

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**ANIONSKA IZMENJAVA NA OKSIDNIH
KATALIZATORJIH POD POGOJI SOLVOTERMALNE
SINTEZE**

DIPLOMSKO DELO

Katja MOKOTAR

Mentor: prof. dr. Matjaž Valant

Nova Gorica, 2012

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.

Katja Mokotar

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju prof. dr. Matjažu Valantu za trud in potrpežljivost pri nastajanju diplomskega dela in za vse nasvete pri delu. Zahvaljujem se tudi Mireli Dragomir za pomoč in nasvete pri delu v laboratoriju.

POVZETEK

TiO₂ se uporablja kot fotokatalizator pri samočistilnih površinah (okna, keramične ploščice). Uporablja se ga tudi za sterilizacijo različnih površin, največji poudarek pa je na čiščenju zraka in vode. V zadnjih letih se veliko raziskav posveča aktivaciji TiO₂ v vidnem delu sončnega spektra.

TiO₂ je zaradi svojega širokega prepovedanega pasu (3,2 eV za anataz fazo) aktiven le v UV spektru, kar pomeni približno 4% celotnega sončnega spektra. Da bi aktivnost TiO₂ povečali, je potrebno znižati njegov prepovedani pas. Aktivnost bi tako prestavili v vidni del spektra (VIS). Z znižanjem prepovedanega pasu bi lahko TiO₂ uporabljali tudi v komercialne namene, saj ima zaradi svoje izredne oksidacijske moči potencial kot »čistilo prihodnosti« na različnih okoljevarstvenih področjih.

Nižanje prepovedanega pasu dosegamo na več načinov. Eden izmed njih je dopiranje različnih elementov v strukturo TiO₂. Z dopiranjem ustvarimo vmesne elektronske nivoje v prepovedanem pasu. Eden od najbolj učinkovitih dopantov za znižanje prepovedanega pasu je dušik (N).

Z dušikom dopiran TiO₂ se lahko sintetizira z različnimi metodami. Mi smo se odločili za solvotermalno sintezo. Pri solvotermalni metodi poteka sinteza pri visokih temperaturah in tlakih, kar pripomore k cepitvi Ti – O vezi. Ob razcepljeni vezi lahko nato pride do zamenjave kisika z dušikom. Vir dušika v našem primeru je topilo etilen diamin, v drugem sklopu pa še NH₃. Na tak način smo hoteli povečati možnost te anionske zamenjave.

Dobljene vzorce smo nato analizirali z rentgensko praškovo difrakcijo, da bi videli spremembe v kristalni mreži in z UV-VIS absorpcijsko spektroskopijo za določitev širine prepovedanega pasu.

Topilo etilen diamin se v našem primeru ni izkazal za reaktivnega, vendar je vseeno primerno topilo za solvotermalno sintezo, saj smo v večini primerov znižali vrednost prepovedanega pasu. Največje znižanje prepovedanega pasu, za 0,11 eV, smo dosegli s sintezo na osnovi prekursorja titanovega tretraizopropoksid (TTIP).

KLJUČNE BESEDE

Solvotermalna sinteza, dopiranje, TiO₂, dušik, fotoaktivnost v VIS, znižanje prepovedanega pasu.

ABSTRACT

TiO₂ photocatalyst is used for self – cleaning surfaces (windows, ceramics). It is also used as a sterilization agent but the major interest is to use TiO₂ for the cleaning of polluted water and air. In recent years, a lot of research is dedicated to the activation of TiO₂ under the visible light spectrum (VIS). TiO₂ has a great potential for commercial use, if we could narrow the band gap with a simple treatment and shift its activation from UV spectrum to VIS. Due to its extraordinary oxidizing power it can be used as a “future cleaner”, in various environmental fields.

TiO₂ is a wide band gap semiconductor (3.2 eV for anatase phase) and this is why it is active only in the UV spectrum, which represents approximately 4% of the solar spectrum. To enhance the photocatalytic efficiency (or solar light absorption) it is necessary to narrow the band gap in order to move the absorption of TiO₂ in the VIS part of the solar spectrum.

Narrowing the band gap can be achieved by several methods. One of them is doping various elements in the structure of TiO₂. By doping we create intermediate electronic levels within the band gap. One of the most promising doping elements for narrowing the band gap is nitrogen (N).

Nitrogen - doped TiO₂ can be obtained by various methods; we decided on the solvothermal synthesis. The solvothermal synthesis builds high temperatures and pressures, which help splitting the Ti - O bonds. When the bond splits, there is a possibility for substitution of oxygen by nitrogen. The source of nitrogen was the solvent, ethylene diamine, and in second part of the work we added additional NH₃ in order to increase the likelihood of the substitution with nitrogen.

The resulting samples were then analyzed by X-ray diffraction in order to see changes in the crystal lattice. We also measured the band gap narrowing using UV-Vis absorption spectroscopy.

The solvent ethylenediamine is not as reactive as we hoped for, but is still a proper solvent for solvothermal synthesis, for we narrowed the band gap in most cases. The most significant band gap narrowing was obtained by the synthesis from Titanium Tetraisopropoxide (TTIP) precursor (0.11 eV).

KEY WORDS

Solvothermal synthesis, doping, TiO₂, nitrogen, photoactivity under VIS, narrowing of band gap.

KAZALO VSEBINE

1. UVOD	1
1.2. Namen naloge	1
2. TEORETIČNE OSNOVE	2
2.1 Osnove fotokatalize	2
2.2 Fotokatalitski materiali	3
2.2.1 TiO ₂	3
2.2.2 TiO ₂ aktiven v vidnem spektru - dopiranje.....	6
2.3 Hidrotermalna sinteza	10
3.EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1. Materiali in metode	11
3.1.1. Avtoklav	11
3.1.2 Solvotermalna sinteza.....	12
3.1.3 Rentgenska praškovna difrakcija – XRD	14
3.1.4 Meritve prepovedanega pasu.....	16
3.1.5 Standardi in topila	17
4. REZULTATI IN DISKUSIJA	19
4.1 Dobljeni rezultati po obdelavi TiO ₂	19
4.2 Dobljeni rezultati po obdelavi SrTiO ₃	32
4.2 Dobljeni rezultati po obdelavi kovinskega Ti.....	41
4.4 Dobljeni rezultati po obdelavi TTIP	44
5. ZAKLJUČKI	49
6. VIRI	50

KAZALO SLIK

Slika 1: Shematski prikaz glavnih procesov, ki se pojavijo pri absorpciji fotona (Mills in Lee, 2002)	2
Slika 2: Shematski prikaz strukture anataza na levi (MSPD, 2011) in slika minerala na desni strani (Mindat, 2011)	4
Slika 3: Shematski prikaz strukture rutila na levi (MSPD, 2011) in slika minerala na desni strani (Mindat, 2011)	4
Slika 4: Shematski prikaz strukture brukita na levi (MSPD, 2011) in slika minerala na desni strani (Britannica, 2011)	5
Slika 5: Sončni spekter na morski gladini s soncem v zenitu (Linsebigner in sodelavci, 1995)	5
Slika 6: Mehanizem TiO_2 fotokatalize: hv1: čisti TiO_2 ; hv2: kovinsko-dopirani TiO_2 in hv3: nekovinsko-dopirani TiO_2 (Zaleska, 2008)	8
Slika 7: Novo nastali energijski pas dušik – dopiranega TiO_2 (Photochemistryportal, 2011)	9
Slika 8: Shematski prikaz strukture TiO_2 , ki ga dopiramo z dušikom (Zaleska, 2008)	9
Slika 9: Pritisk / temperatura razmerje za vodo pri stalnem volumnu (Bračko, 2007)	10
Slika 10: Avtoklav Parr 5500 in računalniška kontrola reaktorja Parr 4848	11
Slika 11: Shema temperaturnega in časovnega poteka solvotermalne sinteze	12
Slika 12: Shema dela	13
Slika 13: Difraktometer z Bragg-Brentano geometrijo (Kemijski inštitut, 2011)	15
Slika 14: UV-Vis spekter difuzne odbojnosti Alfa Aesar TiO_2	17
Slika 15: Graf rentgenske difrakcije vzorca A0	19
Slika 16: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A0	20
Slika 17: Graf rentgenske difrakcije vzorca Ac0	21
Slika 18: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Ac0	21
Slika 19: Graf rentgenske difrakcije vzorca A1	22
Slika 20: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A1	23
Slika 21: Graf rentgenske difrakcije vzorca A5	23
Slika 22: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A5	24
Slika 23: Graf rentgenske difrakcije vzorca A10	24
Slika 24: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A10	25
Slika 25: Primerjalni graf za vzorce A0, A1, A5, in A10	25
Slika 26: Primerjalni graf meritve energijske vrednosti prepovedanega pasu za vzorce A0, A1, A5 in A10	26
Slika 27: Graf rentgenske difrakcije vzorca A10NH_3	27
Slika 28: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A10NH_3	27
Slika 29: Primerjalni graf rentgenskih difraktogramov za vzorce A0, A10 in A10NH_3	28

Slika 30: Primerjalni graf meritev energijske vrednosti prepovedanega pasu za vzorce A0, A10 in A10NH ₃	29
Slika 31: Graf rentgenske difrakcije vzorca Ac10	30
Slika 32: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Ac10	30
Slika 33: Graf rentgenske difrakcije vzorca Ac10NH ₃	31
Slika 34: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Ac10NH ₃	31
Slika 35: Graf rentgenske difrakcije vzorca B0	32
Slika 36: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca B0	33
Slika 37: Graf rentgenske difrakcije vzorca Bc0	33
Slika 38: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Bc0	34
Slika 39: Graf rentgenske difrakcije vzorca B10	35
Slika 40: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca B10	35
Slika 41: Graf rentgenske difrakcije vzorca B10NH ₃	36
Slika 42: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca B10NH ₃	37
Slika 43: Primerjalni graf rentgenske difrakcije za vzorce B0, B10, B10NH ₃	37
Slika 44: Primerjalni graf meritev prepovedanega pasu za vzorce B0, B10 in B10NH ₃	38
Slika 45: Graf rentgenske difrakcije vzorca Bc10	39
Slika 46: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Bc10	39
Slika 47: Graf rentgenske difrakcije vzorca Bc10NH ₃	40
Slika 48: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Bc10NH ₃	40
Slika 49: Graf rentgenske difrakcije vzorca C0	41
Slika 50: Graf rentgenske difrakcije vzorca C10	42
Slika 51: Graf rentgenske difrakcije vzorca C10NH ₃	43
Slika 52: Primerjalni graf rentgenskih difraktogramov za vzorca C10 in C10NH ₃	44
Slika 53: Graf rentgenske difrakcije vzorca D10	45
Slika 54: Graf rentgenske difrakcije vzorca Dc10	45
Slika 55: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Dc10	46
Slika 56: Graf rentgenske difrakcije vzorca Dc10NH ₃	46
Slika 57: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Dc10NH ₃	47

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Pregled metod priprave dopiranega TiO ₂ (Zaleska, 2008).....	7
Preglednica 2: Pregled poimenovanja vzorcev in pogojev obdelave.....	18
Preglednica 3: Zbirna tabela rezultatov	48

1. UVOD

TiO₂ prahovi so se uporabljali že v zgodnji zgodovini kot bel pigment. So poceni, stabilni, neškodljivi in ne absorbirajo v vidnem delu sončnega spektra (zato imajo belo barvo). Fotoaktivni so le v UV območju.

TiO₂ zaradi svoje močne oksidacijske aktivnosti in super-hidrofilnosti predstavlja učinkovit fotokatalizator za čiščenje vode in zraka. Uporabimo ga lahko tudi za samočistilne površine in kot antibakterijski agent. Pod vplivom UV svetlobe ($\lambda < 387$ nm), ki energijsko presega prepovedani pas 3,2 eV za anataz kristalinično fazo, ima relativno visoko fotoaktivnost in kemično stabilnost. Modificiran TiO₂, ki bi bil visoko fotoaktiven tudi v vidnem delu spektra svetlobe ($\lambda > 400$ nm), bi lahko uporabljali na širokem področju okoljske problematike, kot so razgradnja polutantov v odpadni vodi, zemlji in zraku.

Način, kako TiO₂ ustrezno modificirati, je dopiranje z dušikom. Takšnemu materialu se poveča fotoaktivnost v vidnem delu sončnega spektra.

Drugi načini za izboljšanje fotoaktivnosti TiO₂ so:

- dopiranje s kovinskimi ioni (z uporabo prehodnih kovin: Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) (Anpo, 2000),
- dopiranje z nekovinami (N, S, C, B, P, I, F) (Chen in sodelavci, 2005),
- kompoziti TiO₂ s polprevodniki, ki imajo ožji prepovedani pas kot TiO₂ (npr. CdS delci),
- obarvanje TiO₂ z barvili (npr. tionin) (Wang in sodelavci, 2007).

1.2. Namen naloge

V svoji diplomski nalogi sem ugotavljala ali je dopiranje TiO₂ in SrTiO₃ z dušikom mogoče izvesti s solvotermalno metodo. Pri visokih temperaturah in tlakih namreč lahko pričakujemo, da bomo v strukturi TiO₂ omogočili to anionsko izmenjavo in tako spremenili elektronske lastnosti in s tem tudi fotokatalitsko aktivnost.

Anionska izmenjava na oksidnih fotokatalizatorjih pod pogoji solvotermalne sinteze je bila že uspešno izvedena. Namen moje diplomske naloge je preveriti ali je topilo etilen diamin primerno za omenjeni postopek in ali se lahko ta isti postopek uspešno opravi tudi pri nižjih temperaturah in tlakih, kot so bili uporabljeni do sedaj, saj bi bil proces tako veliko bolj ekonomičen in cenovno dostopen.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Osnove fotokatalize

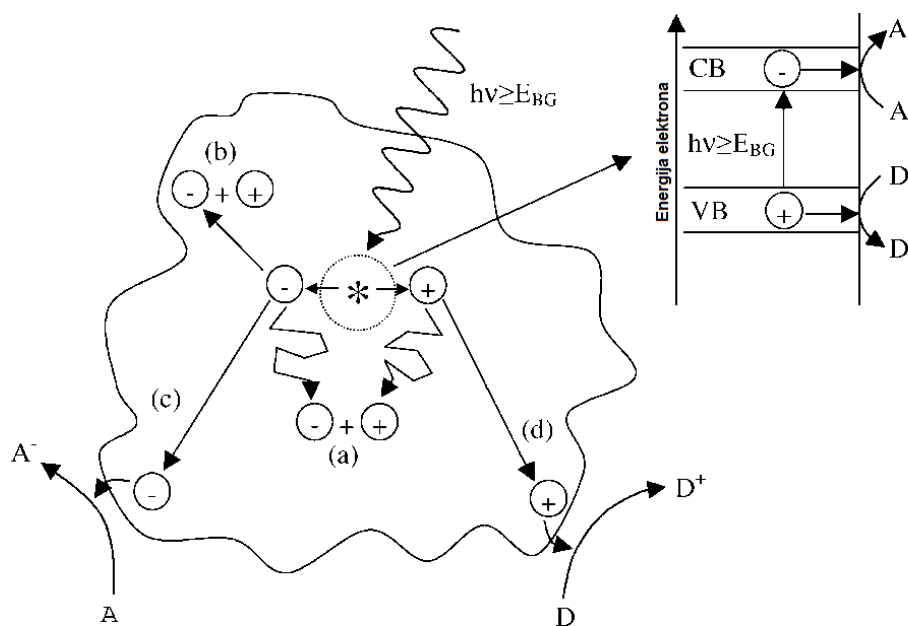
Da bi razumeli reakcije, ki potekajo na polprevodniških fotokatalitskih materialih, moramo najprej razložiti osnovni koncept fotokatalize in razložiti energijske nivoje polprevodniških materialov.

Polprevodniki imajo valenčni (VB) in prevodni pas (CB). Energijska razlika med tema dvema pasovoma je prepovedani pas (E_{BG}). Premik elektrona iz valenčnega v prevodni pas se zgodi zaradi absorpcije fotona ($h\nu$), ki ima energijo enako ali višjo od E_{BG} ; $h\nu \geq E_{BG}$ (3,2 eV za anatazno fazo TiO_2). Ob absorpciji fotona svetlobe se elektron premakne v prevodni pas, medtem ko se v valenčnem pasu ustvari pozitivno nabita vrzel (h^+). Posledica premika elektrona so torej pari »elektron – vrzel« (e^-h^+) oziroma eksitoni. Eksitoni so tisti, ki določajo fotoaktivnost polprevodniških materialov.

Vzbujeni elektroni in pozitivno nabite vrzeli se lahko rekombinirajo in pri tem oddajo foton. Če je to edini proces, ki se pojavi potem polprevodnik ne bo pokazal fotoaktivnosti. Rekombinacija parov elektron – vrzel je hitrejša na mestih, kjer se pojavljajo napake v kristalni strukturi polprevodnika, zato so posledično amorfni polprevodniki slabši fotokatalizatorji.

V nasprotnem primeru, če fotovzbujeni elektron in elektronska vrzel prideta do površja polprevodnika, lahko tam reagirata z elektroni donorja / akceptorja, ki sta adsorbirana na površini polprevodnika; če je na površini vezan donator, potem pozitivno nabita vrzel z donorjem tvori oksidirani produkt. In podobno, če je na površino vezan akceptor, dobimo reducirani produkt (Mills in Lee, 2002).

Slika 1 prikazuje procese, ki smo jih omenili v zgornjem odstavku.



Slika 1: Shematski prikaz glavnih procesov, ki se pojavijo pri absorpciji fotona (Mills in Lee, 2002)

2.2 Fotokatalitski materiali

Čeprav poznamo veliko polprevodniških materialov, je le nekaj med njimi zelo učinkovitih fotokatalizatorjev.

Za fotokatalitske polprevodnike je željeno, da imajo prepovedani pas blizu 1,35 eV, saj bi polprevodnik s tako širino prepovedanega pasu absorbiral tudi energijo vidnega dela sončnega spektra, kar bi povečalo izkoristek in uporabnost omenjenega polprevodnika (Hashimoto in sodelavci, 2005).

Idealni fotokatalitski polprevodnik bi moral biti kemično in biološko inerten, fotokatalitsko aktiven, enostaven za proizvodnjo in uporabo, aktiviran pod sončno svetlobo in poceni. Zato ni presenečenje, da ne poznamo polprevodnika, ki bi v celoti ustrezal temu seznamu. Za sedaj se temu najbolje približa TiO_2 . TiO_2 kaže vse željene lastnosti idealnega polprevodniškega fotokatalizatorja z izjemo, da ne absorbira v vidnem delu sončnega spektra (Mills in Lee, 2002).

2.2.1 TiO_2

Uporaba fotokatalize s TiO_2 ima veliko dobrih in nekaj slabih lastnosti, ki jih je mogoče rešiti z nadaljnjim razvojem na področju fotokemije (Černigoj, 2007).

Pozitivne lastnosti fotokatalize s TiO_2 za širok spekter uporabe so:

- cenovna dostopnost in visoka kemijska stabilnost TiO_2 ,
- za fotokatalitsko delovanje potrebujemo le UVA svetlobo in O_2 (ko imamo opravka z naprednimi oksidacijskimi procesi),
- učinkovitost pri razgradnji nizkih koncentracij toksičnih kemikalij,
- ioni, prisotni v vodi, nimajo bistvenega vpliva na delovanje TiO_2 ,
- dosežemo lahko popolno mineralizacijo širokega spektra organskih snovi,
- ne potrebujemo dodatne toplotne energije.

Po drugi strani pa se ob uporabi TiO_2 kot fotokatalizatorja srečujemo z različnimi problemi:

- počasna mineralizacija organskih snovi,
- potreba po prosojnosti obdelane vode v UVA spektru in
- majhen delež UVA svetlobe v sončnem spektru.

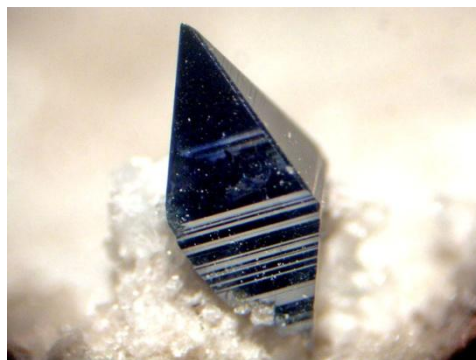
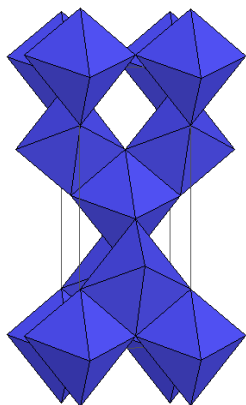
2.2.1.1 Struktura TiO_2

TiO_2 obstaja v treh kristaliničnih oblikah in sicer kot anataz (tetragonalen), rutil (tetragonalen) in brokit (ortorombičen). Najbolj uporabljena oblika v polprevodniški fotokemiji je anataz, saj je najbolj fotoaktiven in najenostavnejši za proizvodnjo. Višja fotokatalitska aktivnost anataza v primerjavi z rutilom je v veliki meri posledica prepovedanega pasu. Anataz ima direktni prepovedani pas, medtem ko ima rutil indirektnega. V polprevodnikih z indirektnim prepovedanim pasom poteka rekombinacija e^- in h^+ (ki se pojavijo ob fotoeksitaciji) veliko hitreje kot pri polprevodnikih z direktnih prepovedanim pasom (Bannerji in sod., 2006).

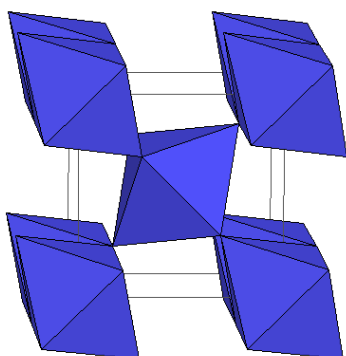
Pri vseh treh kristaliničnih oblikah naletimo na osrednji titanov ion, ki ga obdaja šest kisikovih ionov. Teh šest kisikovih ionov in različen vzorec nizanja verig daje različno,

značilno razporeditev okoli Ti atoma, na osnovi katerih ločimo omenjene tri kristalne oblike, ki jih prikazujejo slike 2, 3 in 4 (Linsebigler in sodelavci, 1995).

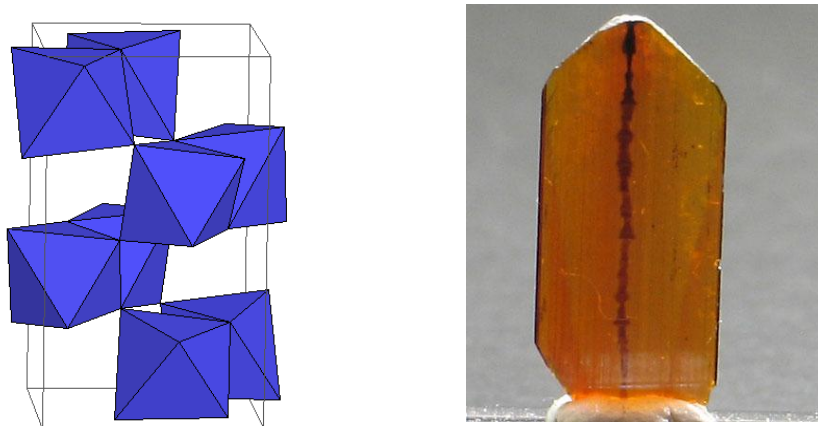
Kristalni obliki rutila (Slika 3) in anataza (Slika 2) bi lahko opisali kot verige TiO_6 oktaedra, kjer je vsak Ti^{4+} ion obkrožen s šestimi O^{2-} ioni. V strukturi rutila se vsak oktaeder povezuje s sosednjimi desetimi oktaedri (8 vogalnih in 2 robna), kar ustvarja linearno verigo. Pri anatazu pa se vsak oktaeder veže z osmimi (4 vogalna in 4 robna), kar daje cik-cak obliko verige. Te razlike v kristalni mreži povzročajo razlike v masni gostoti in elektronskih pasovih med obema kristaliničnima oblikama. Razdalje med Ti – Ti atomi so daljše kot pri rutilu, medtem ko so razdalje med Ti – O atomi krajše (Linsebigler in sodelavci, 1995).



Slika 2: Shematski prikaz strukture anataza na levi (MSPD, 2011) in slika minerala na desni strani (Mindat, 2011)



Slika 3: Shematski prikaz strukture rutila na levi (MSPD, 2011) in slika minerala na desni strani (Mindat, 2011)



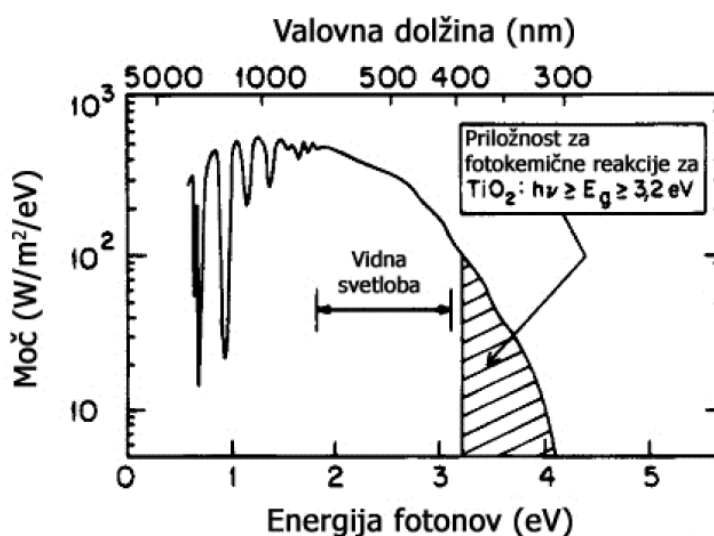
Slika 4: Shematski prikaz strukture brukita na levi (MSPD, 2011) in slika minerala na desni strani (Britannica, 2011)

2.2.1.2 Optične lastnosti TiO₂

Največji lomni količnik ima diamant, kmalu za njim pa je TiO₂ z lomnim količnikom $n = 2,4$. Zaradi te lastnosti se uporablja kot pigment v barvah, plastičnih izdelkih, papirju, kozmetičnih izdelkih, itd.

Zaradi njegove visoke dielektrične konstante in prepustnosti vidnega dela sončnega spektra je uporaben na področju dielektričnih materialov ter za antirefektivne premaze in optične prevleke, plinske senzorje,... Zaradi svojih absorpcijskih lastnost se uporablja tudi kot fotokatalizator v UV spektru (Jimmy C. Yu in sod., 2002).

Kljub temu, da TiO₂ absorbira samo UV svetlobo (Slika 5), ima toliko ostalih pozitivnih lastnosti, da je postal eden najpogosteje uporabljenih polprevodniških materialov (Mills in Lee, 2002).



Slika 5: Sončni spekter na morski gladini s soncem v zenitu (Linsebigner in sodelavci, 1995)

2.2.2 TiO₂ aktiven v vidnem spektru - dopiranje

Optične lastnosti vsakega materiala so v veliki meri pogojene z elektronsko strukturo. Električne lastnosti pa so v večji meri pogojene s kemijsko strukturo, vrsto in razporeditvijo atomov, ionov in molekul.

Z dopiranjem lahko v kemijsko strukturo TiO₂ vnesemo dušik. Kovinske ione (Ti⁴⁺ kationi) in nekovinske ione (O²⁻ anioni) lahko substituiraemo z namenom, da bi spremenili optične lastnosti. Hkrati želimo obdržati obstoječo kristalno strukturo in s tem bistveno ne vplivati na električne lastnosti. Na osnovi dosedanjih spoznanj lahko rečemo, da se Ti⁴⁺ kationi veliko lažje zamenjajo s prehodnimi kovinami, kot pa O²⁻ anioni s kakšnim drugim anionom (Chen in sodelavci, 2005). Z uspešnim dopiranjem znižamo vrednost prepovedanega pasu, a hkrati tudi zmanjšamo oksidacijsko moč fotokatalizatorja. Prednost dopiranih fotokatalizatorjev je v absorpciji veliko večjega števila fotonov.

Glede na to, katere ione zamenjamo, ločimo kovinsko dopiran TiO₂ (ko zamenjamo Ti⁴⁺ kation s prehodno kovino) in nekovinsko dopiran TiO₂ (ko zamenjamo O²⁻ anion z drugim anionom).

V diplomski nalogi sem se posvetila nekovinsko dopiranem TiO₂.

Prvi nekovinsko dopiran TiO₂ je bil opisan leta 1986 (Sato, 1986). N:TiO₂ prah so pripravili iz komercialnega titanovega hidroksida s postopkom sežiganja. Dobljeni prah je pokazal višjo fotokatalitsko aktivnost pri oksidaciji ogljikovega monoksida (CO) in etana (C₂H₆) v vidnem spektru (434 nm), vendar dobljeni rezultati takrat niso pritegnili pozornosti (Asahi in sodelavci, 2001). Ko se je z dušikom dopiran TiO₂ izkazal za fotokatalitsko aktivnega v vidnem delu spektra, so dopiranje TiO₂ izvedli tudi z ostalimi nekovinskimi dopanti: ogljik, fosfor, fluor, bor in jod.

Trenutne raziskave na področju fotokemije se osredotočajo na aktivacijo TiO₂ v vidnem delu spektra. Eden izmed pristopov je kovinsko dopiranje (kationska izmenjava), kjer zamenjamo Cr, Fe ali Ni s Ti (Yamashita in sodelavci, 2001).

Drugi pristop je, da Ti⁴⁺ reduciramo v Ti³⁺. S tem se tvorijo kisikove praznine v strukturi TiO₂, ki povzročijo znižanje vrednosti prepovedanega pasu (Nakamura in sodelavci, 2000.) Na žalost sta oba omenjena pristopa neuporabna za široko uporabo, saj ima takšen material zelo nizko kemijsko stabilnost.

Tretji pristop je anionska izmenjava. Ko v strukturi TiO₂ zamenjamo O²⁻ z N³⁻ ioni, nastane nov pas znotraj prepovedanega pasu TiO₂ (Hashimoto in sodelavci, 2005).

Na podlagi velikega števila raziskav namenjenih aktivaciji TiO₂ v vidnem delu sončnega spektra, v zadnjih 20 letih, so bile izpostavljene štiri glavne metode za doseganje aktivnega TiO₂ v vidnem delu sončnega spektra:

- dopiranje TiO₂ s kovinskimi in nekovinskimi ioni, ki ustvarijo vmesne nivoje v prepovedanem pasu TiO₂ (Borgarello in sodelavci, 1982),
- dodajanje svetlobno občutljivih snovi, kot so polprevodniki ali organske snovi, ki absorbirajo vidno svetlobo (Spanhel in sodelavci, 1987) in
- uporaba reduciranega TiO₂ fotokatalizatorja (Nakamura in sodelavci, 2000).

V primeru vseh štirih metod se soočimo s termično in svetlobno nestabilnostjo dopantov, slabo obnovljivostjo fotoaktivnosti in povišanim številom nepravilnosti v

strukturi, ki pripomorejo k rekombinaciji in tako nižajo fotokatalitsko aktivnost (Asahi in sodelavci, 2001).

V preglednici 1 imamo pregled izbora metod priprave dopiranega TiO₂.

Preglednica 1: Pregled metod priprave dopiranega TiO₂ (Zaleska, 2008)

Vrsta dopanta	Dopiran element	Metoda priprave	Možnost uporabe	Reference
Kovinski dopant	Fe	Metoda magnetronskega obstreljevanja: 99.99% Ti tarča in 99.9% Fe delcev je bilo nameščenih v reakcijsko posodo med potekom reakcije je bila dodana še mešanica argona in kisika.	Razbarvanje odpadnih vod	Carneiro in sod., 2005
	V	Sol - gel metoda: Raztopina 1 (vanadij acetilacetat raztopljen v n - butanolu) je bil mešan z Raztopino 2 (ocetna kislina v titanovem butoksidu) in hidrolizirana (24 h) z vodo pripravljeno z estrifikacijo očetne kisline in butanola. Suspenzija je bila sušena na 150°C, uprašena in žgana na 400°C za 0,5 h.	Razbarvanje odpadnih vod	Wu in Chen, 2004
Nekovinski dopant	N	Titanov nitrid (TiN) oksidacija: Segrevanje TiN na 450 - 550°C za 2 h na zraku (temperaturni korak segravanja in ohlajanja: 2°C/min).	Fotooksidacija aromatskih komponent (npr. toluen)	Wu in sod., 2008
		Obdelava anataz faze TiO ₂ prahu ST01 v NH ₃ (67%) / Ar atmosferi na 600°C za 3 h.	Fotooksidacija acetaldehida v plinski fazi	Asahi in sod., 2001
	S	Oksidacija titanovega disulfida (TiS ₂) na 300 - 600°C.	Razbarvanje odpadnih vod	Takeshita in sod., 2006
	N, S	Hidroliza Ti(SO ₄) ₂ v NH ₃ vodni raztopini. Precipitat je bil centrifugiran, spran z destilirano vodo in alkoholom. Dobljeni geli so bili sušeni v vakuumu na 80°C za 10 h in so bili osnova za pridobitev kserogela. Kserogel je bil žgan na 400 - 800°C na zraku za 3 h.	Fotooksidacija hlapnih komponent v plinski fazi (npr. aceton in formaldehid)	Yu in sod., 2006
	C	Sol - gel metoda: TBOT je bil hidroliziran v prisotnosti etanola, vode in dušikove kisline (HNO ₃); precipitiran titanov hidroksid je bil sušen na 110°C in žgan na zraku pri 150 - 200°C.	Razgradnja NO _x ; Razbarvanje odpadnih vod	Treschev in sod., 2008
		Sol - gel proces s kislino v vlogi katalizatorja: Alkoksidni prekurzor raztopljen v alkoholu, mešanem z vodno raztopino klorovodikove kisline. Dobljeni gel je bil staran nekaj dni in žgan na zraku (3 h na 65°C in 3 h na 250°C).	Fotooksidacija fenolnih komponent v tekoči fazi	Lettmann in sod., 2001
	B	Anataz faza TiO ₂ (ST01) je bila obdelana z borovo kislino trietil estrom in žgana na zraku pri 450°C.	Fotooksidacija fenolnih komponent v tekoči fazi	Zaleska in sod., 2007
P	Sol - gel metoda: TIP je bil hidroliziran v prisotnosti izopropanola in vode. Fosforjeva kislina je bila dodana po hidrolizi. Mešanica je bila mešana 2 h, centrifugirana na 3500 rpm in sušena na 100°C. Dobljeni prah je bil žgan na 300°C.	Fotooksidacija fenolnih komponent v tekoči fazi	Korosi in Dekany, 2006	

2.1.1.3 Anionska izmenjava

Eden izmed načinov za fotokatalitsko aktivacijo TiO_2 v vidnem delu spektra je anionska izmenjava.

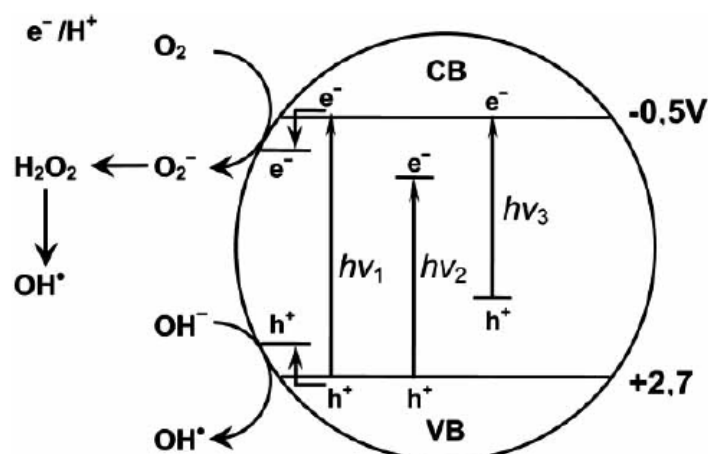
Anionska izmenjava na oksidnih fotokatalizatorjih temelji na zamenjavi kisika z anionom, ki je lahko eden izmed elementov: N, B, C, P, S, Cl, As, Br, Sb, Te ali I, ali molekula, ki vsebuje vsaj enega izmed naštetih elementov (Zaleska, 2008).

Tako pridobljeni fotokatalitski materiali imajo novo nastali energijski pas znotraj prepovedanega pasu TiO_2 . Zaradi novega energijskega pasu pa se poveča fotokatalitska aktivnost v vidnem delu spektra (Zaleska, 2008).

Slika 6 prikazuje mehanizem TiO_2 fotokatalize in sicer shematični prikaz vpliva dopiranja TiO_2 na elektronske nivoje.

Slika 7 prikazuje vpliv na elektronske nivoje, ko TiO_2 dopiramo z dušikom.

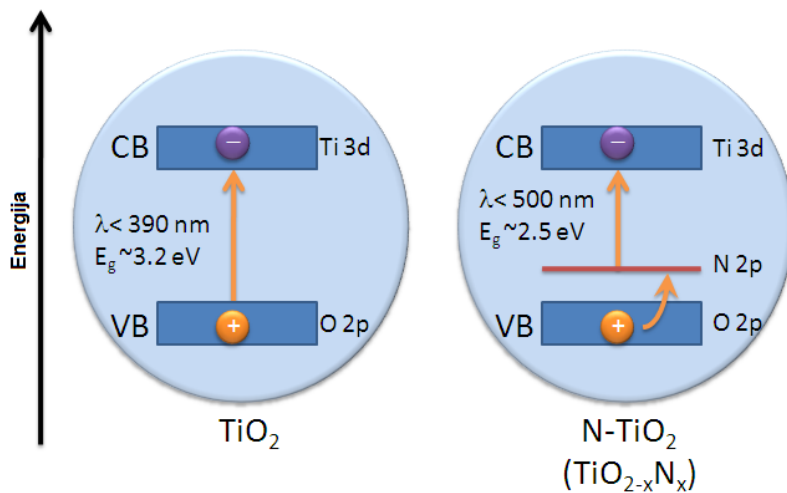
Slika 8 prikazuje strukturo TiO_2 , ki ga dopiramo z dušikom.



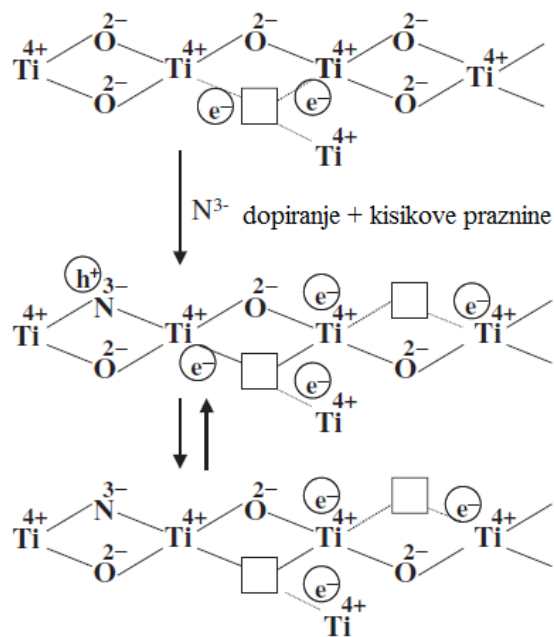
Slika 6: Mehanizem TiO_2 fotokatalize: $h\nu_1$: čisti TiO_2 ; $h\nu_2$: kovinsko-dopirani TiO_2 in $h\nu_3$: nekovinsko-dopirani TiO_2 (Zaleska, 2008)

Da bi bolje razumeli pomen in delovanje anionske izmenjave je potrebno najprej razložiti, kako pride do fotokatalitske aktivnosti TiO_2 v VIS.

Ko v mrežo TiO_2 namesto O^{2-} ionov vnesemo N^{3-} ione, se pojavijo dodatni akceptorski nivoji. Ti so sestavljeni iz 2p orbital dušika in se pojavijo nad valenčnim pasom (Slika 8). Elektronske vrzeli so v valenčnem pasu. Z dušikom dopiran TiO_2 bi tako moral biti p-tip polprevodnika v primeru, ko se elektroni vzbudijo iz valenčnega pasu. Vendar v nasprotju s to trditvijo vemo, da je z dušikom dopiran TiO_2 n-tip polprevodnika, pri katerem se koncentracija nosilcev naboja zviša, ko se koncentracija dopanta zniža. Dejanski N: TiO_2 je znan kot nestehiometrična struktura, ki ima kisikove vrzeli. Te napake povzročijo proste elektrone, ki vodijo v n-tip polprevodnika.



Slika 7: Novo nastali energijski pas dušik – dopiranega TiO_2 (Photochemistryportal, 2011)



Slika 8: Shematski prikaz strukture TiO_2 , ki ga dopiramo z dušikom (Zaleska, 2008)

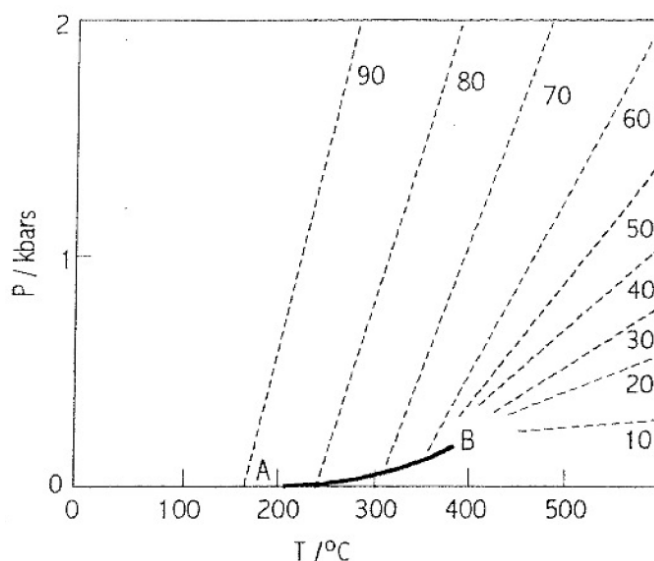
Z dušikom dopiran TiO_2 absorbira veliko večje število fotonov kot nedopirani (Hashimoto in sodelavci, 2005).

2.3 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza se navadno izvaja v avtoklavu z ali brez teflonske zaščite. Reaktor je računalniško voden. Tako imamo kontrolirano temperaturo in pritisk znotraj reaktorja.

Izraz »hidrotermalni« pomeni, da imamo opravka z vodo v vlogi topila, pod visokim pritiskom in temperaturo. Najvišje temperature in tlaki pri hidrotermalni sintezi segajo preko 1000°C in 500 MPa. Pri komercialnih procesih imamo milejše pogoje; temperature pod 350°C in tlaki pod 50 MPa (Wojciech in Riman, 2006).

Glavni vpliv na pritisk imata temperatura in delež polnjena raztopine v reaktorju. Povezavo opisuje Slika 9.



Slika 9: Pritisk / temperatura razmerje za vodo pri stalnem volumnu (Bračko, 2007)

Pretrgana črta kaže pritisk znotraj reaktorja, številke ob pretrgani črti pa predstavljajo odstotek polnitve reaktorja z raztopino. Črta AB je mejnica med tekočim agregatnim stanjem (nad črto AB) in plinskim agregatnim stanje (pod črto AB). Točka B predstavlja kritično točko vode; 374°C in 22,064 MPa. Nad kritično točko imamo superkritične pogoje, kjer ni mogoče ločiti med tekočim in plinastim agregatnim stanjem.

Kot smo že omenili zgoraj, se pri hidrotermalni sintezi uporablja voda v vlogi topila. Lastnosti vode so v veliki meri posledica močne vodikove vezi znotraj molekule. Pri ostrih pogojih, ki jih imamo v primeru hidrotermalne sinteze (visoke temperature in tlaki), se vodikova vez razcepi in tako postanejo lastnosti vode drugačne. Voda postane manj polarna in tako po lastnostih bolj podobna organskim topilom, npr. metanolu ali etanolu. Topnost plinov in organskih snovi se poveča in vodo lahko uporabljamo v vlogi topila, reaktanta ali katalizatorja. Pri visokih temperaturah, uporabljenih pri hidrotermalni sintezi, postane voda korozivna in uporabna v vlogi kisline ali baze (<http://www.criticalprocesses.com/>).

3.EKSPERIMENTALNI DEL

3.1. Materiali in metode

3.1.1. Avtoklav

V avtoklavu poteka hidrotermalna ali, v našem primeru, solvotermalna sinteza. Avtoklav deluje na principu zaprtega reaktorja, v katerem potekajo procesi pod visokimi temperaturami in tlaki. Zaradi tega mora biti material, iz katerega je izdelan avtoklav, odporen na raztezanje in ga ne sme raznesti pri visokih tlakih. Avtoklav mora biti izdelan iz materiala, ki mora biti inerten pod različnimi danimi pogoji (kisline, baze, visoke temperature in tlaki). Ponavadi so narejeni iz nerjavečega jekla, niklja, ali kakšne druge visoko kvalitetne zlitine. Avtoklavi so večinoma cilindrične oblike, ki ima pokrov za zaprtje odprtine s pritrdilnimi vijaki (ustni vir, Mirela Dragomir). Slika 10 prikazuje avtoklav in računalniško kontrolo, s katerima sem delala.



Slika 10: Avtoklav Parr 5500 in računalniška kontrola reaktorja Parr 4848

3.1.2 Solvotermalna sinteza

Solvotermalna sinteza je skoraj identična hidrotermalni, z razliko v topilu. Pri hidrotermalni sintezi je topilo voda, medtem ko je pri solvotermalni organsko topilo, v mojem primeru je to etilen diamin.

Zaradi različnih lastnosti uporabljenih topil se vzpostavi različno razmerje med pritiskom in temperaturo, zato je pomembno, da se s tem seznanimo, preden začnemo z delom.

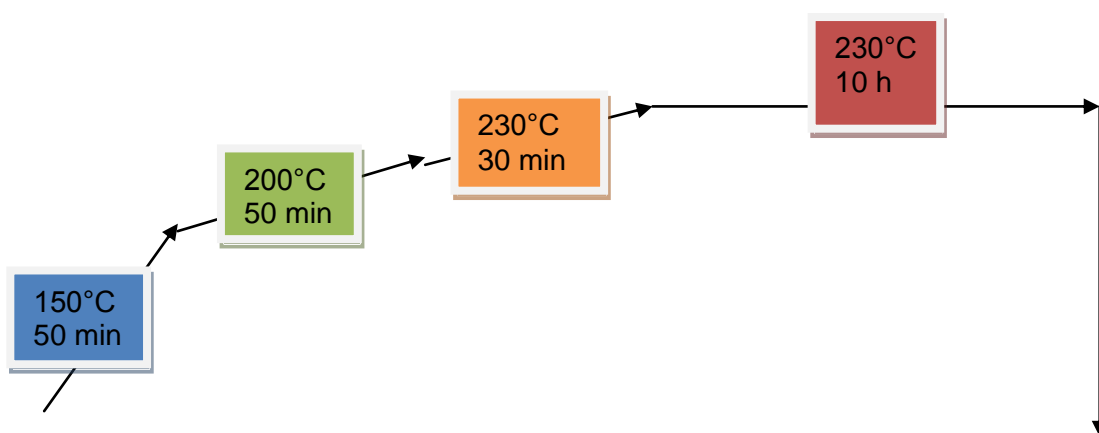
Etilen diamin je močno bazična (pH = 11,9), brezbarvna do rumenkasta tekočina z vonjem značilnim za amine. Kemijska formula je $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, molska masa 60,10 g/mol. Temperatura vrelišča je 118°C. V naravi ga ne najdemo, zato ga pridobivamo umetno.

Etilen diamin lahko vstopa v veliko različnih reakcij zaradi svoje reaktivnosti, bazičnosti, površinske aktivnosti in zaradi funkcionalnosti dušikovega atoma. Je pomemben intermediat v široki paleti kemijskih sintez.

Pri solvotermalni sintezi imamo večjo kontrolo nad velikostjo in kristaliničnostjo TiO_2 nanodelcev, kot pri hidrotermalni. Solvotermalna sinteza bo ob uporabi topila, ki ima višjo temperaturo vrelišča kot voda, potekala pri višjih temperaturah, kar pomeni, da bo produkt boljše kristaliziran.

Zaradi boljše primerljivosti dobljenih rezultatov sem za celotno laboratorijsko delo imela enak časovni in temperaturni potek procesa solvotermalne sinteze. Skozi celotno delo sem se držala naslednjih korakov, ki jih prikazuje Slika 11:

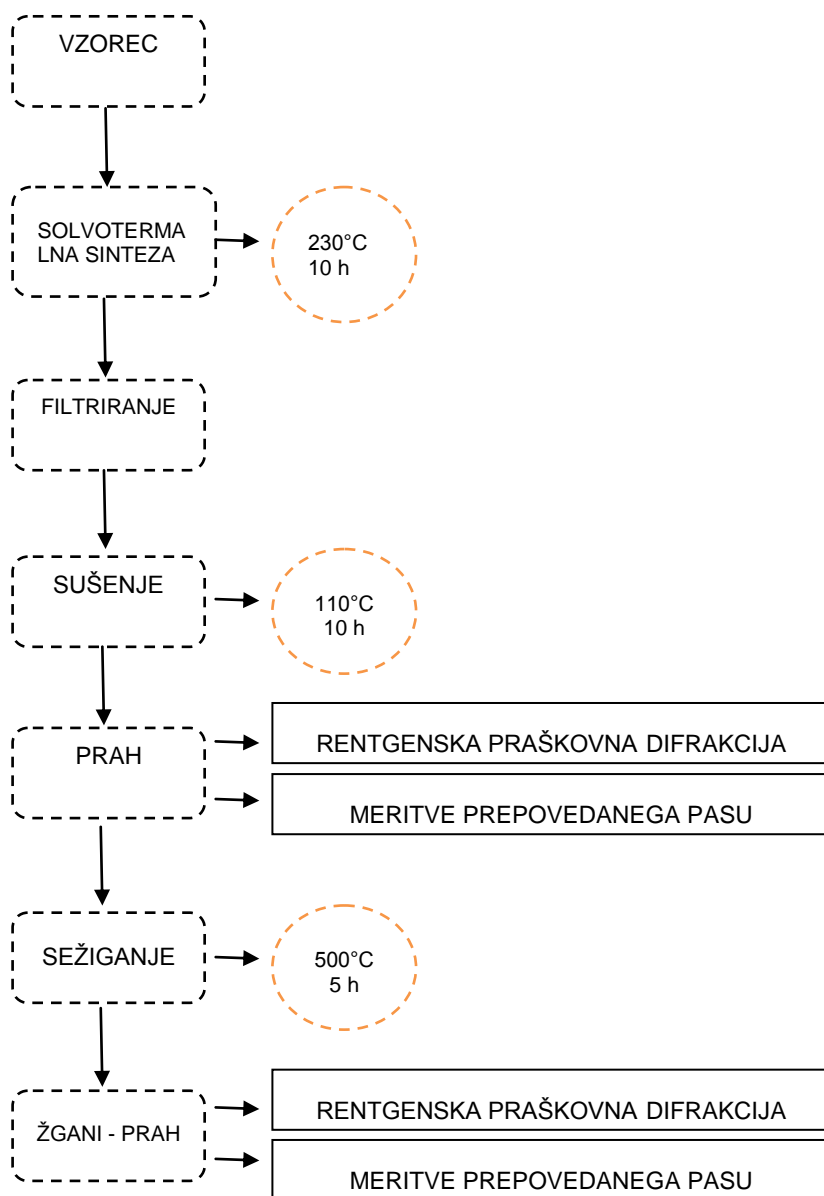
Segrevanje reaktorja sem začela na sobni temperaturi, ki je bila približno 20°C. Po že vnaprej nastavljenem programu sem potrebovala 50 min, da se je temperatura dvignila na 150°C. Do temperature 150°C se je temperatura dvigovala s hitrostjo 3°C/min. Nad temperaturo 150°C se je temperatura dvigovala s hitrostjo 1°C/min. Tako sem potrebovala naslednjih 50 min da sem dosegla 200°C in naslednjih 30 min da sem dosegla končno temperaturo 230°C. Na tej temperaturi sem proces vzdrževala 10 ur. Po 10 urah se je pričel reaktor ohlajati, dokler ni zopet dosegel sobne temperature 20°C. Na hitrost ohlajanja nisem imela vpliva.



Slika 11: Shema temperaturnega in časovnega poteka solvotermalne sinteze

Sorazmerno s temperaturo je naraščal tudi tlak. V prvem delu laboratorijskega dela, ko sem imela znotraj avtoklava zračno atmosfero, sem zabeležila nižje pritiske kot v drugem delu, ko sem zračno atmosfero zamenjala s plinskim amonijakom, NH₃. V zračni atmosferi sem pri 150°C zabeležila 10 ± 1 bar, pri 200°C 35 ± 1 bar in pri končni temperaturi 230°C 65 ± 1 bar. V atmosferi amonijaka so bili izmerjeni pritiski: pri 150°C 41 ± 1 bar, pri 200°C 80 ± 2 bar in pri temperaturi 230°C 109 ± 1 bar.

S solvotermalno sintezo sem želela ustvariti pogoje v katerih bi razcepila Ti – O vez. Ker je vez med njima zelo močna potrebujem ostre pogoje (kot so visoka temperatura in tlak), da bi jo razcepila.



Slika 12: Shema dela

Eksperimentalno delo je potekalo v dveh delih. Slika 12 je shematski prikaz dela. V prvem delu sem izbrane štiri polprevodnike (TiO_2 , SrTiO_3 , kovinski Ti in titanov tetraizopropoksid (TTIP)) mešala z etilen diaminom, ki je bil vir dušikovih atomov, pod pogoji solvotermalne sinteze, v zračni atmosferi. V drugem delu je bil postopek enak z razliko v atmosferi, ki sem jo zamenjala s plinskim NH_3 , da bi povečala odstotek dušikovih atomov oz. popolnoma izključila možnost vezave Ti na O_2 . Drugačen postopek je bil potreben le, ko sem avtoklav že neprodušno zaprla. Da bi zrak v avtoklavu zamenjala z NH_3 , sem na avtoklav najprej namestila privodno in odvodno cev, po kateri je pritekal in odtekal NH_3 . Med konstantnim mešanjem 150 obratov/min sem odprla privodni in odvodni ventil, odprla jeklenko z NH_3 in raztopino v avtoklavu prepihovala 10 minut s konstantnim pretokom plina. Po 10 minutah sem najprej zaprla odvodni ventil in nato šele privodni.

Po zaključenih obeh sklopih, sem vzorce dodatno termično obdelala v peči, in tako skušala povečati možnost za vgradnjo adsorbiranega dušika v mrežo polprevodnika in povečanja kristaliničnosti mreže.

Delo v laboratoriju se je začelo s tehtanjem vzorca. V primeru TiO_2 in SrTiO_3 sem natehtala 2,0 g vzorca, v primeru kovinskega Ti 0,5 g.

V primeru TTIP sem potrebovala $5,24 \text{ cm}^3$ TTIP, da bi pridobila 5 g TTIP (gostota TTIP = $0,96 \text{ g/cm}^3$).

Zatehtano ali odpipetirano (pri TTIP) količino sem prenesla v teflonsko srajčko avtoklava in dodala 200 ml etilen diamina. Pri delu s TTIP sem morala biti posebno previdna, da TTIP ni prišel v stik z vodo, saj bi v tem primeru v trenutku hidroliziral. Teflonsko srajčko sem spustila v grelni plašč avtoklava in privila vijake pokrova.

Solvotermalna sinteza je potekala pri končni temperaturi 230°C v času 10 ur. Vmesni koraki sinteze, ki so bili enaki skozi celotno laboratorijsko delo so ponazorjeni s Sliko 12. Mešanje sem nastavila na konstantno hitrost 150 obratov/min.

Po končani solvotermalni sintezi sem delo nadaljevala v digestoriju. Ohlajeni reaktor sem odprla in izvlekla teflonsko srajčko. Dobljeno raztopino sem filtrirala s pomočjo podtlaka. Filtrat sem zavrgla, ostanek na filter papirju pa sprala z deionizirano vodo v petrijevko. Petrijevko z vsebino sem ustrezno označila in jo 10 ur sušila na 110°C . Po 10 urah sušenja sem vzorec pripravila za XRD analizo in meritve prepovedanega pasu.

Dobljeni prah sem drobno uprašila v terilnci. Uprašeni vzorec sem s spatulo nanese na aluminijast nosilec. Vzorec sem kompaktirala in ga ustrezno označila. Nosilec sem nato namestila v rentgenski difraktor in zagnala računalniško voden program meritve.

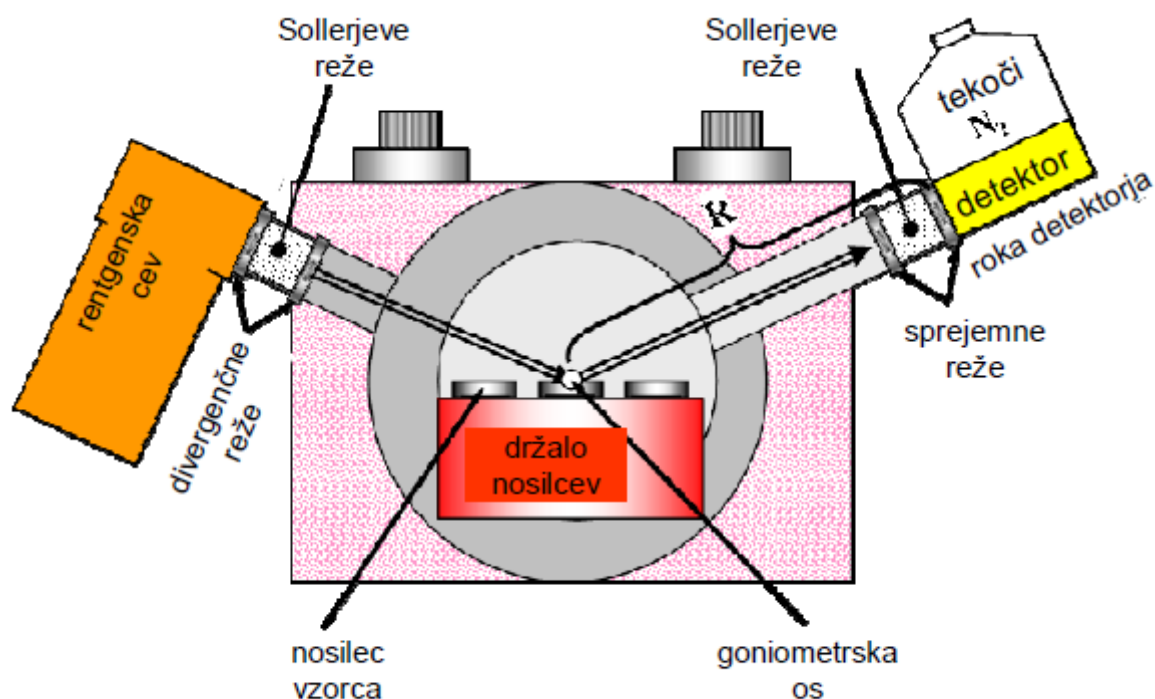
Po difrakciji in meritvi prepovedanega pasu sem vzorec segrevala v peči na temperaturi 500°C v času 5 ur, da sem izboljšala kristalizacijo. Takšen prah sem ponovno pripravila na rentgensko praškovo difrakcijo in meritve prepovedanega pasu.

3.1.3 Rentgenska praškova difrakcija – XRD

Za določitev kristalne strukture vzorcev sem uporabila rentgensko praškovo difrakcijo (XRD). XRD je ena izmed najpomembnejših metod za kvalitativno in kvantitativno analizo kristalinih struktur (Dražič, 2005). Metoda rentgenske praškovne difrakcije temelji na periodični urejenosti kristalov ter sipanju in interferenci rentgenskih žarkov na taki periodični strukturi (Meden, 2003).

Na podlagi XRD difraktograma preiskujemo: vrsto materiala, kristaliničnost in fazno čistost materiala, velikost delcev in deformacije v kristalih ter spremembe v elementarni sestavi izomorfni spojini.

Vzorec za XRD analizo je pripravljen v obliki finega prahu. Vzorec nameščen v središču merilnega kroga se vrti tako, da je kot med virom žarkov in vzorcem vedno enak kotu med vzorcem in detektorjem. Detektor na merilnem krogu zaznava uklonjeno rentgensko sevanje. Dobimo difrakcijske uklone, ki so odvisni od razdalj med kristalnimi ravninami. Pri vsakem kotu θ se rentgenski žarki sipljejo, »odbijejo« od površine. Če je fazni zamik med rentgenskimi žarki enak večkratniku valovne dolžine (vrh enega vala sovpada z vrhom drugega vala), se žarki okrepijo, drugače pa izničijo. Kjer se valovi okrepijo, se v rentgenskem spektru pojavijo vrhovi (Mali in Ataie, 2005). Slika 13 je prikazuje difraktometer.



Slika 13: Difraktometer z Bragg-Brentano geometrijo (Kemijski inštitut, 2011)

Okrepiteve v sipanem valovanju dobimo samo v določenih smereh, ki jih podaja Braggova enačba (1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

kjer je:

- n...celo število,
- λ ...valovna dolžina vpadnega rentgenskega žarka,
- d...razdalja med dvema sosednjima kristalnima ravninama,
- θ ...uklonski kot oz. kot sipanja.

Rezultat takšne XRD analize je rentgenški praškovni difraktogram. Natančnost rezultatov lahko uravnavamo s predhodno nastavitvijo kotne hitrosti in časa zbiranja podatkov. Kristaliničnost materiala se izraža v višini in širini difrakcijskih maksimumov. Bolj kristalinični materiali običajno dajejo višje in ožje difrakcijske maksimume, kot slabše kristalinični materiali.

Za vse vzorce sem imela nastavljene enake pogoje snemanja. Uporabila sem PANalytical rentgenški difraktometer s Cu K – α radiacijo 1,54060 Å. Vsak korak je zaobjel 0,017°. Vzorci difrakcije so bili posneti v območju $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Čas zbiranja podatkov je bil 20,6712 sekunde na korak.

3.1.4 Meritve prepovedanega pasu

Glavni pokazatelj uspešnega dopiranja dušika v kristalinično mrežo gostitelja je meritev prepovedanega pasu. V primeru uspešnega vnosa dušika v mrežo se prepovedani pas občutno zmanjša zaradi nastanka vmesnih elektronskih nivojev.

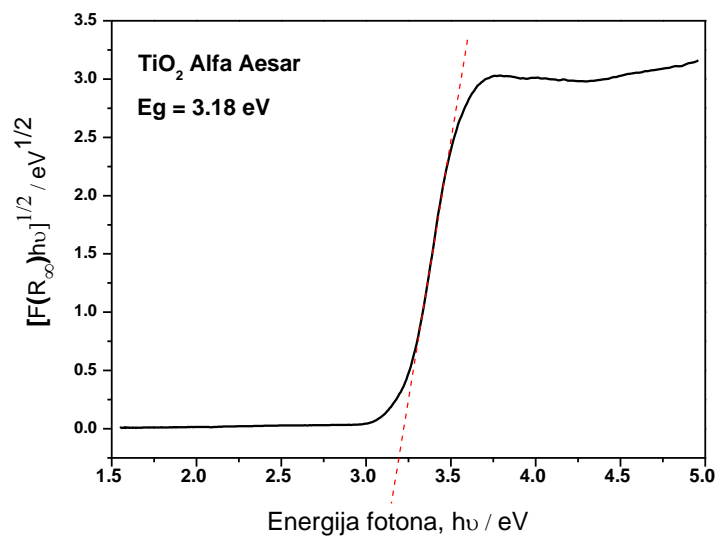
Za določitev prepovedanega pasu (E_g) vzorcev sem uporabila UV-Vis spektroskopijo difuzne odbojnosti. Spektri so bili posneti z UV – Vis spektrometrom (Perkin Elmer model λ 650S) v območju 250-800 nm.

Do absorpcije svetlobe pride, ko energija svetlobe presega vrednost prepovedanega pasu. Glede na to, da imamo znane vse spodaj (v enačbi 2) navedene parametre, lahko izračunamo vrednost prepovedanega pasu. Vrednost prepovedanega pasu in absorpcijski koeficient sta povezana z enačbo:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^2 \quad (2)$$

kjer je α linearni koeficient absorpcije materiala, hv je energija fotona in C_1 je konstanta proporcionalnosti (Smith, 1978). Na tak način sem določala vrednost prepovedanih pasov mojih vzorcev.

Slika 14 nam prikazuje UV – VIS spekter difuzne odbojnosti, ki ga dobimo z zgornjo enačbo (2).



Slika 14: UV-Vis spekter difuzne odbojnosti Alfa Aesar TiO_2

3.1.5 Standardi in topila

Pri izvajanju eksperimentalnega dela sem uporabila:

- deionizirano vodo,
- TiO_2 ; titanov (IV) oksid (dobavitelj Alfa Aesar, kristalinična faza anataz, 99,9% (kovinska baza)),
- SrTiO_3 ; stroncijev titanat (dobavitelj Alfa Aesar, 99+% (kovinska baza)),
- kovinski Ti; kovinski titanov prah (dobavitelj Alfa Aesar, -325 mesh, 99,5% (kovinska baza)),
- titanov tetraizopropoksid (TTIP) (dobavitelj Alfa Aesar, VERTEC TIPT, 97+%),
- etilen diamin (dobavitelj Alfa Aesar, 99%),
- 96% etanol,
- plinski amonijak.

Zaradi lažjega sledenja rezultatom sem naredila preglednico 2. V njej so pregledno napisane okrajšave poimenovanja vzorcev in pogoji obdelave.

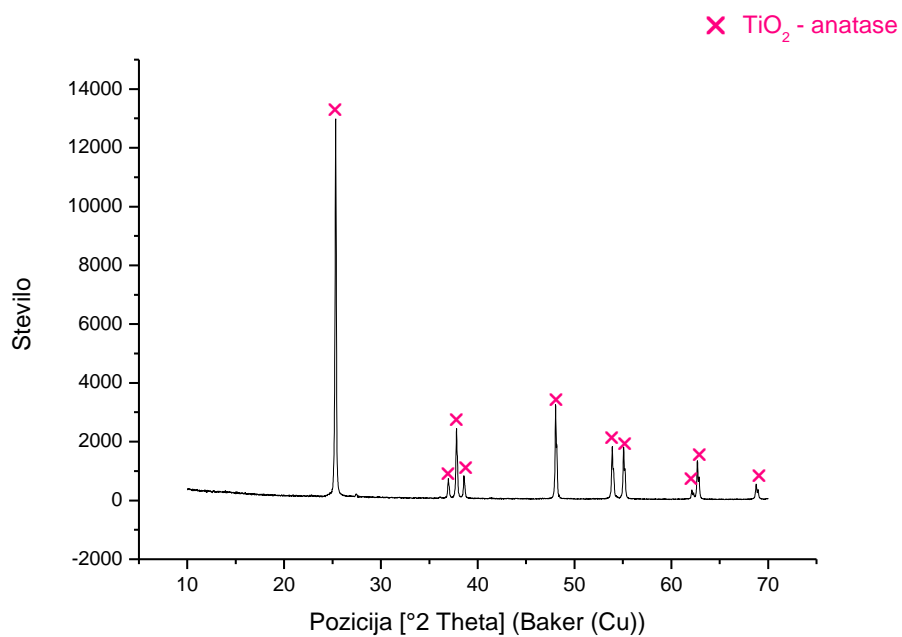
Preglednica 2: Pregled poimenovanja vzorcev in pogojev obdelave

Vzorec	Začetni Material	Pogoji			Žganje [500°C/5h]
		Temperatura [°C]	Čas [h]	Atmosfera [zrak/NH ₃]	
A0 Ac0	TiO ₂ Alfa Aesar	/	/	/	x da
A1 A5 A10 A10 _{NH₃} Ac10 Ac10 _{NH₃}	TiO ₂ Alfa Aesar, Etilen diamin	230°C	1 5 10	zrak NH ₃ zrak NH ₃	x da
B0 Bc0	SrTiO ₃ Alfa Aesar	/	/	/	x da
B10 B10 _{NH₃} Bc10 Bc10 _{NH₃}	SrTiO ₃ Alfa Aesar, Etilen diamin	230°C	10	zrak NH ₃ zrak NH ₃	x da
C0	Kovinski Ti Alfa Aesar	/	/	/	x
C10 C10 _{NH₃} Dc10 Dc10 _{NH₃}	Kovinski Ti Alfa Aesar, Etilen diamin TTIP Alfa Aesar, Etilen diamin	230°C	10	zrak NH ₃ zrak NH ₃	x da

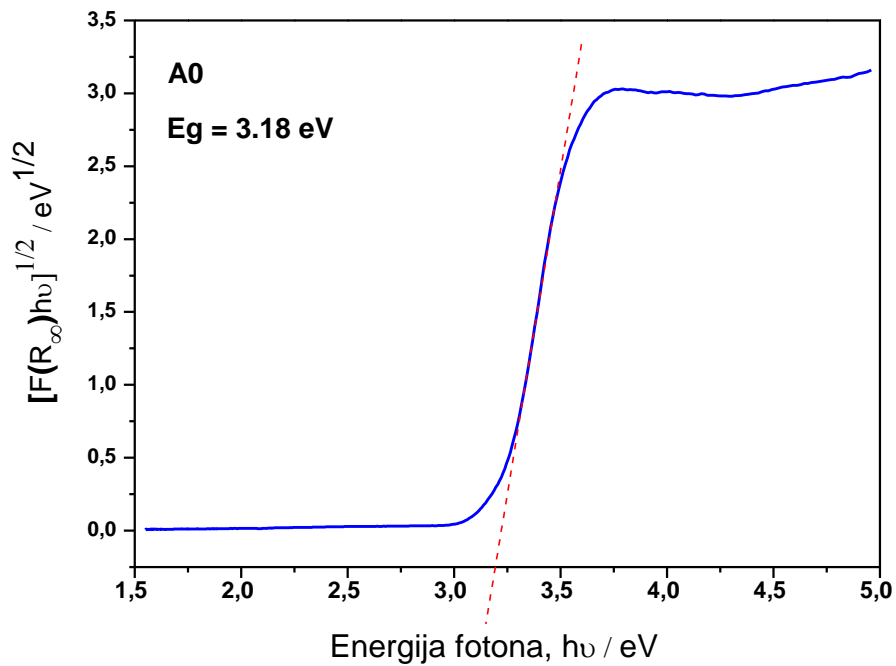
4. REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Dobljeni rezultati po obdelavi TiO₂

Vzorec A0 (Slika 15 in Slika 16) je referenca za nadaljnje primerjave vzorcev TiO₂. Vzorec A0 nisem obdelala pod pogoji solvotermalne sinteze. A0 sem tako le analizirala z XRD ter UV-Vis spektroskopijo in izračunala prepovedani pas.



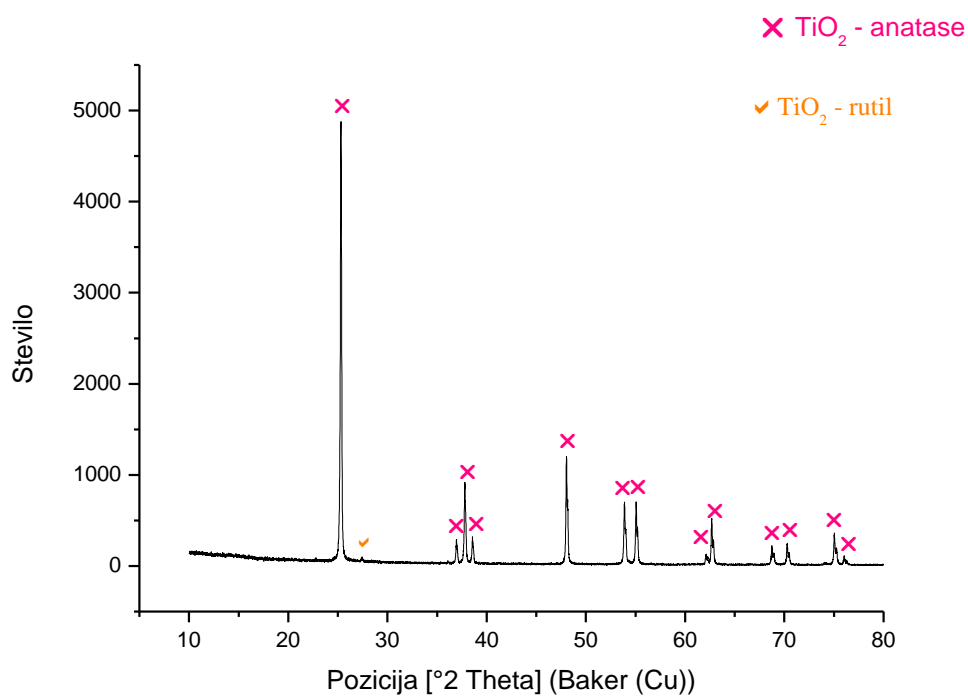
Slika 15: Graf rentgenske difrakcije vzorca A0



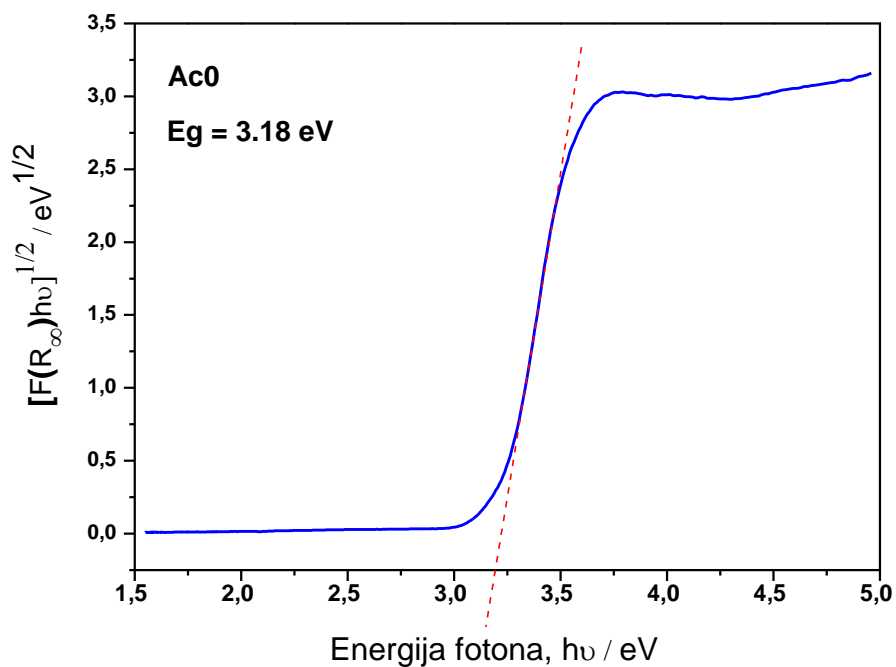
Slika 16: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A0

Rentgenski difraktogram kaže (Slika 15), da imam čisto anatazno fazo brez prisotnosti rutila.

Glede na izračunano vrednost prepovedanega pasu za referenčni vzorec A0 (Slika 16) bom tudi primerjala izračunane pasove obdelanih vzorce TiO₂ in sklepala na uspešnost dopiranja.

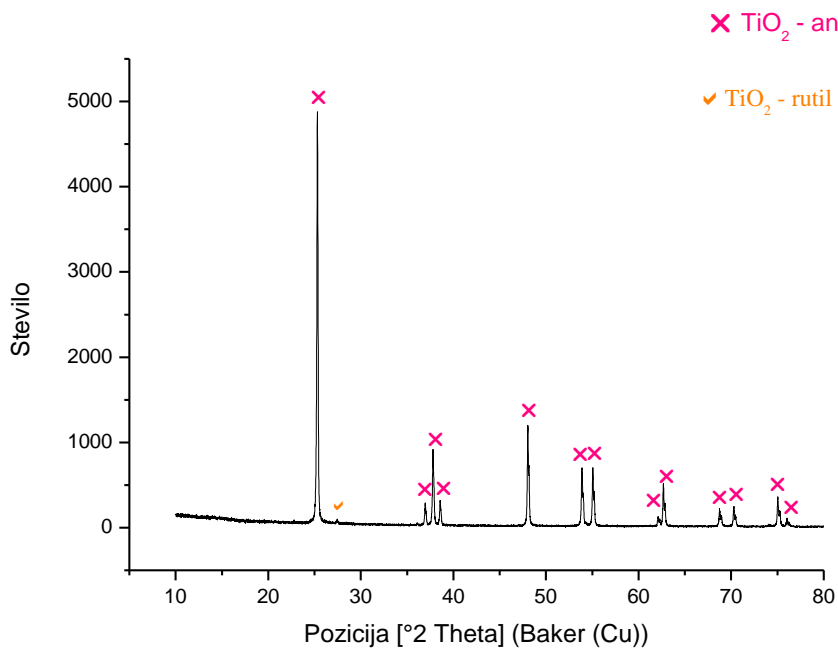


Slika 17: Graf rentgenske difrakcije vzorca Ac0

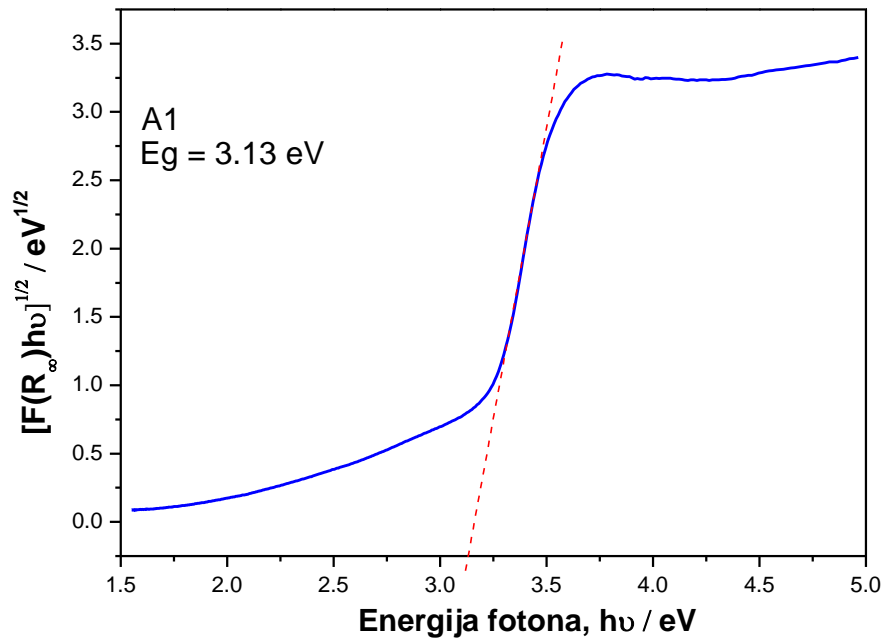


Slika 18: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Ac0

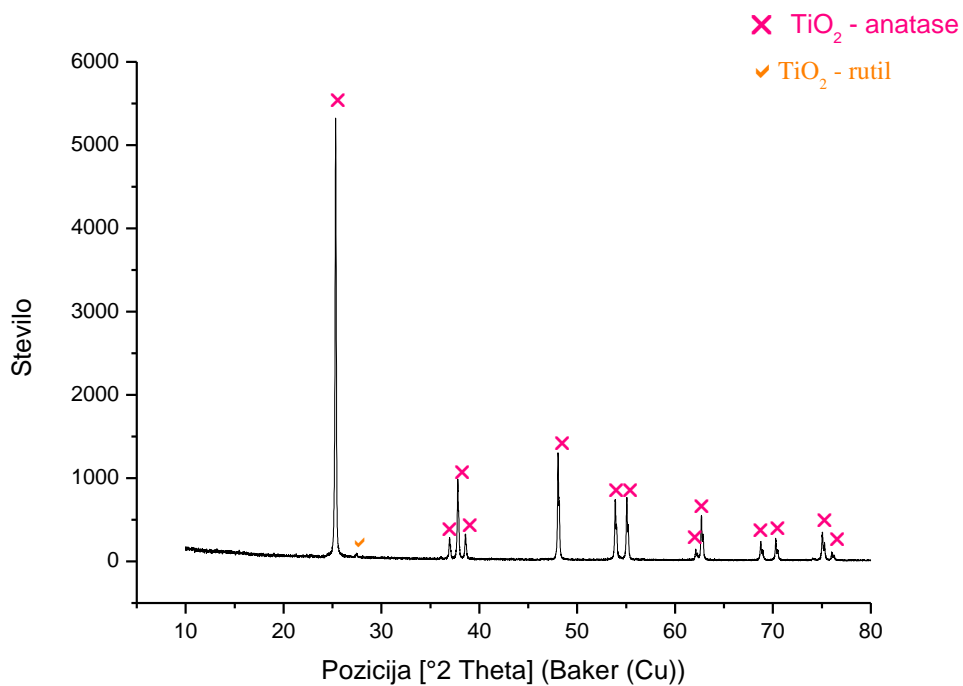
Vzorec Ac0 sem termično obdelala. Na rentgenskem difraktogramu (Slika 17) imam uklon pri 27°, ki je značilen za rutilno kristalinično fazo. Ostali ukloni so skladni z anatazno fazo. Čeprav vzorec Ac0 nisem solvotermalno obdelala z etilen diaminom, se pojavi nekoliko rutilne faze TiO₂. Pojav rutila lahko razlagam z delno fazno pretvorbo TiO₂, ki se pojavi pri obdelavi z visokimi temperaturami. Energijska vrednost prepovedanega pasu (Slika 18) ni nižja od prepovedanega pasu vzorca A0 (Slika 16).



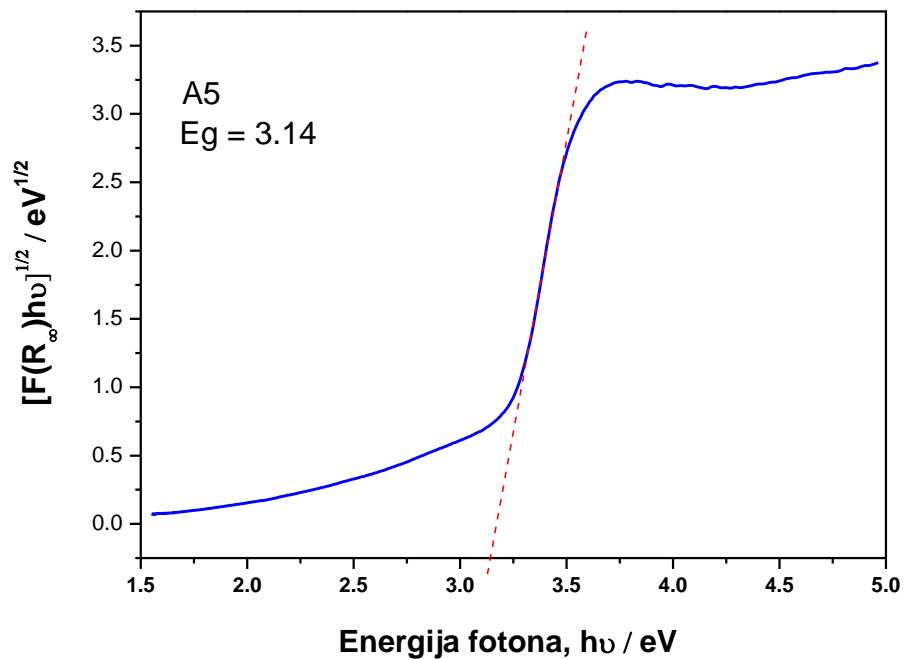
Slika 19: Graf rentgenske difrakcije vzorca A1



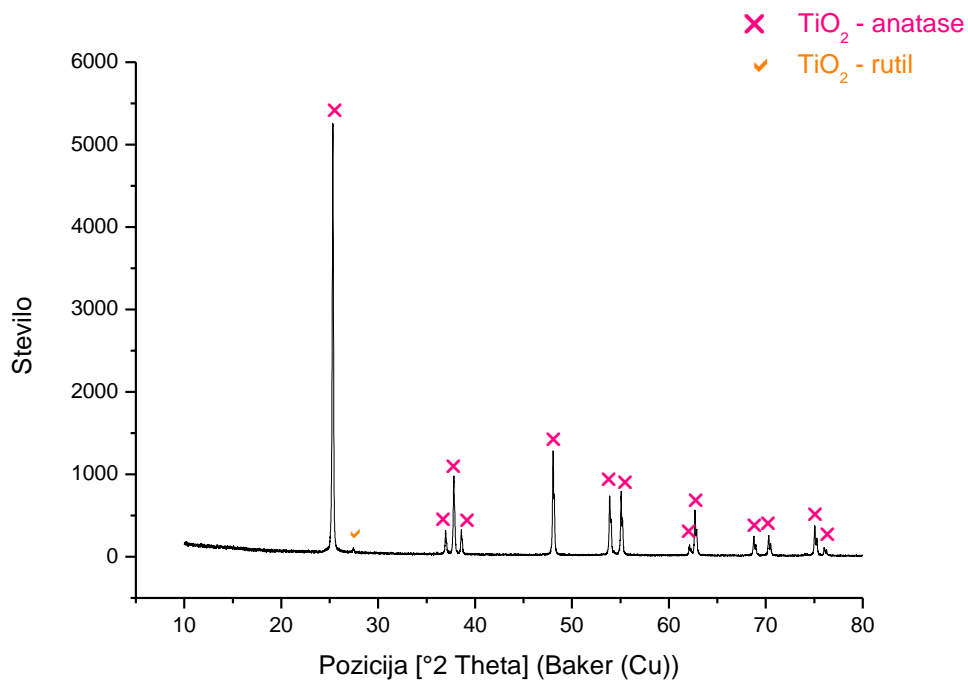
Slika 20: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A1



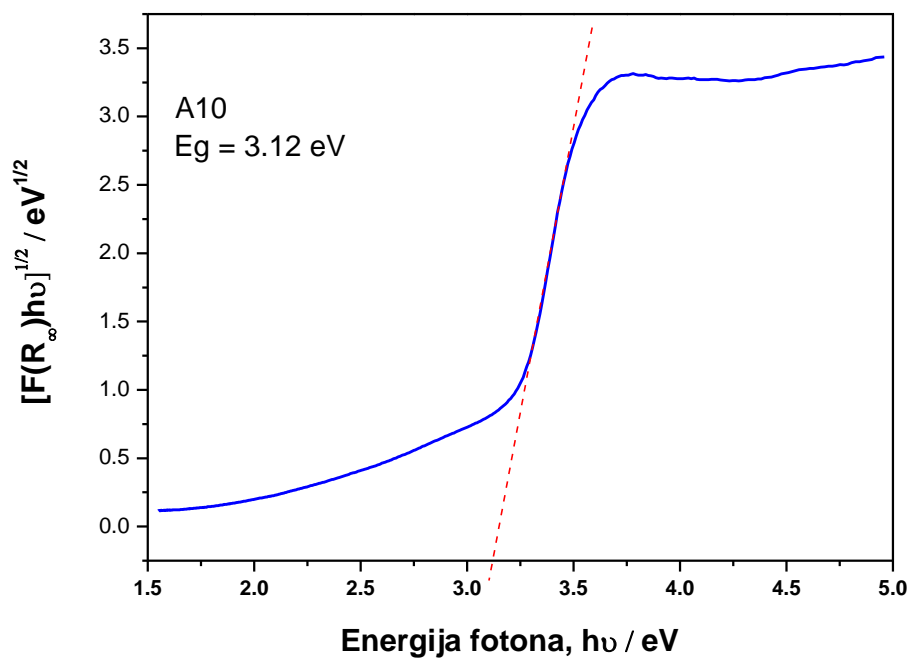
Slika 21: Graf rentgenske difrakcije vzorca A5



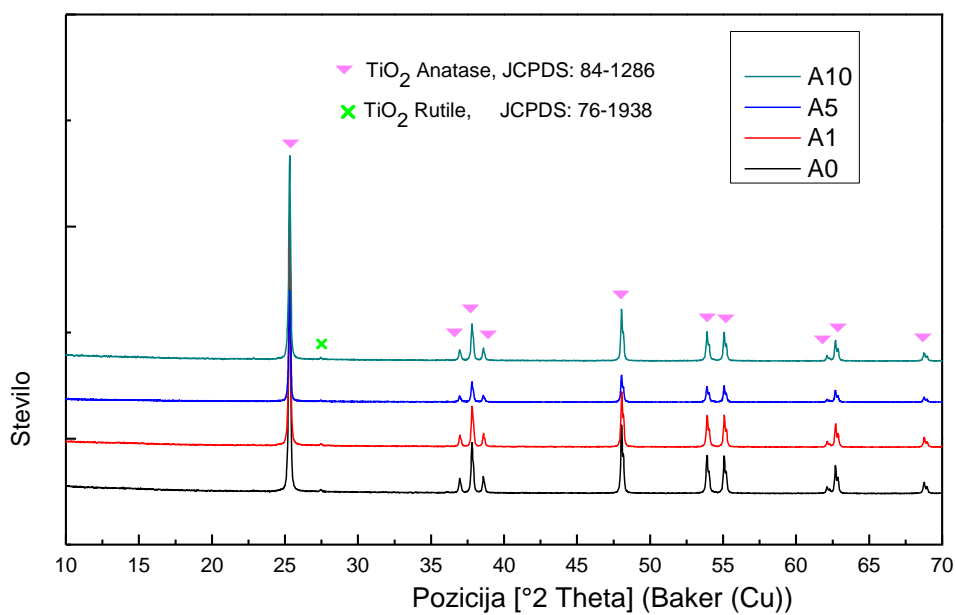
Slika 22: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A5



Slika 23: Graf rentgenske difrakcije vzorca A10

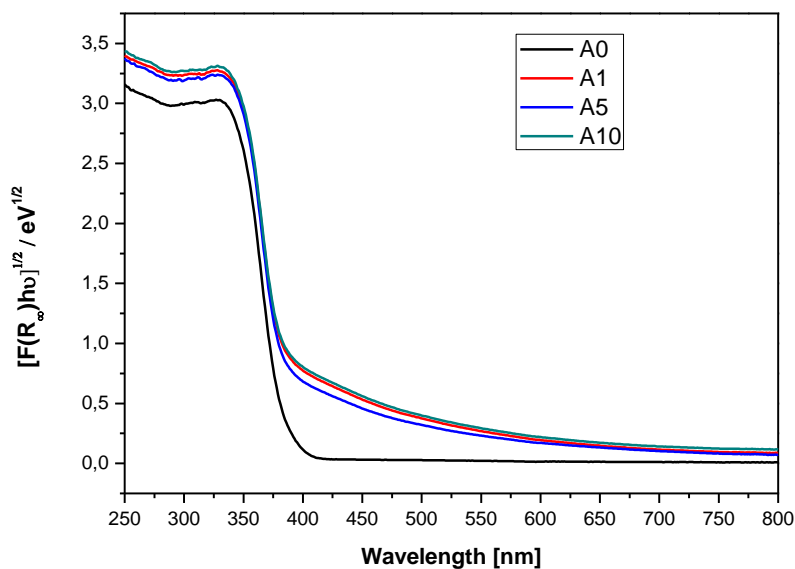


Slika 24: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A10



Slika 25: Primerjalni graf za vzorce A0, A1, A5, in A10

Vzorci A1 (Slika 19 in Slika 20), A5 (Slika 21 in Slika 22) in A10 (Slika 23 in Slika 24) so bili obdelani s solvotermalno sintezo v zračni atmosferi. Pri omenjenih vzorcih sem izvedla različno dolgo segrevanje na končni temperaturi 230°C, da bi videla ali dobim različne rezultate in na podlagi teh rezultatov nato določim optimalno trajanje segrevanja na končni temperaturi. Iz Slike 25 je razvidno, da v vzorcih A1, A5 in A10 ni prišlo do znatnih sprememb v kristalni mreži, kljub različnemu trajanju segrevanja, saj se karakteristični vrhovi popolnoma ujemajo z referenčnim vzorcem .

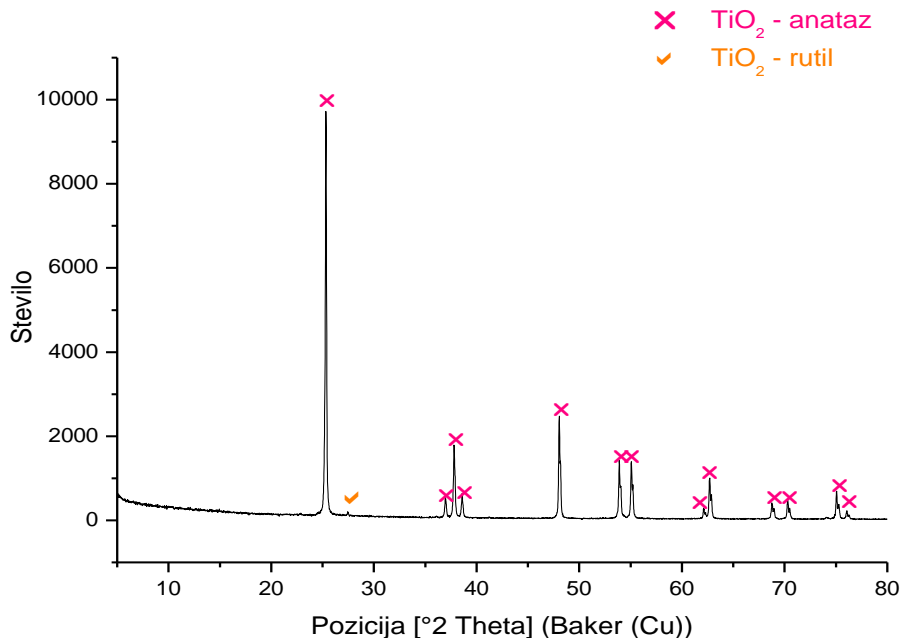


Slika 26: Primerjalni graf meritve energijske vrednosti prepovedanega pasu za vzorce A0, A1, A5 in A10

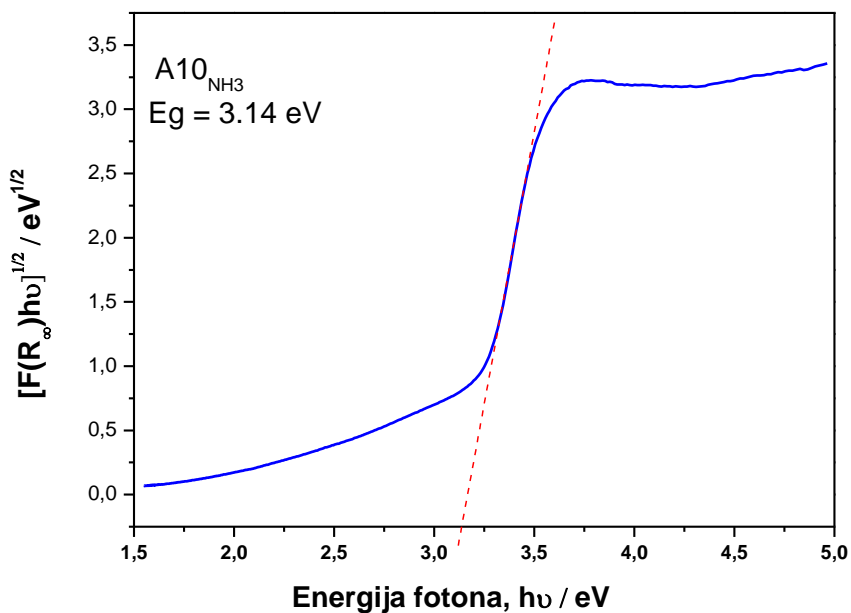
Tudi v energijskih vrednostih prepovedanega pasu ni velikih sprememb. Določena širina prepovedanega pasu vzorca A0 (Slika 16) je 3,18 eV. Iz Slike 26 lahko vidim premik absorpcijskega roba pred in po solvotermalni sintezi. Da sem prepovedani pas nekoliko znižala, lahko sklepam iz premika absorpcijskega roba; vrednost prepovedanega pasu sem znižala za 0,06 eV, iz 3,18 eV pri referenčnem vzorcu (Slika 16) na 3,12 eV pri vzorcu A10 (Slika 24), vendar veliko premalo, da bi lahko govorila o uspešnem aktiviranju fotokatalitskih lastnosti TiO₂ v vidnem delu sončnega spektra. Vzorci so imeli po solvotermalni obdelavi rahlo rumenkasto barvo, kar kaže na uspešno dopiranje, vendar je stopnja anionske izmenjave veliko premajhna, da bi imela željene praktične posledice.

Na začetku eksperimentalnega dela sem se skušala prepričati o optimalnem trajanju solvotermalne sinteze. Na podlagi Slike 26 lahko sklepam, da čas nima ključnega pomena na uspešnost dopiranja, saj se s časom prepovedani pas ne niža. Kljub temu da se rezultati med A1 (Slika 20) in A10 (Slika 24) bistveno ne razlikujejo, sem se odločila za 10 urno segrevanje vzorcev na končni temperaturi.

V drugem delu eksperimentalnega dela (vzorci z oznako ---NH₃), sem zračno atmosfero zamenjala z NH₃ atmosfero. Na ta način sem želela povečati verjetnost zamenjave kisika z dušikom, saj sem z zamenjavo atmosfere povečala vsebnost dušika v avtoklavu in hkrati eliminirala prisotnost kisika.

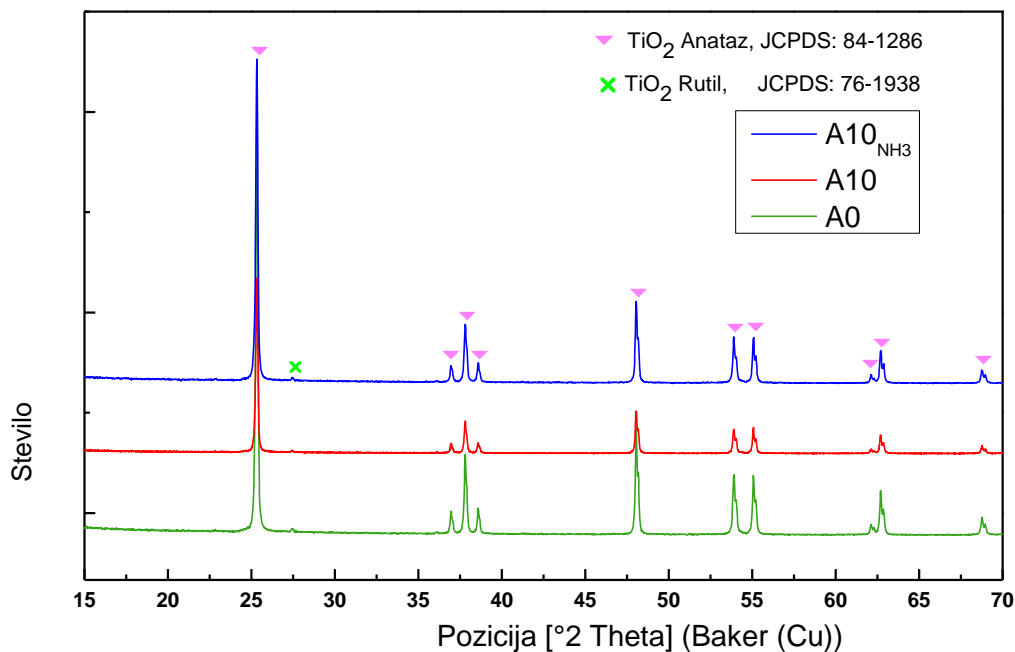


Slika 27: Graf rentgenske difrakcije vzorca A10NH₃

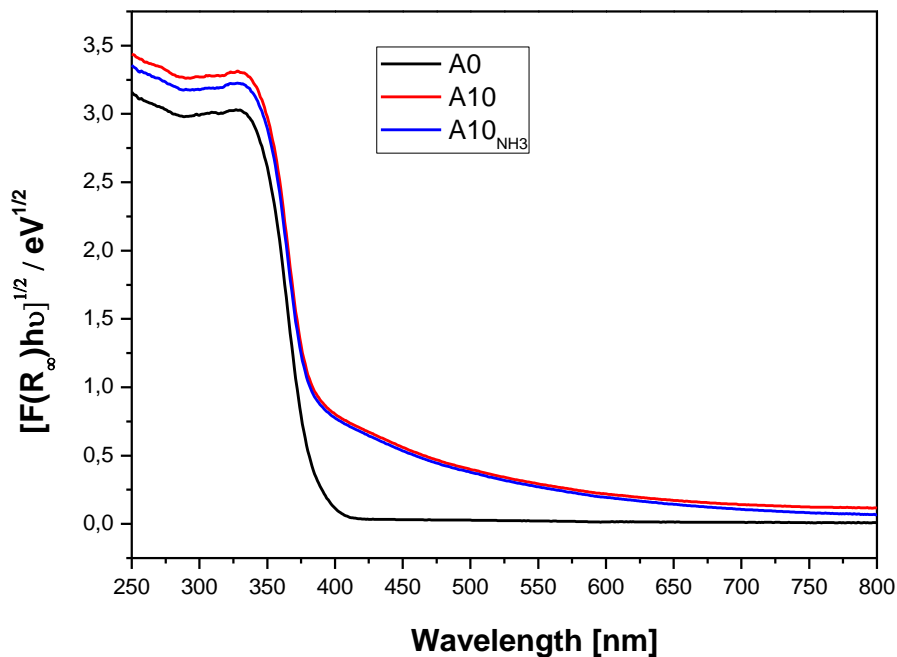


Slika 28: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca A10NH₃

Pri vzorcu A10NH₃ nisem zaznala spremembe v kristalni strukturi (Slika 27). Energijska vrednost prepovedanega pasu (Slika 28) se zniža za 0,04 eV v primerjavi z referenčnim vzorcem (Slika 16). Zaznala sem spremembo barve iz bele na blede rumenkasto, kar kaže na določeno stopnjo dopiranja, ki pa je nizka.



Slika 29: Primerjalni graf rentgenskih difraktogramov za vzorce A0, A10 in A10NH₃

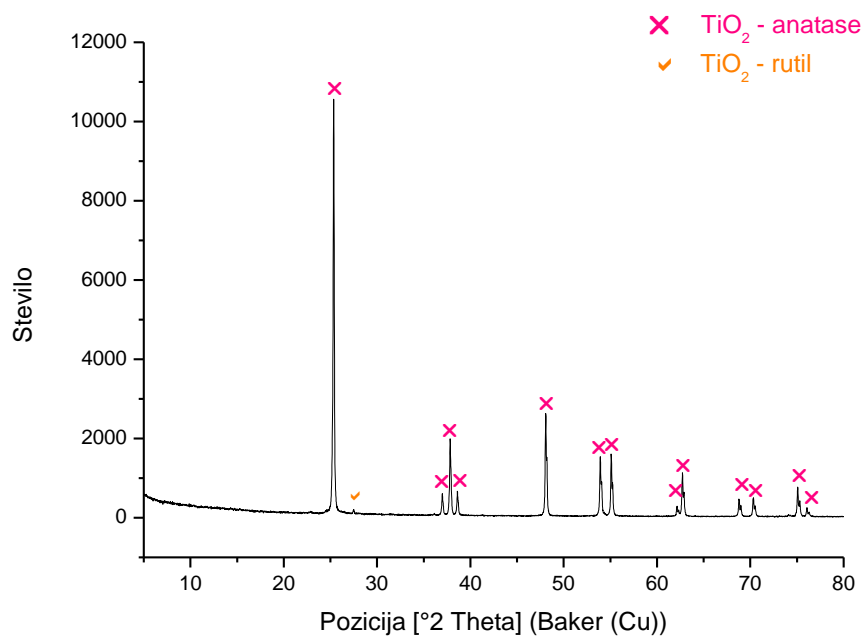


Slika 30: Primerjalni graf meritev energijske vrednosti prepovedanega pasu za vzorce A0, A10 in A10NH₃

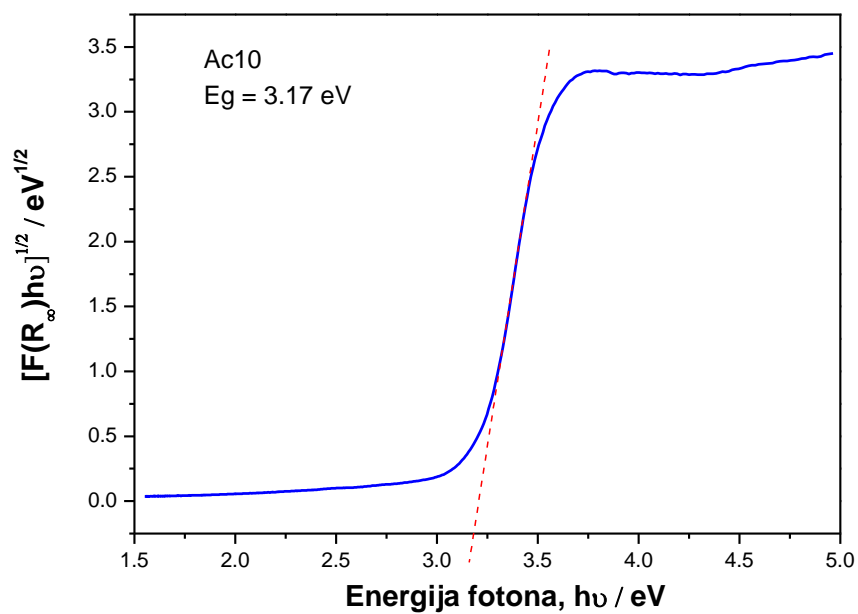
Slika 30 pokaže na zmanjšanje širine prepovedanega pasu pri solvotermalni obdelavi TiO₂ v etilen diaminu. Vidim lahko, da razlika med energijo prepovedanega pasu med vzorcema A10 (Slika 24) in A10NH₃ (Slika 28) ni velika, vendar vseeno opazna. Vrednost prepovedanega pasu sem uspela znižati iz 3,18 eV pri referenčnem vzorcu A0 (Slika 16) na 3,12 eV pri A10 (Slika 24).

Dobljene vzorce sem nato še dodatno termično obdelovala pri 500°C in času 5 ur.

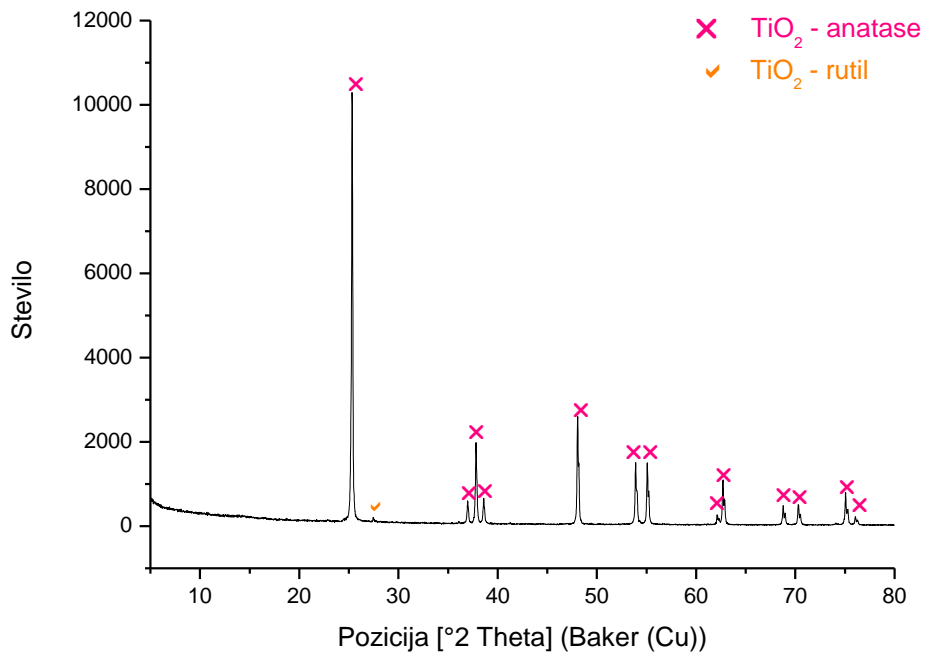
S termično obdelavo v peči sem skušala vgraditi adsorbiran dušik v kristalno mrežo, doseči višjo ureditev mreže ter boljše kristaliničnost.



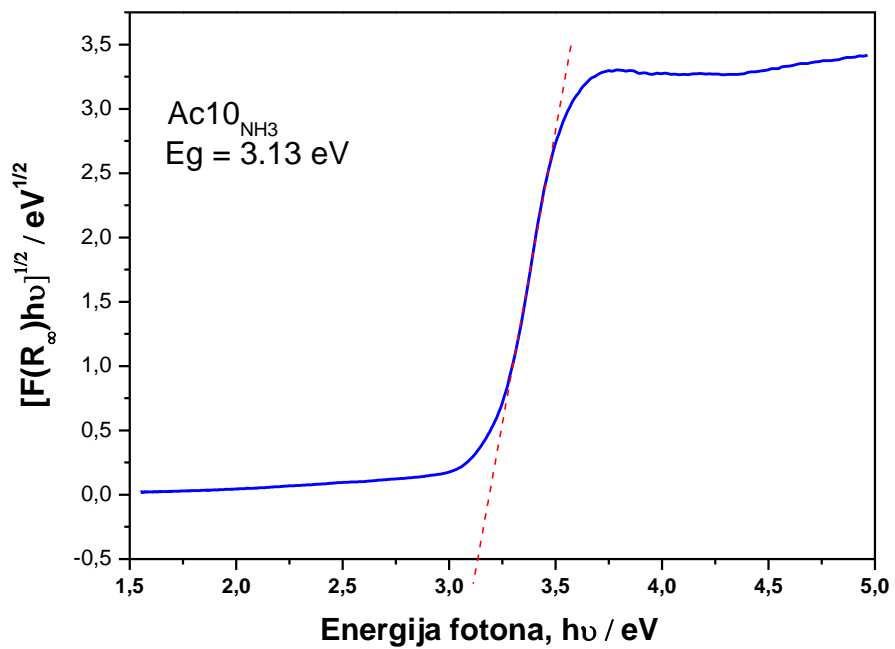
Slika 31: Graf rentgenske difrakcije vzorca Ac10



Slika 32: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Ac10



Slika 33: Graf rentgenske difrakcije vzorca $Ac10NH_3$



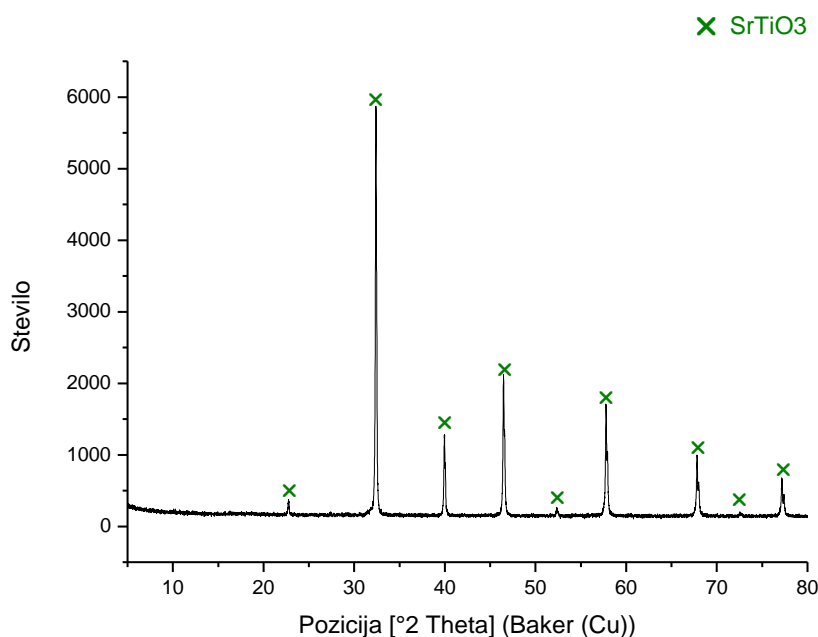
Slika 34: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca $Ac10NH_3$

Sliki 31 in 33 pokažeta da z dodatnim postopkom termične obdelave ne dobim novih sprememb v strukturi TiO_2 . Enako je tudi s širino prepovedanega pasu, kar pokažeta Sliki 32 in 34. Razlika pred in po termični obdelavi je ta, da je barva vzorca A10 NH_3 , ki je pred sežigom blede rumena postane, po sežigu ponovno bela, kar kaže na izgubo dušika iz kristalne strukture.

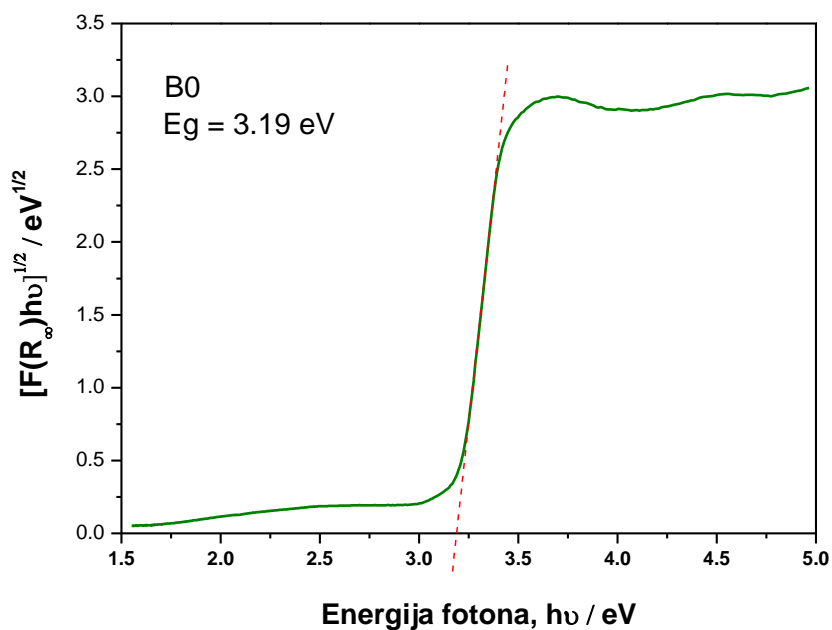
Na podlagi tega lahko sklepam, da povzročim anionsko izmenjavo s solvotermalno obdelavo TiO_2 v etilen diaminu, vendar le v omejenem obsegu. Razlika med solvotermalno sintezo v zračni atmosferi in solvotermalno sintezo v NH_3 atmosferi je tako rekoč zanemarljiva. Postopek termične obdelave ne pripomore k željenim spremembam.

4.2 Dobljeni rezultati po obdelavi SrTiO_3

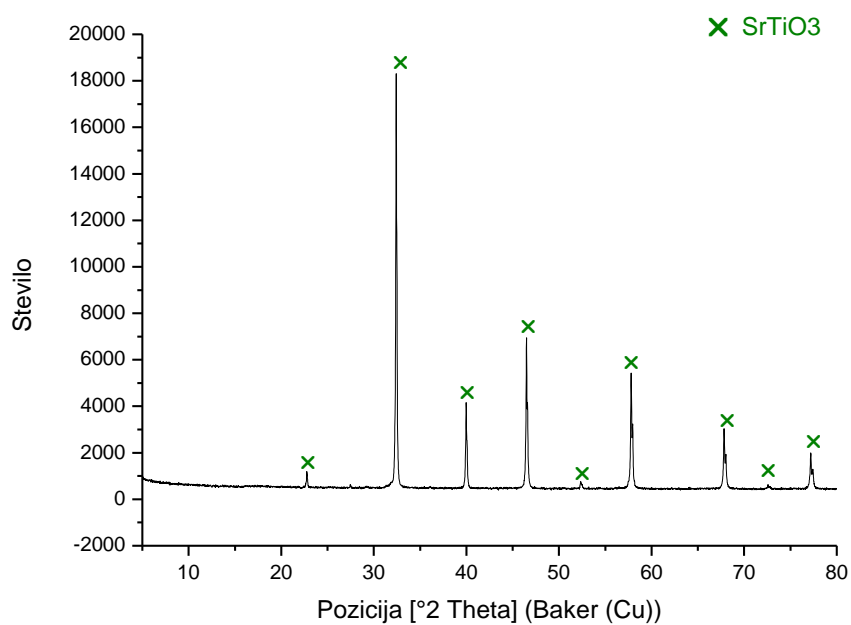
Vzorec B0 (Slika 35 in Slika 36) je referenca za nadaljnje primerjave vzorcev SrTiO_3 . Vzorec B0 nisem obdelala pod pogoji solvotermalne sinteze. Rentgenski difraktogram (Slika 35) kaže na čisti SrTiO_3 . Glede na izračunano vrednost prepovedanega pasu vzorca B0 (Slika 36) primerjam ostale vzorce SrTiO_3 in sklepam na uspešnost dopiranja.



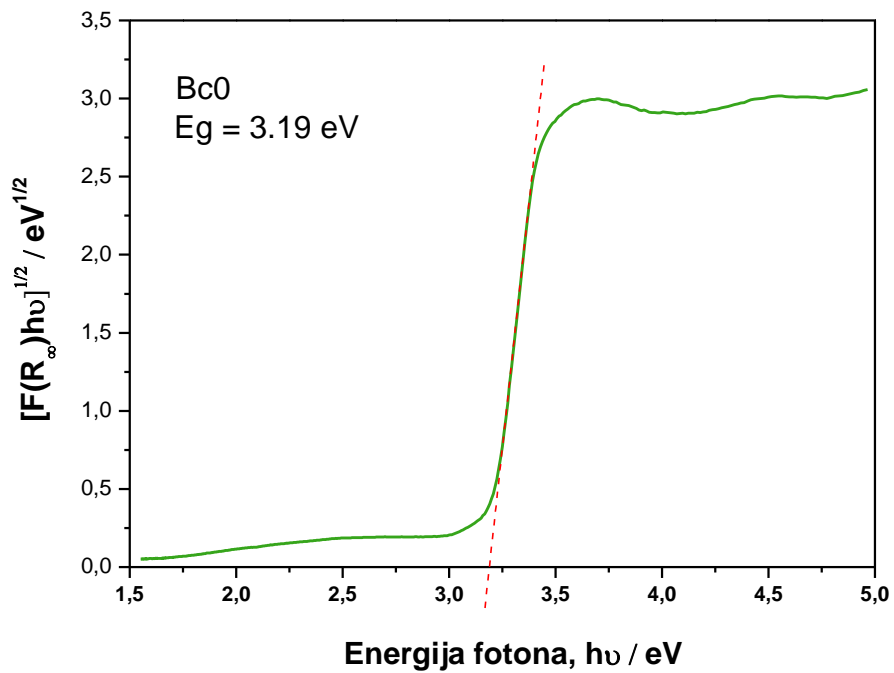
Slika 35: Graf rentgenske difrakcije vzorca B0



Slika 36: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca B0

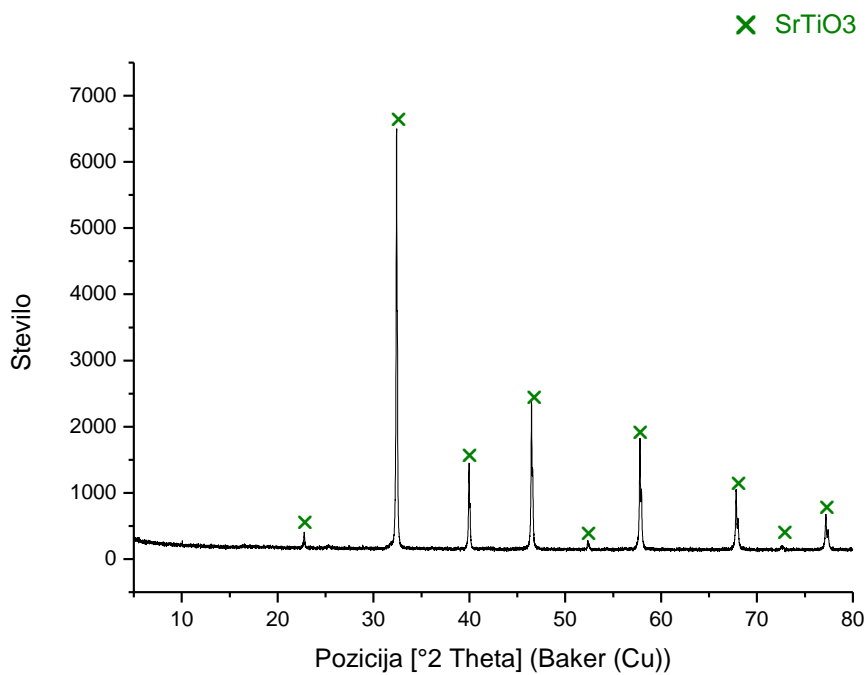


Slika 37: Graf rentgenske difrakcije vzorca Bc0

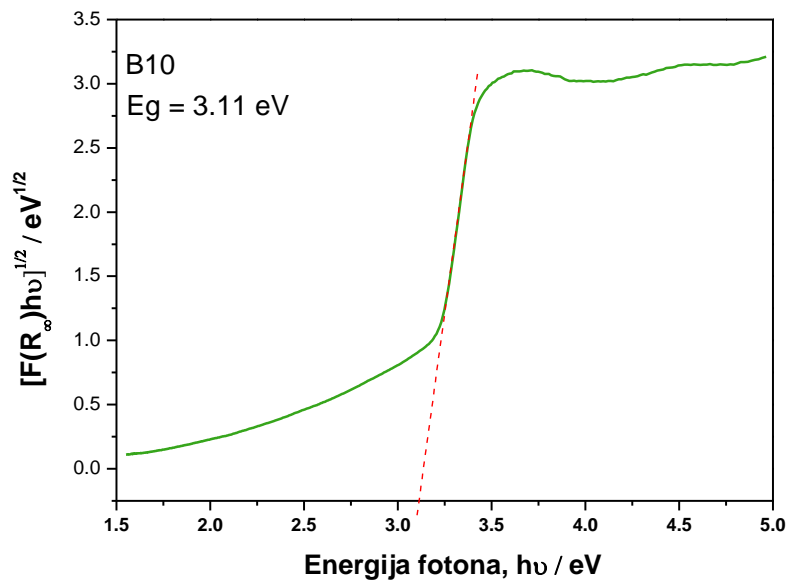


Slika 38: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Bc0

Vzorec Bc0 sem termično obdelala pri 500°C in času 5 ur. Na rentgenskem difraktogramu (Slika 37) se ne pojavijo novi vrhovi. Energijska vrednost prepovedanega pasu (Slika 38) ni nižja od vzorca B0, ki ni bil termično obdelan.



Slika 39: Graf rentgenske difrakcije vzorca B10

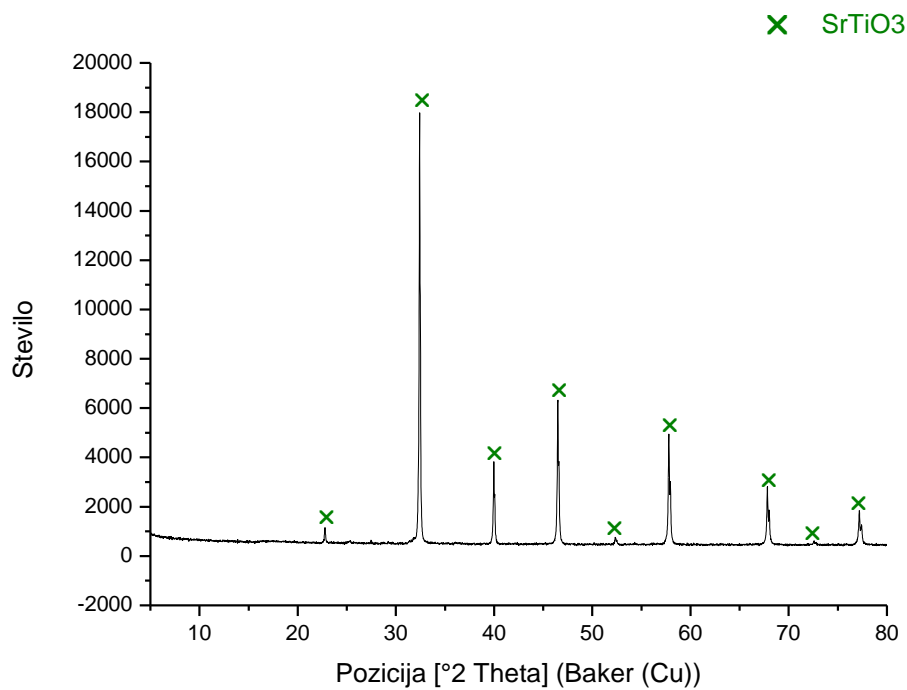


Slika 40: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca B10

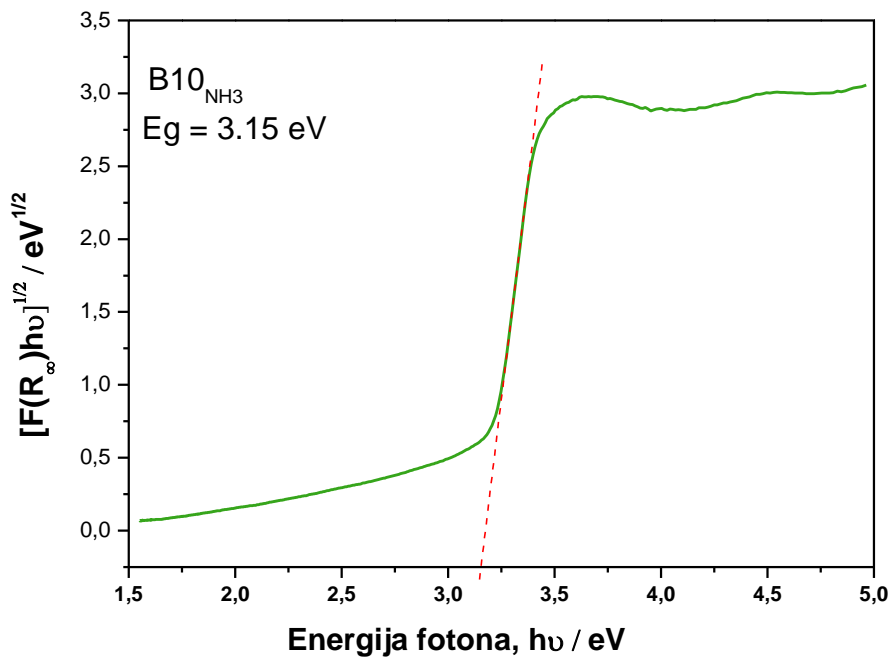
Vzorec B10 ne kaže sprememb v kristalni strukturi, kar lahko vidimo iz Slike 39. Energijsko vrednost prepovedanega pasu sem uspela znižati za 0,08 eV (Slika 40).

Vrhovi na difraktogramu vzorca B10 se popolnoma pokrivajo v vrhovi vzorca B0 (Slika 35).

Enako kot pri TiO_2 sem tudi pri SrTiO_3 atmosfero zraka zamenjala z NH_3 z namenom, da bi povečala verjetnost uspešnega dopiranja.

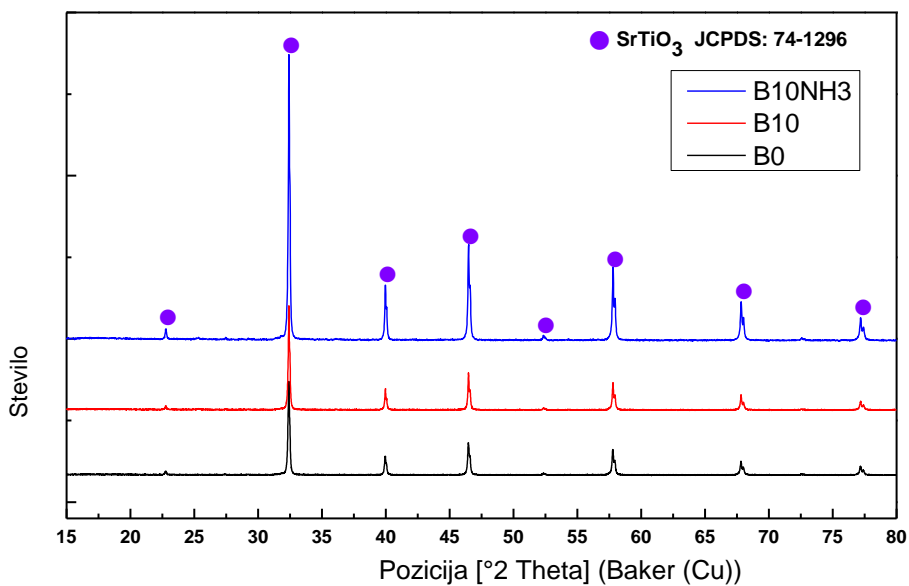


Slika 41: Graf rentgenske difrakcije vzorca B10NH_3

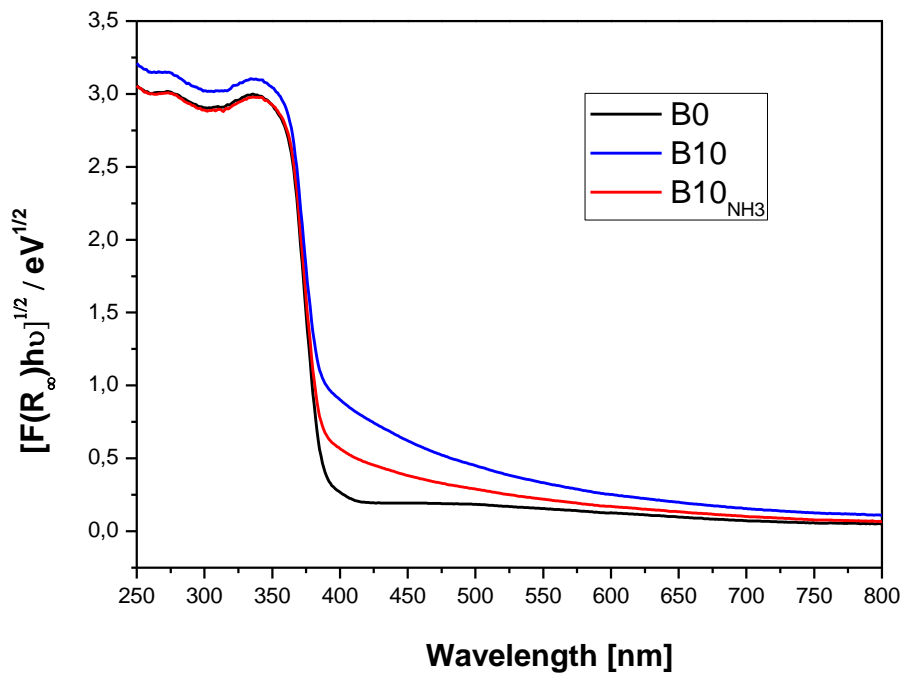


Slika 42: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca B10NH₃

Zamenjava atmosfere v majhni meri pripomore k željenim spremembam. Sliki 41 in 42 tako pokažeta podoben rezultat kot sem ga lahko videla pri vzorcu B0 (Slika 35 in Slika 36), ki ni bil obdelan.



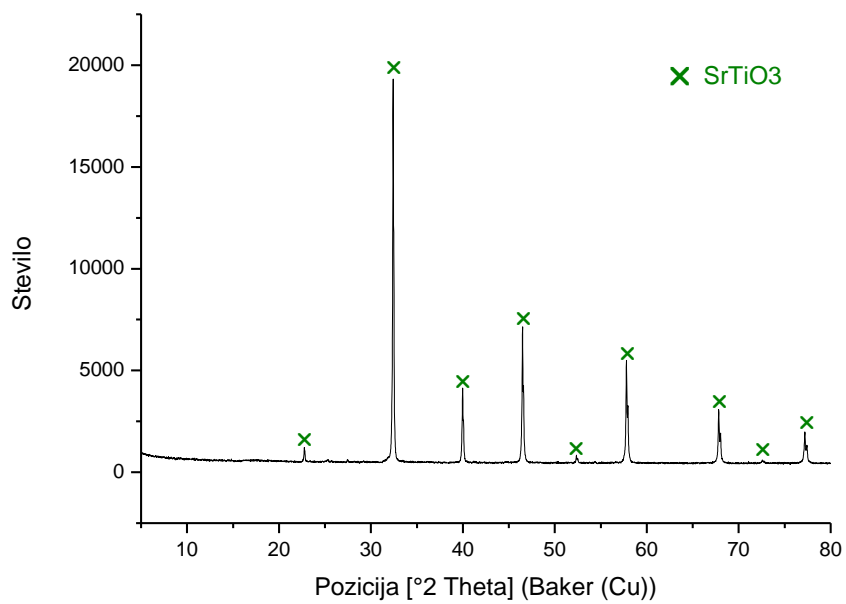
Slika 43: Primerjalni graf rentgenske difrakcije za vzorce B0, B10, B10NH₃



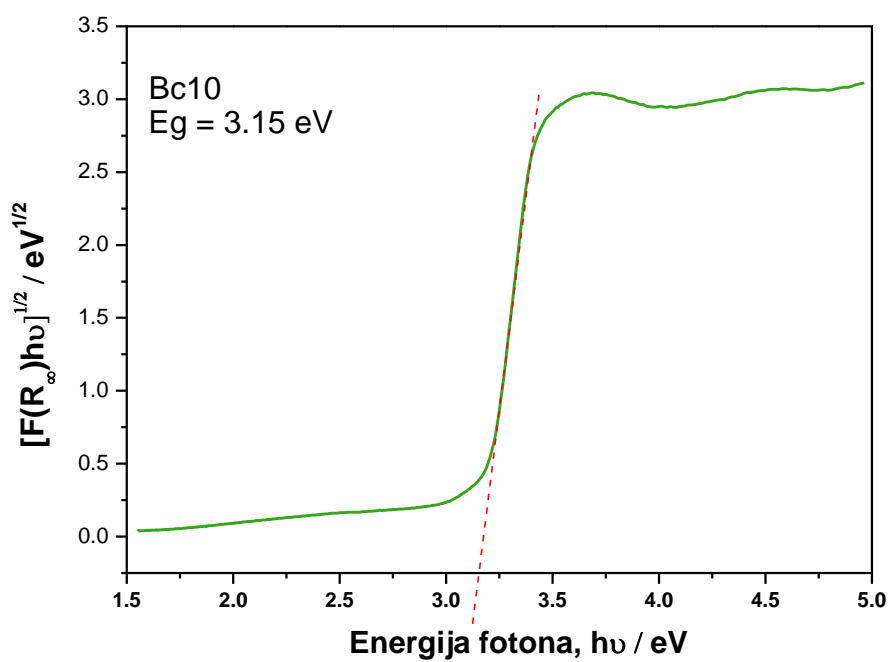
Slika 44: Primerjalni graf meritev prepovedanega pasu za vzorce B0, B10 in B10NH₃

Slika 44 pokaže, da sem v primeru SrTiO₃ najbolj uspešno znižala prepovedani pas v zračni atmosferi. Slika 43 pokaže popolno pokrivanje difrakcijskih uklonov vzorca B0, ki je referenčni in vzorcev B10 in B10NH₃.

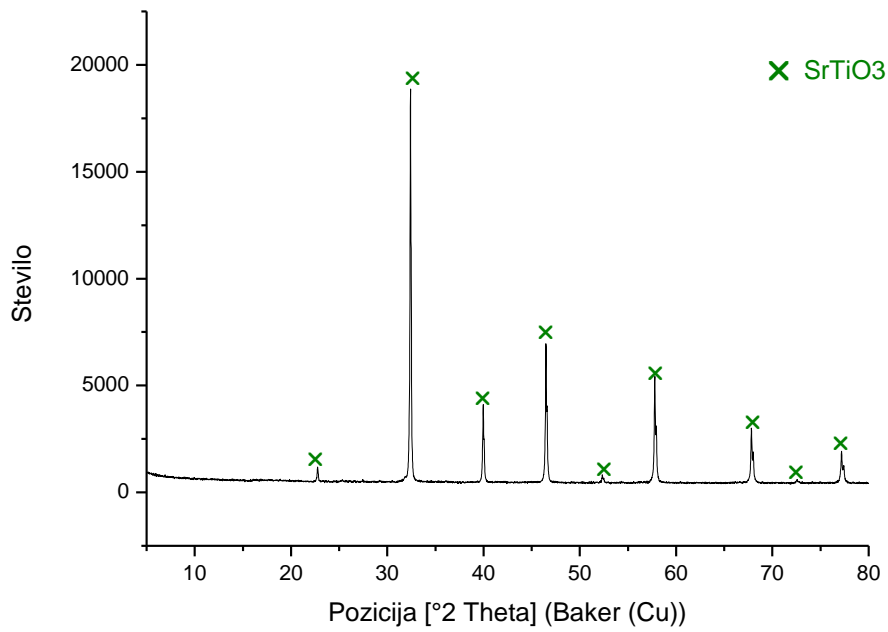
Obdelavo SrTiO₃ sem nadaljevala s postopkom termične obdelave pri 500°C in trajanju 5 ur.



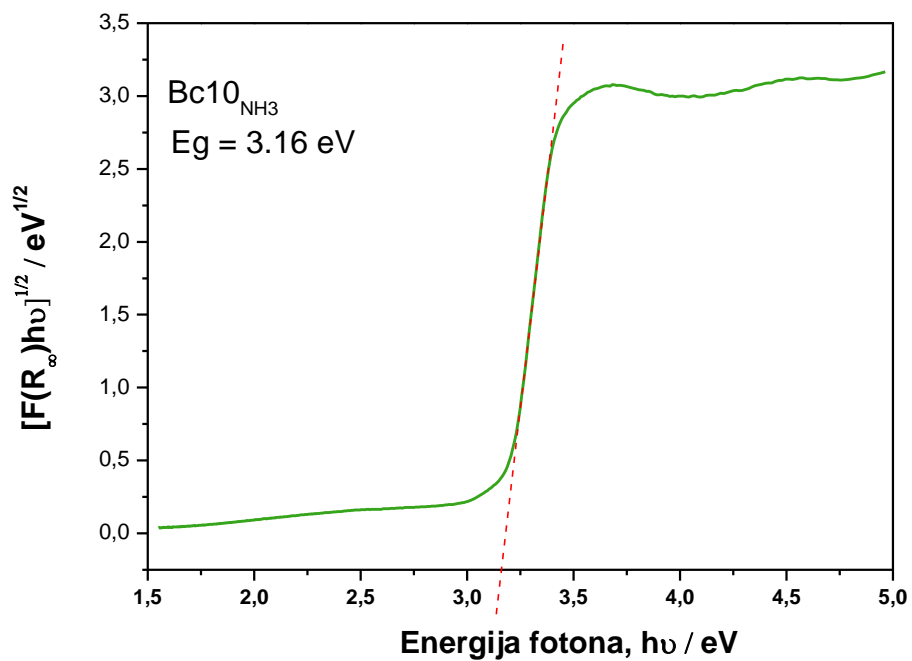
Slika 45: Graf rentgenske difrakcije vzorca Bc10



Slika 46: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Bc10



Slika 47: Graf rentgenske difrakcije vzorca $Bc10NH_3$

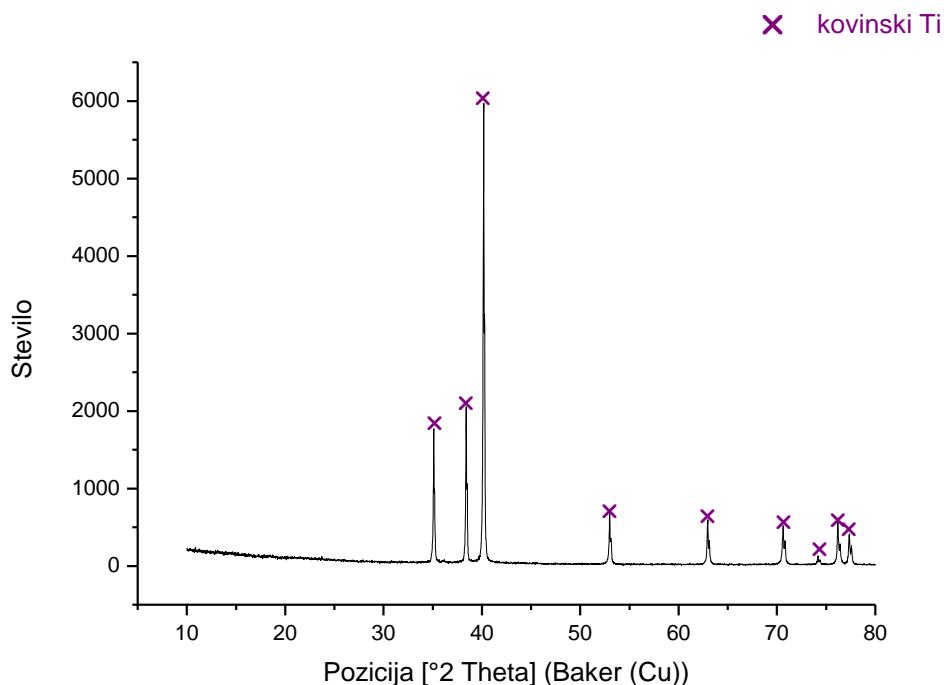


Slika 48: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca $Bc10NH_3$

S termično obdelavo ne dosežem sprememb v strukturi solvotermalno obdelanega SrTiO_3 , kar pokažeta Slika 45 in Slika 47. Vrednost prepovedanega pasu (Slika 46 in Slika 48) sem uspešneje znižala brez dodatne termične obdelave. Brez termične obdelave sem prepovedani pas znižala za 0,08 eV (Slika 40), medtem ko sem z dodatno termično obdelavo prepovedani pas znižala za 0,04 eV (Slika 46).

4.2 Dobljeni rezultati po obdelavi kovinskega Ti

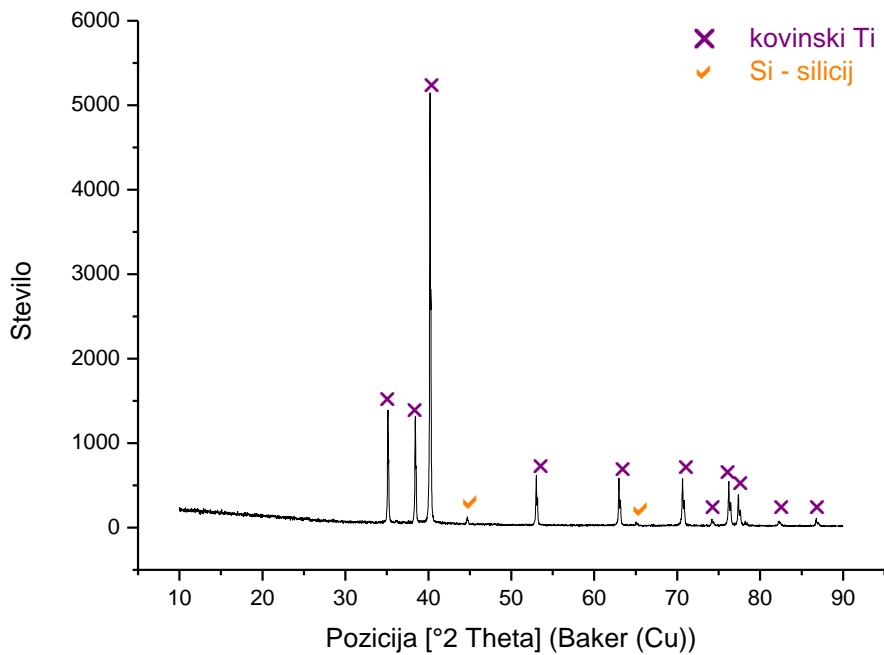
Namen uporabe kovinskega Ti je bil, da preverim ali se bo pod pogoji solvotermalne sinteze kovinski Ti oksidiral oziroma nitiral v oksid oziroma nitrid. Kovinski Ti ne more biti fotokatalizator vendar bi ob uspešno izvedeni oksidaciji ali nitraciji nastali oksonitrid ali nitrid lahko bil dober fotokatalizator.



Slika 49: Graf rentgenske difrakcije vzorca C0

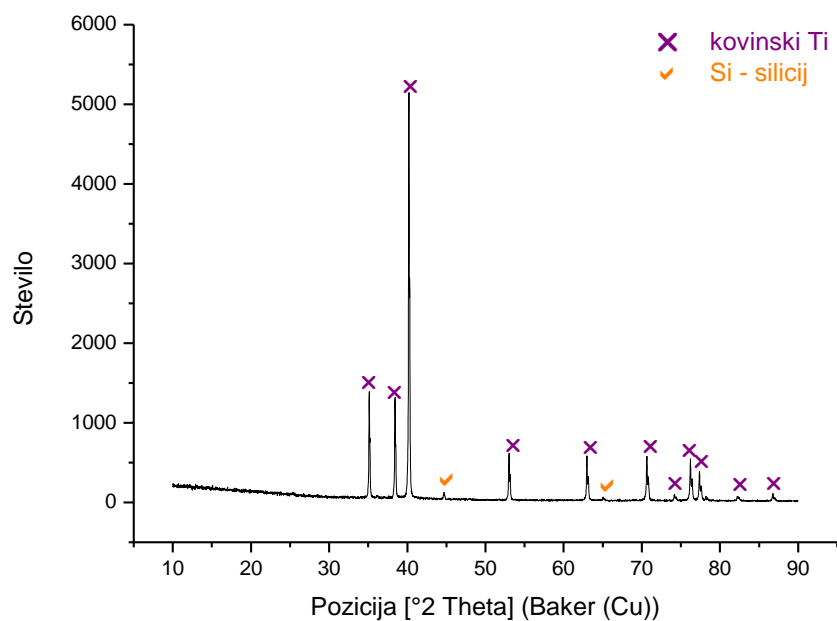
Vzorec C0 (Slika 49) je referenca za nadaljnje primerjave vzorcev kovinskega Ti. Vzorec C0 nisem obdelala pod pogoji solvotermalne sinteze, ampak sem izvedla le XRD analizo.

Rentgenski difraktogram kaže prisotnost kovinskega Ti.



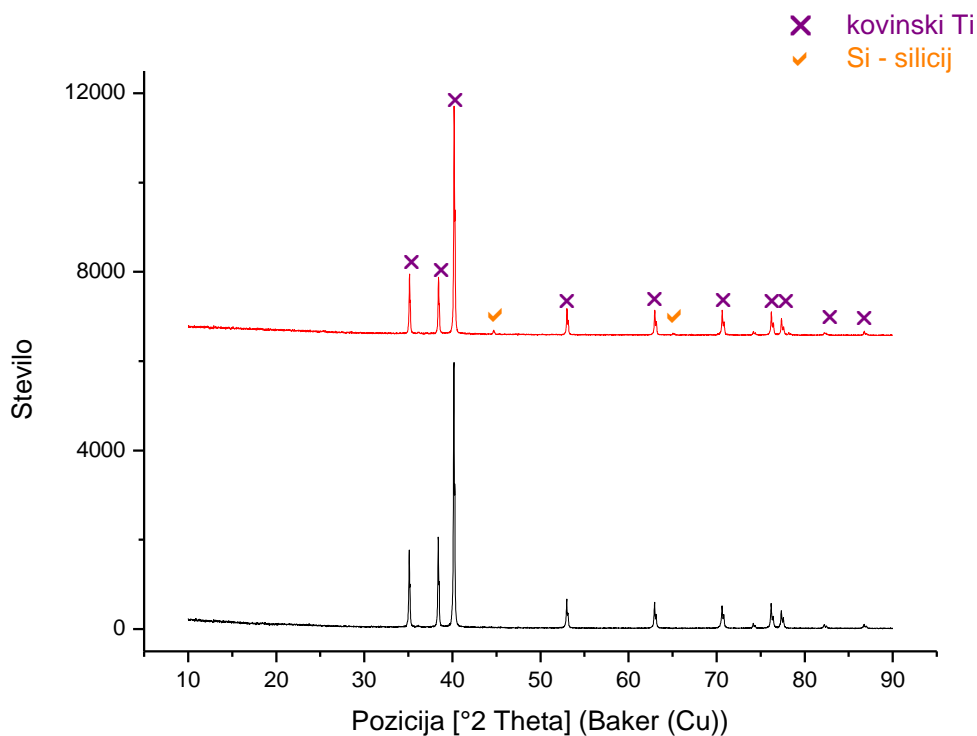
Slika 50: Graf rentgenske difrakcije vzorca C10

Karakteristični vrhovi vzorca C0 (Slika 49) se ujemajo z vrhovi vzorca C10 (Slika 50). Kar opazim pri Sliki 50, je pojav dveh novih vrhov na 45° in 65°. Te dva vrhova sta značilna za silicij (Si). Prisotnost silicija v difraktogramu se je pojavila zaradi tehničnih razlogov pri izvajanju XRD analize. Zaradi majhne količine vzorca kovinskega Ti sem uporabila drugačen nosilec za rentgensko praškovno difrakcijo kot pri ostalih vzorcih. Nosilec v primeru kovinskega Ti ima ploščico iz monokristala silicija. Silicijeva ploščica je zaradi napak v strukturi (praska na površini) dajala signal. Tako sem na difraktogramu dobila signal ozadja (silicijeve ploščice). Da bi se izognila signalu ozadja bi morala uporabiti ploščico, ki ne bi bila poškodovana, a je nisem imela.



Slika 51: Graf rentgenske difrakcije vzorca C10NH₃

Enako kot pri vzorcu C10 (Slika 50) imam tudi pri C10NH₃ (Slika 51) signal ozadja.

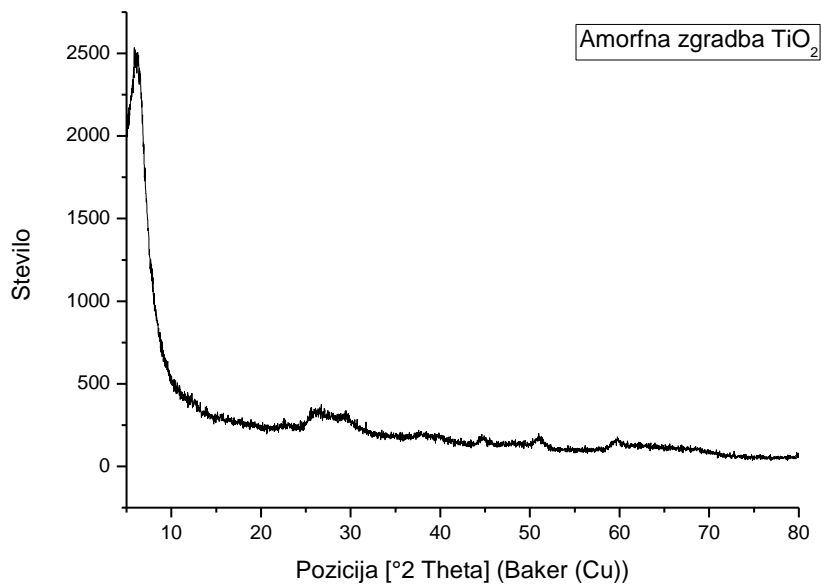


Slika 52: Primerjalni graf rentgenskih difraktogramov za vzorca C10 in C10NH₃

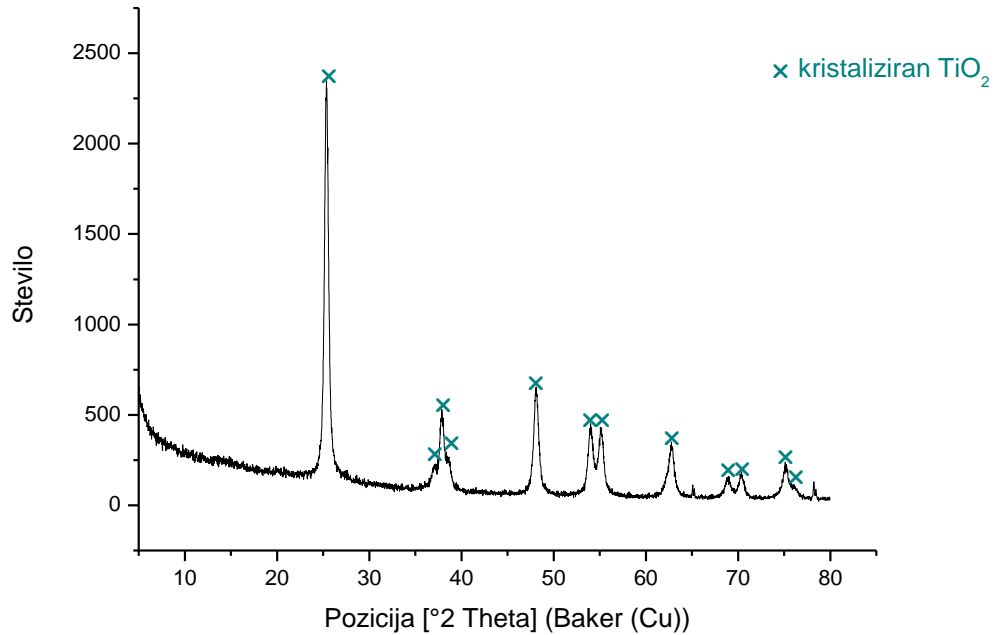
Kovinski Ti sem uporabila z namenom, da bi ga uspela oksidirati ali nitrirati. To mi ni uspelo, saj se vrhovi obdelanih vzorcev popolnoma prekrivajo z referenčnim vzorcem (Slika 52). Razlike med solvotermalno sintezo v zračni atmosferi in solvotermalno sintezo v NH₃ atmosferi ni. Termične obdelave nisem izvedla, saj med solvotermalno obdelavo ni prišlo do tvorbe TiO₂ oziroma uspešnega dopiranja z dušikom. Zaradi istega razloga nisem naredila meritev in izračunov energijskih vrednosti prepovedanega pasu, tako da je glavni pokazatelj sprememb rentgenska praškovna difrakcija. Pri delu s kovinskim Ti sem morala biti zelo pazljiva, saj je samovžigljiv pod sončno svetlobo.

4.4 Dobljeni rezultati po obdelavi TTIP

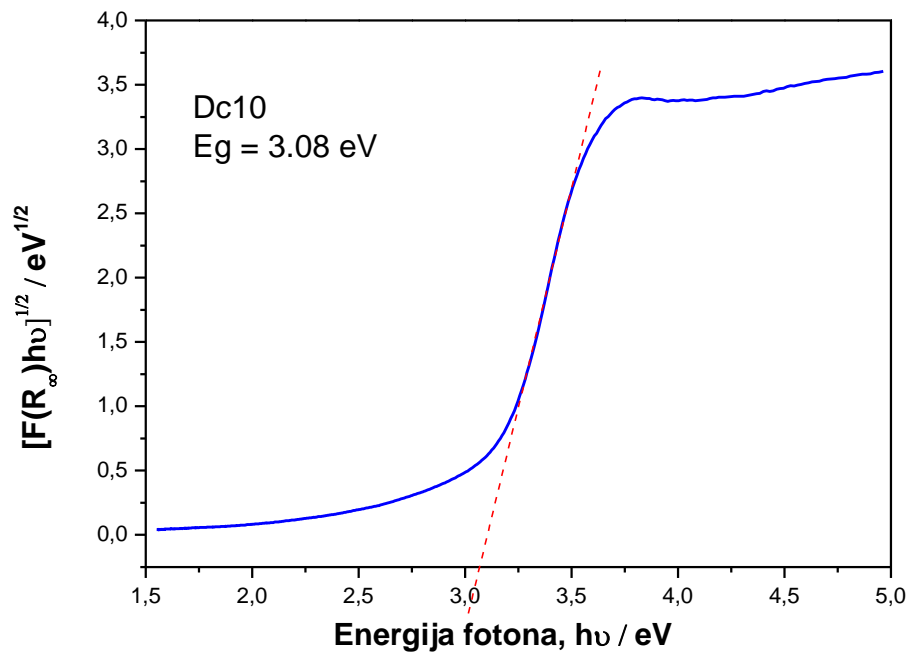
Po solvotermalni sintezi sem iz prekursorja TTIP dobila amorfni TiO₂. Rentgenski difraktogram vidimo na Sliki 53. Po solvotermalni sintezi sem tako vedno naredila termično obdelavo v peči. Po termični obdelavi je TiO₂ kristaliziral (Slika 54). Dobili smo anatazno kristalinično fazo, saj se rutilna faza pojavlja v veliko manjših količinah pri višjih temperaturah. Na kristaliziranem TiO₂ sem nato lahko izvedla XRD in meritve prepovedanega pasu.



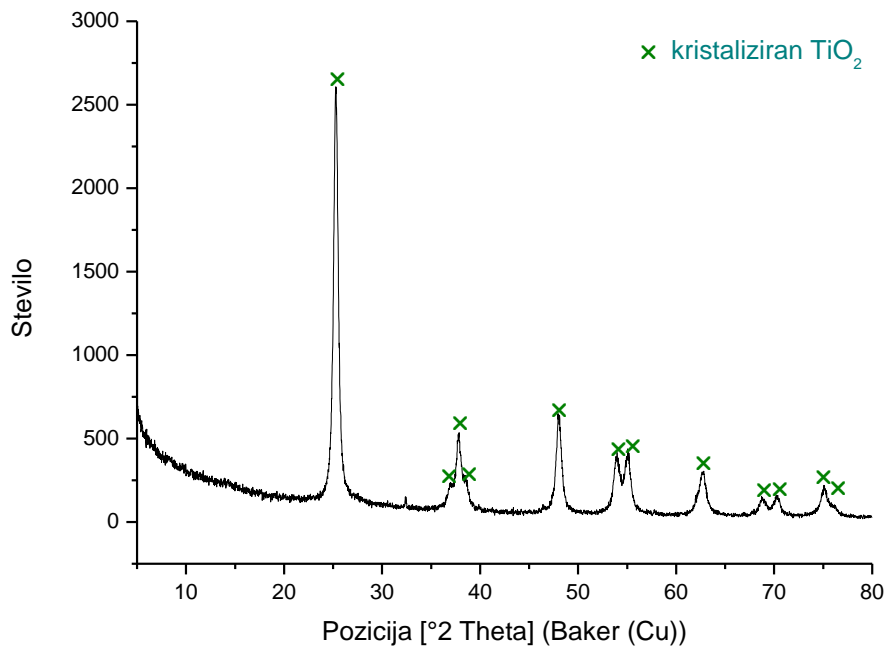
Slika 53: Graf rentgenske difrakcije vzorca D10



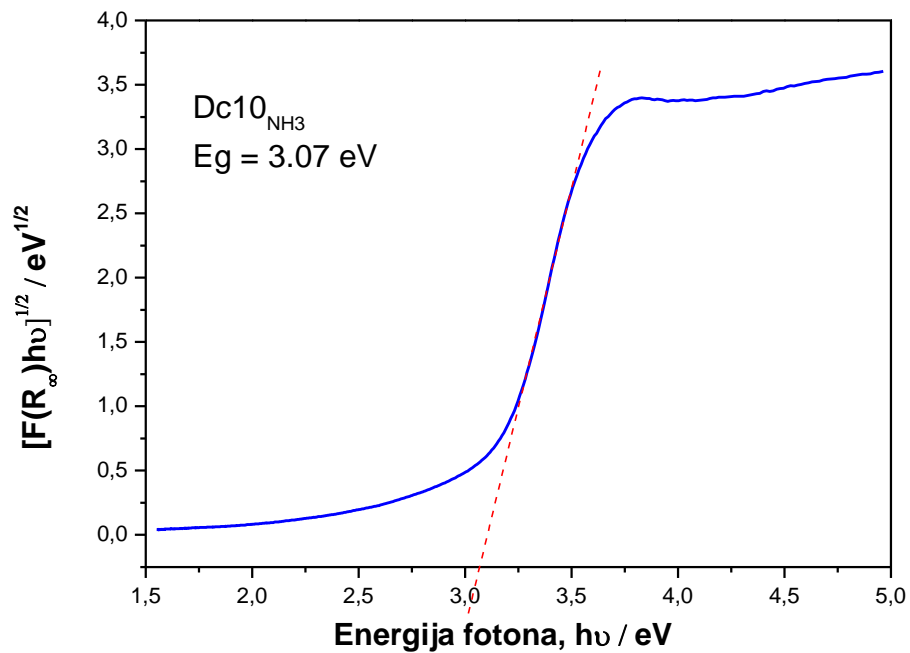
Slika 54: Graf rentgenske difrakcije vzorca Dc10



Slika 55: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Dc10



Slika 56: Graf rentgenske difrakcije vzorca Dc10NH₃



Slika 57: Graf energijske vrednosti prepovedanega pasu vzorca Dc10NH₃

Reference v primeru prekursorja TTIP nimam, saj sem imela TTIP v tekočem agregatnem stanju, zato praškovna rentgenska difrakcija ni bila možna. Kot referenčne vrednosti prepovedanega pasu sem vzela vrednosti določene na referenčnem vzorcu TiO₂ (A0, Slika 16). Iz 3.18 eV pri referenčnem vzorcu (Slika 16) sem prepovedani pas uspela znižati na 3,08 eV pri Dc10 (Slika 55) oziroma 3,07 eV pri Dc10NH₃ (Slika 57). Oba vzorca sta imela tudi intenzivno rumeno barvo. Vrednost prepovedanega pasu je v primeru TTIP najnižja in sicer za 0,11 eV nižja (Dc10NH₃, Slika 57) od referenčnega vzorca TiO₂ (A0, Slika 16).

Dobljeni rezultati so strnjeni v Preglednici 3.

Preglednica 3: Zbirna tabela rezultatov

Vzorec	Spremembe v kristalni mreži	Vrednost prepovedanega pasu [eV]	Spremembe vrednosti prepovedanega pasu [eV]
A0	x	3,18	
Ac0	rutilni vrh	3,18	0
A1	rutilni vrh	3,13	0,05
A5	rutilni vrh	3,14	0,04
A10	rutilni vrh	3,12	0,06
A10 _{NH3}	rutilni vrh	3,14	0,04
Ac10	rutilni vrh	3,17	0,01
Ac10 _{NH3}	rutilni vrh	3,13	0,05
B0	x	3,19	
Bc0	x	3,19	0
B10	x	3,11	0,08
B10 _{NH3}	x	3,15	0,04
Bc10	x	3,15	0,04
Bc10 _{NH3}	x	3,16	0,03
C0	x	x	x
C10	x	x	x
C10 _{NH3}	x	x	x
Dc10	kristalizirani TiO ₂ (anataz)	3,08	0,10
Dc10 _{NH3}	kristalizirani TiO ₂ (anataz)	3,07	0,11

5. ZAKLJUČKI

Z diplomskim delom sem hotela preveriti ali lahko dopiranje z dušikom izvedem pri temperaturah in tlakih nižjih od dosedanjih zabeleženih uspešnih dopiranj in ali je etilen diamin primerno topilo za solvotermalno anionsko izmenjavo.

Rentgenski difraktogram pokaže, da je anataz kristalinična faza TiO_2 prevladujoča, vendar se po obdelavi s solvotermalno sintezo pojavlja tudi majhen delež rutilne faze. Ostalih sprememb v strukturi TiO_2 in SrTiO_3 ni opaziti z XRD analizo. Opazila pa sem rahlo rumenkasto obarvanje v dveh primerih obdelave.

Rahlo rumenkasta barva TiO_2 po solvotermalni obdelavi z etilen diaminom v zračni oziroma NH_3 atmosferi kaže na nizko stopnjo dopiranja, ki pa je prenizka za zadostno znižanje energijske vrednosti prepovedanega pasu in s tem premalo za premik fotokatalitske aktivnosti TiO_2 v področje vidne svetlobe. Moj poizkus obdelave TiO_2 pod pogoji solvotermalne sinteze v NH_3 atmosferi je primerljiv z ostalimi poizkusi fotoaktivacije TiO_2 z dopiranjem z dušikom, saj sem dobila primerljive rezultate, kot so jih navedli npr. D'Arienzo in sodelavci, N. Serpone ter Asahi in sodelavci. Razlike med zračno in NH_3 atmosfero tako rekoč ni, saj so rentgenski difraktogrami in meritve prepovedanega pasu pokazali vedno enako sliko.

Rumenkasta barva TiO_2 obdelanega s postopkom solvotermalne sinteze v NH_3 atmosferi, je po postopku termične obdelave prešla nazaj v belo, zato je lahko rečem, da sem imela pred termično obdelavo »boljše« rezultate kot po njej. Po termični obdelavi ni bilo opaznih novih, željenih sprememb, kar kaže tudi na to, da solvotermalna obdelava sama, brez dodatne termične obdelave, povzroči znižanje energije prepovedanega pasu.

Pod pogoji izvedene solvotermalne sinteze sem energijo prepovedanega pasu znižala za največ 0,11 eV. To znižanje predstavlja premik absorpcije k valovnim dolžinam svetlobe višjim za 24 nm. Delovanje TiO_2 je omejeno na UV spekter, se pravi, valovne dolžine manjše od 387 nm ($\lambda < 387$ nm). Valovne dolžine VIS pa so med 390 nm – 770 nm ($390 \text{ nm} < \lambda < 770 \text{ nm}$), kar lahko absorbirajo polprevodniki s širino prepovedanega pasu med 3,18 eV – 1,61 eV.

TiO_2 se je pokazal za najbolj »dojemljivega« za postopek dopiranja, saj sem le pri njem opazila obarvanje, medtem ko pri SrTiO_3 ni bilo opaznih sprememb. V primeru TTIP se je produkt rumeno obarval. XRD in meritev prepovedanega pasu sem primerjala z referenčnim materialom TiO_2 (A0), in ugotovila, da sem dosegla največje znižanje prepovedanega pasu izmed vseh poizkusov, ki sem jih izvedla. Prepovedani pas sem v primeru TTIP, obdelanega pod pogoji solvotermalne sinteze v NH_3 atmosferi in dodatno obdelanega s termično obdelavo, znižala za 0,11 eV (24 nm). Prekurzor kovinski Ti še ni bil uporabljen v postopku obdelave s solvotermalno sintezo, vendar se v mojem primeru ni izkazal za primeren prekurzor dopiranja, saj ga nisem uspela oksidirati oziroma nitrirati.

Etilen diamin se je, kljub svoji reaktivnosti, v mojem primeru izkazal za nezadostno reaktivnega, da bi povzročil znatno anionsko izmenjavo v TiO_2 oziroma SrTiO_3 . Kljub temu je primerno topilo za solvotermalno sintezo, saj je prišlo do obarvanja in delnega znižanja širine prepovedanega pasu. Moja metoda obdelave je primerljiva s podobnimi metodami, ki sem jih zasledila v člankih, vendar ne presega že opisanih rezultatov.

6. VIRI

Anpo M. 2000. Use of visible light. Second generation titanium dioxide photocatalysts prepared by the application of an advanced metal ion-implantation method. *Pure Applied Chemistry*, 72: 1781 – 1792.

Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium dioxide. *Science*, 293: 269-271.

Bannerji, Muraleedharan, Tyagi, Raj. 2006. Physics and Chemistry of photocatalytic titanium dioxide visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy; *Current Science*, 90: 10.

Borgarello E., Kiwi J., Gratzel M., Pelizzetti M., Visca M. 1982. *Journal of the American Chemical Society*, 104 – 11, 2996.

Bračko I. 2007. *Hydrothermal Synthesis*, Ljubljana: Jožef Štefan International Postgraduate School.

Carneiro J. O., Teixeira V., Portinha A., Dupak L., Magalhaes A., Coutinho P. 2005. Study of the deposition parameters and Fe-dopant effect in the photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 78: 37-46.

Chen X., Liu Y., Li J., Burda C. 2005. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. *Chemosphere*, 61: 11-18.

Černigoj U. 2007. Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: Novel routes towards higher efficiency. *Dissertation*.

Dražič, G. 2005. *Analitska elektronska mikroskopija sodobnih keramičnih materialov*. Ljubljana, Inštitut Jožef Štefan.

D'Arienzo M., Scotti R., Wahba L., Battocchio C., Bemporad E., Nale A., Morazzoni F. 2009. Hydrothermal N-doped TiO₂: Explaining photocatalytic properties by electronic and magnetic identification of N active sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93: 149 – 155.

Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. 2005. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Japanese journal of Applied Physics*, 44, 12: 8269 – 8285.

Jimmy C. Yu, Jiaguo Yu, Jincal Zhao. 2002. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous AMD ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36: 31 – 43.

Korosi L, Dekany I. 2006. Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 280: 146-154.

Lettmann C., Hildebrand K., Kisch H., Macyk W., Maier W. 2001. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32: 215-227.

Linsebigler A. L., Lu, G., Yates, J. T. 1995. *Journal of Chemical Review*, 95: 735.

- Mali A., Ataie A. 2005. Structural characterization of nano-crystalline BaFe₁₂O₁₉ powders synthesized by sol-gel combustion route, *Scripta Materialia* 53: 1065-1070.
- Meden, A. 2003. Rentgenski praškovni difraktogram - prstni odtis trdne snovi. *Kemija v šoli*, 15 (4), str. 2.
- Mills A., Lee S. – K. 2002. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152: 239-241.
- Nakamura I., Takeuchi K., Matsumoto O., Sugihara S., Ando M., Ihara T. 2000. Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment. *Chemical Letters*, 29: 1354-1355.
- Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S., Takeuchi, E. 2005. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161.
- Sato S. 1986. Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemical and Physical Letters*, 123:126-128.
- Serpone N. 2006. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry A*, 110: 24287 – 24293.
- Smith R.A. 1978. *Semiconductor*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge.
- Spanhel L., Weller H., Henglein A. 1987. *Journal of the American Chemical Society*, 109: 3183.
- Takeshita K., Yamakata A., Ishibashi T., Onishu H., Nishijima K., Ohno T. 2006. Transient IR absorption study of charge carriers photo-generated in sulfur-doped TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177: 269-275.
- Treschev S.Y., Chou P.W., Tseng T.H., Wang J.B., Perevedentseva E.V., Cheng C.L. 2008. Photoactivities of the visible light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79: 8-16.
- Wang J., Ma T., Zhang G. 2004. Preparation of nanometer TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent and investigation on degradation of acid red B dye using visible light. *Catalysis Community*, 8: 607 – 611.
- Wojciech L. S., Riman E. R. 2006. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Advances in Science and Technology*, 45: 184 – 193.
- Wu J.C.-S., Chen C.H. 2004. A visible-light response vanadium-doped Titania nanocatalyst by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163: 509-515.
- Wu Z., Dong F., Zhao W., Guo S. 2008. Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride. *Journal of Hazardous Materials*, 157: (1):57-63.
- Yamashita H., Harada M., Misaka J. 2001. Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible

light irradiation: Metal ion implantation and ionized cluster beam method. Journal of Synchrotron Radiation, 8: 569-571.

Yu J., Zhou M., Cheng B., Zhao X. 2006. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO₂ powders. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246: 176-184.

Zaleska A., Sobczak J.W., Grabowska E., Hupka J. 2007. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. Applied Catalysis B: Environmental, 78: 92-100.

Zaleska A. 2008. Doped – TiO₂: A review. Recent Patents on Engineering, 2: 157 – 164.

Internetni viri:

University of Colorado, Mineral Structure and Property Data. 1997.
<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (pregledano 10. avgust 2011)

Encyclopaedia Britannica. 2008.
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/81238/brookite> (pregledano 10. avgust 2011)

Kemijski inštitut.
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-L09/nzl/Kristalografija-NZL-POGL4.pdf
(pregledano 11. november 2011)

Photochemistry Portal. Bahnemann, D. 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Solar Energy, 77: 445–459.
<http://photochemistryportal.net/home/index.php/category/semi-conductor-photocatalysis/> (pregledano 11. november 2011)

Critical Processes. Lester Haar and George S. Kell, Taylor Francis 1984.
<http://www.criticalprocesses.com/Use%20of%20enthalpies%20to%20calculate%20energy%20needed.html> (pregledano 17. februar 2012)