanje katalizatorja se, med drugim, poskuša optimizirati njegovo površino. Ena izmed metod, ki omogoča povečanje površine, je vezava  $\text{TiO}_2$  na primeren inerten nosilec; kot najbolj primeren material se je, glede na lastnosti, v funkciji nosilca izkazal  $\text{SiO}_2$ .

V diplomskem delu smo določali aktivnost tankih plasti (steklo) titanovega dioksida, pripravljenega po nizko temperaturni sol-gel metodi, inkorporiranega v nosilno mezostrukturo  $\text{SiO}_2$  vrste SBA-15 ter KIL-2 in aktivnost primerjali s tankimi plastmi  $\text{TiO}_2$  brez nosilne strukture. Za določanje aktivnosti smo pripravljene vzorce tankih plasti izpostavili preskusu superhidrofilnosti, preskusu z metil stearatom ter preskusu s tereftalno kislino. Pripravili smo dve seriji, kar nam je omogočilo spremljanje ponovljivosti rezultatov. Pri prvi seriji smo opravili samo en preskus (superhidrofilnost). Vzorci so z večanjem časa UV-obsevanja izkazali aktivnost (upad kontaktnega kota kapljice), na podlagi česar smo po enakem postopku pripravili drugo serijo vzorcev (za vsako skupino je bilo izdelanih 6 vzorcev), spreminjali smo le časovne intervale obsevanja. Poleg tega smo na vzorcih druge serije opravili preskus s tereftalno kislino, ki je izmed vseh treh preskusov, katerim so bili vzorci izpostavljeni, edina direktna metoda, pri kateri smo spremljali nastanek zelo fluorescentne hidroksitereftalne kisline, katere nastanek je mogoče spremljati s HPLC v kombinaciji s fluorescentnim detektorjem. Pokazalo se je, da so tudi vzorci druge serije aktivni, pri čemer so tudi v tej seriji, na vseh preskusih, največjo aktivnost izkazali vzorci  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ , sledili so vzorci  $\text{TiO}_2/\text{KIL-2}$ , najnižjo aktivnost je bilo zaznati na vzorcih  $\text{TiO}_2$  brez nosilnega  $\text{SiO}_2$ , čeprav je bila debelina teh plasti največja. Vzorci  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  so bili sicer res najbolj aktivni, zlasti se to opazi pri povečanju fotokatalitske učinkovitosti razgradnje TPA, vendar je dodatek SBA-15 zelo zmanjšal prepustnost tankih plasti (opazna mlečnost tankih plasti), zaradi česar bi bili manj primerni za aplikacije na steklo. Omenim lahko še, da smo iste vzorce uporabili za več preskusov in so se vedno izkazali za aktivne, iz česar lahko sklepamo, da so bile pripravljene tanke plasti dokaj obstojne. Povzamem lahko, da je strukturiran nosilni  $\text{SiO}_2$ , tako z urejeno kot neurejeno porozno strukturo, pozitivno vplival na svetlobno vzbujeno katalitsko aktivnost tankih plasti.

Opravili smo tudi karakterizacijo materialov, in sicer z UV-VIS in FT-IR spektroskopijo, XRD ter SEM analize. UV-VIS spektrometrijo ter SEM so bile opravljene na tankih plasteh, medtem ko je bila FT-IR spektroskopija in XRD analiza opravljena s prahovi.

Uporabljen nosilni  $\text{SiO}_2$  se je v našem primeru izkazal za učinkovit material pri izboljšavi fotokatalitske aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . Poudariti pa moramo, da je priprava  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  materialov in posledična aktivnost fotokatalizatorja ob izpostavljenosti UV-svetlobi odvisna od metod sinteze ter lastnosti apliciranih polutantov, saj so podatki iz literature na to temo zelo različni in bi spremembe parametrov lahko privedle do drugačnih rezultatov.

Rezultati v tej diplomski nalogi so bili dobljeni z razgradnjo modelnih polutantov, aktivnosti materialov nismo določali z realnimi onesnaževali. Ravno tako nismo preizkušali razlik v aktivnosti pri različnih molarnih razmerij Ti/Si. Preučevanje teh dveh



postavk bi najbrž pripomogla k večjemu poznavanju in razumevanju obnašanja tako pripravljenih tankih plasti.

## 6 VIRI

Adams W. A., Bakker M. G., Macias T., Jefcoat I. A. 2004. Synthesis and characterization of mesoporous silica films encapsulating titanium dioxide particles: Photodegradation of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Hazardous Materials B*, 112: 253-259

Addamo M., Bellardita M., Di Paola A., Palmisano L. 2006. Preparation and photoactivity of nanostructured anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub> thin films. *Chem. Commun.*, 47: 4943–4945

Addamo M., Augugliaro V., Di Paola A., García-López E., Loddo V., Marci G., Palmisano L. 2008. Photocatalytic thin films of TiO<sub>2</sub> formed by a sol–gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. *Thin Solid Films*, 516: 3802 – 3807

Ahn S. W., Kevan L. 1998. Photoionization of titanium dioxide particles incorporated into silica gels of different pore sizes. *J. Chem. Soc.*, 94: 3147-3153

Anderson C., Bard A. J. 1995. An improved photocatalyst of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel synthesis. *J. Phys. Chem.*, 99: 9882-9885

Anderson C., Bard A. J. 1997. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials. *J. Phys. Chem. B*, 101: 2611-2616

Bojö J. 2000. *Natural Resources Management* 19. str  
<http://info.worldbank.org/etools/docs/library/110135/nrm.pdf> (14.8.11)

Cinkarna Celje: Ultrafini TiO<sub>2</sub> - brošura; Metalurško kemična industrija Celje, d.d. 2011  
[http://www.cinkarna.si/filelib/tio2/uftio2/cc\\_uftio2\\_brouura.pdf](http://www.cinkarna.si/filelib/tio2/uftio2/cc_uftio2_brouura.pdf) (30.8.2011)

Černigoj U., Kete M., Štangar U. L. 2010. Development of a fluorescence-based method for evaluation of self-cleaning properties of photocatalytic layers. *Catalysis Today*, 151: 46-52

Dai Q., He N., Weng K., Lin B., Lu Z., Yuan C. 1999. Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Supported on Hexagonal Mesoporous Silica at Lower Coverage. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 35: 11-21

Ding H., Sun H., Shan Y. 2005. Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169: 101-107

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*, handbook. Washington: 97 str.  
<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r98004/625r98004.pdf> (12.8.11)

Evropska komisija – Okolje: Resource Efficiency  
[http://ec.europa.eu/environment/resource\\_efficiency/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/index_en.htm) (14.8.11)

Evropska komisija – Okolje: Waternote 8, december 2008  
<http://ec.europa.eu/environment/water/participation/pdf/waternotes/WN8-Pollution-SL.pdf> (14.8.11)

Evropska komisija – Okolje: Zrak

[http://ec.europa.eu/environment/air/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/air/index_en.htm) (14.8.11)

Fox, M. A., Dulay, M. T. 1993. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93: 341-357

Fujishima A., Narasinga R. T., Ohko Y. 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: 9–28

Gao X., Wachs I. E. 1999. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today*, 51: 233-254

Grieken R.V., Aguado J., Lopez-Munoz M. J., Marugan J. 2002. Synthesis of size-controlled silica-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 148: 315–322

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

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69–96

Introduction of Photocatalyst TiO<sub>2</sub>

<http://www.nanoin.com/eng/products/product.asp?mm=03&sm=01> (30.8.201)

Janik J. M., Pytasz G., Stanek T. 1969. An infra-red study of crystallo-hydrates. *Acta Physica Polonica*, XXXV: 997–1008

Kanna, M., Wongnawa, S. 2008. Mixed amorphous and nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study. *Materials Chemistry and Physics*, 110: 166-175

Kleitz F. Ordered Nanoporous Materials: Synthesis, Characterization and Functionalization Methods Chemistry Department Laval University, Quebec, Canada <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html> (31.8.2011)

Li Puma G., Bono A., Krishnaiah D., Collin J. G. 2008. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *J. Hazard. Mater.*, 157: 209–21

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95. 3: 735-758

Liu T. X., Li F. B., Li X. Z. 2008. Effects of peptizing conditions on nanometer properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> hydrosols prepared by H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 90-99

Llano B., Restrepo G., Marín J. M., Navío J.A., Hidalgo M. C. 2010. Characterisation and photocatalytic properties of titania–silica mixed oxides doped with Ag and Pt. *Applied Catalysis A: General*, 387:135-140

Lopez–Munoz M. J., Grieken R. V., Aguado J., Marugan J. 2005. Role of the support on the activity of silica–supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts: structure of the TiO<sub>2</sub>/SBA–15 photocatalysts. *Catal. Today*, 101: 307–314

Luan Z., Maes E. M., Heide P. A. W., Zhao D., Czernuszewicz R. S., Kevan L. 1999. Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA–15. *Chem. Mater.*, 11: 3680–3686

Mukhopadhyay R., Datta S. 2007. *Engineering chemistry*. New Delhi, India. New Age International (P) Limited: 602 str.

Munter R. 2001. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50: 59-80

Nag M., Basak P., Manorama S. V. 2007. Low–temperature hydrothermal synthesis of phase–pure rutile titania nanocrystals: time temperature tuning of morphology and photocatalytic activity. *Mater. Res. Bull.*, 42: 1691–1704

Nakahira A., Hamada T., Yamauchi Y. 2010. Synthesis and properties of dense bulks for mesoporous silica SBA-15 by a modified hydrothermal method. *Materials Letters*, 64: 2053–205

Novak Tušar N., Ristić A., Mali G., Mazaj M., Arčon I., Arčon D., Kaučič V., Zabukovec Logar N. 2010. MnO<sub>x</sub> nanoparticles supported on a new mesostructured silicate with textural porosity. *Chem. Eur. J.*, 16: 5783–5793

Novotna P., Krysa J., Maixner J., Kluson P., Novak P. 2010. Photocatalytic activity of sol–gel TiO<sub>2</sub> thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO<sub>2</sub> layer. *Surface and Coatings Technology*, 204: 2570-2575

Perathoner S., Lanzafame P., Passalacqua R., Centi G., Schlog R., Su D. S. 2006. Use of mesoporous SBA–15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90: 347–361

Roš, M. 2001. *Biološko čiščenje odpadne vode*. 1. izdaja. Ljubljana. Slovenija. GV Založba: 243 str.

Schmidt H., Mennig M. 2000. *Wet Coating Technologies for Glass*. INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany

<http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm> (25.8.2011)

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 1998. *Principles of instrumental analysis*. 5<sup>th</sup> ed. Thomson Learning: 849 str.

Sol-gel methods

[http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol\\_gel.pdf](http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/InorgMater/sol_gel.pdf) (31.8.2011)

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) (30.8.2011)

Stasinakis, A. S. 2008. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, 10: 376-385

Štangar U. L., Kete M., Černigoj U., Ducman V. 2010. Testing of photocatalytic activity of self-cleaning surfaces. *Advances in Science and Technology*, 68: 126-134

Tasbihi M., Štangar U. L., Černigoj U., Kogej K. 2009. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> powders from inorganic precursors. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8: 719–725

Tasbihi M., Štangar U. L., Sever Škapin A., Ristić A., Novak Tušar N. 2010. Titania-containing mesoporous silica powders: structural properties and photocatalytic activity towards isopropanol degradation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 216: 167-178

University of Colorado; Mineral Structure and Property Data - TiO<sub>2</sub> Group  
<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (30.8.11)

Yasumori A., Yamazaki K., Shibata S., Yamane M. 1994. Preparation of TiO<sub>2</sub> fine particles supported on silica gel as photocatalyst. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102: 702

Yimsiri P., Mackley M. R. 2006. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. *Chemical Engineering Science*, 61: 3496 – 3505

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., Ho W., Zhao J. 2002. Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148: 331-339

Velasco M. J., Rubio F., Rubio J., Oteo J. L. 1999. DSC and FT–IR analysis of the drying process of titanium alkoxide derived precipitates. *Thermochim. Acta*, 326: 91–97

Vohra M. S., Tanaka K. 2003. Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO<sub>2</sub>. *Water Research*, 37: 3992-3996

Zhang Z., Wang C., Zakaria R., Ying J. Y. 1998. Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> based Photocatalyst. *J. Phys. Chem. B* 102: 10871-10878

Zita J., Maixner J., Krysa J. 2010. Multilayer TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin sol–gel films: Effect of calcination temperature and Na<sup>+</sup> diffusion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216: 194–200