

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**FOTOKATALITSKO ČIŠČENJE ZRAKA S TiO_2
NANODELCI NA POROZNEM NOSILCU**

DIPLOMSKO DELO

Matic RAČIČ

Mentorici: prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar
prof. dr. Nataša Novak Tušar

Nova Gorica, 2013

IZJAVA

Izjavljam, da sem vse eksperimente, predstavljene v diplomskem delu, opravil sam oziroma s pomočjo sodelavcev Univerze v Novi Gorici in Kemijskega inštituta v Ljubljani. Dela drugih avtorjev so v diplomskem delu citirana.

Matic Račič

ZAHVALA

Za dokončano diplomsko delo se zahvaljujem: staršem in starim staršem, za vestno podporo v finančnem in moralnem smislu, mentoricama prof. dr. Urški Lavrenčič Štanger in prof. dr. Nataši Novak Tušar za izčrpne razlage, vodenje in nasvete pri pisanju diplomske naloge ter kolektivu Laboratorija za raziskave v okolju, še posebej Marku Keteju in Andražu Šuligoju za vso pomoč pri laboratorijskem in analitičnem delu. Zahvaljujem se tudi kolektivu Laboratorija za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani za izvedbo karakterizacije materialov z elektronskim mikroskopom in rentgensko difrakcijo.

Hvala vsem

POVZETEK

Napredne oksidacijske metode (NOM) služijo razgrajevanju organskih onesnaževal. Mednje sodi tudi fotokataliza. Fotokataliza temelji na principu svetlobnega vzbujanja polprevodnika. Titanov dioksid (TiO_2) je eden najbolj uporabljenih polprevodnikov v fotokatalitske namene zaradi njegove visoke učinkovitosti in cenovne ugodnosti. Učinkovitost TiO_2 lahko še povečamo tako, da povečamo njegovo specifično površino. Za povečanje specifične površine lahko kot nosilec za TiO_2 nanodelce uporabimo porozen silicijev dioksid (SiO_2), ki ga odlikuje inertnost, velika specifična površina ter prepustnost za UV sevanje.

V diplomski nalogi sem primerjal učinkovitost razgradnje modelnega organskega onesnaževala toluena v plinski fazi z uporabo dveh virov TiO_2 , ki sem jima povečal površino z dodatkom dveh poroznih oblik SiO_2 . Vira TiO_2 sta bili dve vodni raztopini: suspenzija iz Cinkarne Celje (CC) ter TiO_2 sol, pripravljen po nizkotemperaturni sintezi na Univerzi v Novi Gorici (UNG). Uporabljeni SiO_2 porozni strukturi sta bili mezoporozen silikat SBA-15 z urejeno strukturo por ter mezoporozen silikat KIL-2 z neurejeno strukturo por. Ugotovil sem, da kljub enaki masi tankih plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompoziti v razmerju 1:1 (torej s približno polovično količino TiO_2) razgrajujejo podobno učinkovito kot čista vira TiO_2 . S povečanjem specifične površine z SiO_2 smo povečali fotokatalitsko aktivnost TiO_2 fotokatalizatorja. TiO_2 sem nanašal na aluminijaste nosilce (aluminijaste ploščice) v obliki tankih plasti. Tanke plasti so bile nanešene ročno, maso nanosa pa smo določevali s tehtanjem.

Analitske metode, ki sem jih uporabil za določanje strukture TiO_2 ter $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompozitov, so bile: rentgenska praškova difrakcija (XRD), infrardeča spektroskopija (IR) ter vrstična elektronska mikroskopija (SEM). Za določanje fotokatalitske aktivnosti sem uporabil metodo z razgrajevanjem modelnega onesnaževala v plinski fazi v fotoreaktorju. Kot vir svetlobe sem uporabil UVA luči, kot modelni polutant pa toluen. V fotoreaktorju sem razgrajeval onesnaževalo, istočasno pa s plinskim kromatografom v povezavi z masnim spektrometrom (GC-MS) določal koncentracijo onesnaževala in razpadnih produktov.

Diplomsko delo sem opravljal na Univerzi v Novi Gorici v Laboratoriju za raziskave v okolju ter na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Rezultate raziskav sem predstavil v okviru programa poletne šole 'International Summer School: Instrumental analytical methods for environmental monitoring', kijo je priredila UNG v letu 2012. Opravil sem analize morfologije in debeline tankih plasti ter strukturno analizo sola, suspenzije ter kompozitov $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

KLJUČNE BESEDE:

Napredne oksidacijske metode, fotokataliza, TiO_2 , porozni nosilci, tanke plasti

ABSTRACT

Advanced oxidation methods (AOM) can be used for degradation of organic pollutants. Photocatalysis is an advanced oxidation method. Photocatalysis is based on light inducing excitation of semiconductors. Titanium dioxide (TiO_2) is one of the most common used semiconductors, because of its high efficiency and low price. The efficiency of semiconductor can be gained with increasing the specific surface area. Surface area can be increased with porous silica materials which can be added to the composite. Porous silicon dioxide (SiO_2) is inert, it has large specific surface area and it is transparent for UV irradiation.

In my work, I made a comparison of degradation of a model pollutant toluene with two TiO_2 sources. I made thin films with TiO_2 composites on aluminium plates. Thin films were deposited manually. The mass of thin films was determined by weighing. Two titania sources were used in an aqueous solution form: a suspension from Cinkarna Celje (CC) and a sol, prepared by low-temperature synthesis developed at the University of Nova Gorica (UNG). Specific surface area of titania was increased by preparing the composites TiO_2 /porous SiO_2 . SiO_2 materials that were used are SBA-15 with arranged structure of pores and KIL-2 with disordered (interparticle) porosity.

Analytical methods that we used for determination of structure and other characteristics of TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composites were: powder X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM). A method of degrading a model pollutant toluene in gaseous phase was used for determining the degradation capabilities of composites. The source of illumination were UVA lamps, and the detection of toluene and decomposition products was made with gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS).

The work was done in the Laboratory for environmental research at the University of Nova Gorica and at the National institute of chemistry in Ljubljana. Results were presented also in the frame of 'International Summer School: Instrumental analytical methods for environmental monitoring', which was held by University of Nova Gorica in summer 2012. For this presentation I made analysis of morphology and structural characteristics of the sol, suspension and composites TiO_2 /porous SiO_2 . I found out that despite the same mass of products, the degradation rate of each one was similar, although the composites had only approximately half content of the active component, i.e. TiO_2 . Obviously, with the increase of specific surface area with SiO_2 we increased the photocatalytic activity of TiO_2 .

KEYWORDS

Advanced oxidation processes, photocatalysis, TiO_2 , porous silicates, thin films

KAZALO VSEBINE:

1 UVOD	1
1.1 Namen naloge.....	1
2 TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1 Titanov dioksid.....	3
2.1.1 Kristalna struktura	3
2.1.2 Polprevodniške lastnosti.....	4
2.1.3 Tanke plasti	4
2.1.4 Fotokataliza na TiO ₂ delcu	5
2.2 Neporozni in porozni silikati	6
3 EKSPERIMENTALNI DEL	8
3.1 Sol-gel metoda priprave TiO ₂	8
3.2 Priprava prahov TiO ₂	8
3.3 Priprava TiO ₂ in mezoporoznih SiO ₂ (SBA-15 in KIL-2) kompozitov.....	9
3.4 Priprava zaščitne plasti za Al-nosilce.....	9
3.5 Metoda priprave tankih plasti katalizatorja na Al-nosilce.....	10
3.6 Metode analize prašnih vzorcev in tankih plasti	10
3.6.1 IR spektroskopija.....	10
3.6.2 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)	11
3.6.3 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)	12
3.7 Razgrajevanje onesnaževal v fotoreaktorju.....	12
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	15
4.1 Rezultati analize prahov	15
4.1.1 Rezultati IR spektroskopije	15
4.1.2 Rezultati SEM	17
4.1.3 Rezultati XRD	18
4.2 Rezultati analize tankih plasti	20
4.2.1 Rezultati SEM	20
4.2.2 Debelina plasti.....	22
4.3 Rezultati razgradnje onesnaževala	23
5 ZAKLJUČKI.....	27
6 VIRI.....	28

KAZALO SLIK:

Slika 1: Oblika kristalne strukture za A: anatas, B: rutil, C: brookit	3
Slika 2: Energijske špranje komercialnih polprevodnikov n-tipa v fotokatalizi ter redoks potenciali.....	4
Slika 3: Razgradnja VOC na TiO ₂ delcu pod vplivom UV svetlobe	6
Slika 4: Shematski prikaz postavitve sistema za plinsko fotokatalizo	13
Slika 5: SEM posnetek kalciniranega prahu UNG pri manjši (levo) in pri večji povečavi (desno).....	17
Slika 6: SEM posnetek kalciniranega prahu CC pri manjši (levo) in pri večji povečavi (desno)	17
Slika 7: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).....	20
Slika 8: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG+SBA-15 pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno)	20
Slika 9: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG+KIL-2 pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).....	21
Slika 10: SEM posnetek tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG CC pri manjši (levo) in večji povečavi (desno)	21
Slika 11: SEM posnetek tanke plasti vzorca TiO ₂ CC+SBA-15 pri manjši (levo) in večji povečavi (desno).....	21
Slika 12: SEM posnetek tanke plasti vzorca TiO ₂ CC+KIL-2 pri manjši (levo) in večji povečavi (desno)	22
Slika 13: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG.....	22
Slika 14: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO ₂ CC	22
Slika 15: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG+SBA-15.....	23
Slika 16: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO ₂ CC+SBA-15.....	23
Slika 17: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO ₂ UNG+KIL-2.....	23
Slika 18: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO ₂ CC+KIL-2.....	23

KAZALO TABEL IN GRAFOV:

Tabela 1: Tabela pripravljenih vzorcev.....	15
Tabela 2: Vzorci, razpolovni časi v $t_{1/2}$ (min), konstanta hitrosti razgradnje k (min ⁻¹) ter adsorpcija (%).....	26
Graf 1: IR spekter sušenega prahu sola UNG (levo) in kalciniranega prahu sola UNG (desno).....	16
Graf 2: IR spekter sušenega prahu suspenzije CC (levo) in kalciniranega prahu sola CC (desno).....	16
Graf 3: difraktograma TiO ₂ UNG sušen (UNG 1) in kalciniran (UNG 2) v primerjavi z referenčnim difraktogramom anatasa.....	18
Graf 4: XRD difraktogram TiO ₂ CC sušen in kalciniran. difraktograma TiO ₂ CC sušen (C1) in kalciniran (C2) v primerjavi z referenčnimi difraktogrami anatasa, rutila in NaCl (halit).....	19
Graf 5: Umeritvena krivulja za toluen.....	24
Graf 6: Primerjava fotokatalitske aktivnosti (c/c ₀).....	25

1 UVOD

Onesnaževanje zraka je v časih moderne družbe vse večji problem. Industrija, promet in drugi, predvsem večji stacionarni onesnaževalci, znižujejo kakovost zraka, ki ga diha milijone prebivalcev po vsem svetu. Organska onesnaževala so za ljudi zelo nevarna, povzročajo lahko celo vrsto telesnih težav, nekatera so celo rakotvorna.

Fotokatalitska razgradnja onesnaževal sodi med napredne oksidacijske metode (NOM), pri kateri izkoriščamo lastnosti polprevodnikov kot fotokatalizatorjev. Polprevodnike vzbujamo z UV svetlobo. Munter (2001) podaja različne fotokemične metode za nastanek $\text{OH}^\bullet$ radikalov. Med njimi je tudi metoda s trdnimi snovmi, to so polprevodniki. Za razvoj NOM so pomembni tisti katalizatorji, ki imajo primerno energijsko špranjo (širino prepovedanega pasu), to je energijska razlika med valenčnim in prevodnim pasom. To so navadno oksidi kovin prehoda, kot so: ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 ali druge spojine, kot sta CdS in ZnS .

Za namene fotokatalize za čiščenje onesnaževal v plinski fazi zelo pogosto uporabljamo polprevodnik titanov dioksid (TiO_2). Problem, ki se pojavlja pri TiO_2 , je, da ima nizko specifično površino. Specifično površino lahko povečamo z zmanjševanjem velikosti delcev in njihovemu nanosu na porozne strukture. Za nosilni material je pomembno, da je inerten, da prepušča UV sevanje ter da ima veliko poroznost in s tem veliko specifično površino. Mezoporozni silikatni materiali imajo takšne lastnosti.

1.1 Namen naloge

Vprašanje vsake moderne proizvodnje so njeni stroški. Stroški vplivajo na ceno končnega izdelka in tako seveda tudi na konkurenčnost na trgu. Z razvijanjem nizkotemperaturnih metod sinteze pripomoremo k zmanjšanju stroškov ter manjšemu ekološkemu odtisu.

Namen diplomske naloge je primerjati fotokatalitsko učinkovitost TiO_2 suspenzije slovenskega proizvajalca Cinkarne Celje (CC) z laboratorijsko sintetiziranim TiO_2 solom, pripravljenim po nizkotemperaturni sintezi (Tasbihi in sod., 2009) na Univerzi v Novi Gorici (UNG), in sicer brez ali s povečanjem njegove specifične površine. Specifično površino TiO_2 sem povečal z njegovo vgradnjo v porozne SiO_2 nosilce. Ugotavljal sem, ali so TiO_2 in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompoziti, laboratorijsko pripravljeni po nizkotemperaturni metodi, primerljivo učinkoviti z analognimi vzorci, kjer je bil kot vir TiO_2 uporabljena suspenzija CC. Kot vire poroznih nosilcev sem uporabil mezoporozni silikat SBA-15 z urejeno strukturo por ter mezoporozni silikat KIL-2 z neurejeno strukturo por. TiO_2 in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompozite sem v obliki tankih plasti nanašal na aluminijaste nosilce (aluminijaste ploščice) in preizkušal učinkovitost fotorazgradnje v fotoreaktorju. Aluminijaste ploščice sem izbral, ker so cenovno dostopne, lahke in ker niso podvržene lomljivosti kot na primer steklo. Pred korozijo sem jih dodatno zaščitil s silikatno prevleko.

Ugotavljal sem, ali povečanje površine TiO_2 zaradi vgradnje v porozne silikate vpliva na povečanje njegove učinkovitosti. Pripravljene TiO_2 fotokatalizatorje sem označil z:

- TiO_2UNG
- $\text{TiO}_2\text{UNG}+\text{SBA-15}$
- $\text{TiO}_2\text{UNG}+\text{KIL-2}$
- TiO_2CC
- $\text{TiO}_2\text{CC}+\text{SBA-15}$
- $\text{TiO}_2\text{CC}+\text{KIL-2}$

Njihovo fotokatalitsko učinkovitost sem preučeval z razgrajevanjem modelnega onesnaževala toluena v plinski fazi, produkte sinteze imobiliziranih katalizatorjev pa sem okarakteriziral s karakterizacijskimi metodami, kot so: rentgenska praškovna difrakcija (XRD), infrardeča spektroskopija (IR) in elektronska vrstična mikroskopija (SEM).

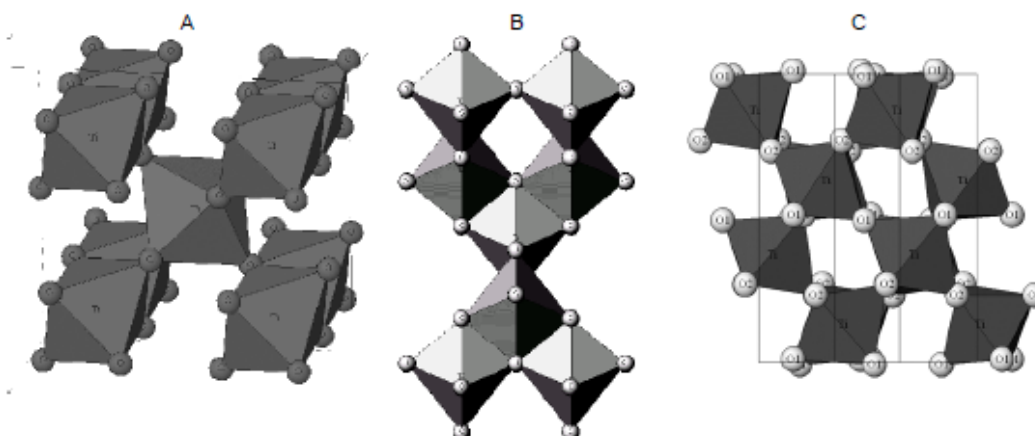
2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Titanov dioksid

Titanov dioksid je poznan kot beli pigment že iz antičnih časov. V Sloveniji imamo veliko proizvodnjo TiO_2 v Cinkarni Celje. Material ne absorbira svetlobe v vidnem delu spektra, zato je bele barve. Absorbira le UV-svetlobo. Na tkaninah, katere so v pigmentih vsebovale majhne delce TiO_2 , so se pod vplivom UV-svetlobe začele pojavljati nepravilnosti, to so bili prvi dokazi, da pod vplivom svetlobe potekajo kemijske reakcije. Fotokatalitske sposobnosti titanovega dioksida so bile predmet preučevanja že od začetka 20. stoletja (Hashimoto in sod., 2005). S povečevanjem specifične površine, kar dosežemo z zmanjšanjem delcev ali s povečevanjem poroznosti katalizatorja, ustvarjamo večje število aktivnih mest, s tem pa povečamo število interakcij med fotogeneriranimi oksidativnimi molekulami in organskim hlapnim onesnaževalom (Carp in sod., 2004; Černigoj, 2007).

2.1.1 Kristalna struktura

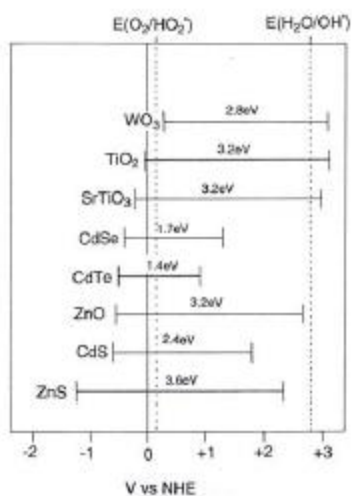
Titanov dioksid je polprevodniški material, ki ga poznamo v treh kristalnih oblikah: anatas, rutil in brookit. Osnovni gradniki kristala so Ti^{4+} centri, obkroženi s šestimi O^{2-} ioni, ki tvorijo oktaedrične oblike. Oktaedri se med seboj povezujejo preko skupnih robov ter oglišč na različne načine (slika 1). Pri visokih temperaturah se anatasna faza pretvori v rutilno, ki je termično bolj stabilna (Linsebigler in sod., 1995).



Slika 1: Oblika kristalne strukture za A: anatas, B: rutil, C: brookit. (Carp in sod., 2004)

2.1.2 Polprevodniške lastnosti

Polprevodnik je material, ki se pod vplivom energije `vzbuja`, kar pomeni, da elektroni prehajajo iz valenčnega v prevodni pas. Za ta preskok se običajno porabi energija UV sevanja. Anatas ima nekoliko večjo fotokatalitsko učinkovitost kot rutil (Linsebigler in sod., 1995). Energijska špranja med valenčnim in prevodnim pasom znaša pri TiO_2 v kristalni obliki anatasa $E_g = 3,2 \text{ eV}$ (slika 2), kar pomeni, da absorbira svetlobo pod 390 nm valovne dolžine, kar je pod vidnim spektrom sončne svetlobe. UV območje predstavlja samo okoli 10% sončne svetlobe, zato je potrebna optimizacija materialov, če želimo, da bi bili ti uporabni za postopke fotorazgradnje z uporabo naravnega sončnega sevanja.



Slika 2: Energijske špranje komercialnih polprevodnikov n-tipa v fotokatalizi ter redoks potenciali $E(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$ in $E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$ para pri pH 0 (Mills in sod., 1993)

2.1.3 Tanke plasti

Titanov dioksid lahko za namene fotokatalize uporabimo v obliki tankih plasti. Prednost tankih plasti je, da jih nanešene na nosilni material lahko bolj enostavno zamenjamo oziroma odstranimo iz sistema, kot če bi imeli fotokatalizator v prahu. Za plasti je potrebno, da imajo veliko sposobnost absorpcije UV fotonov. Plasti moramo vedno nanesti na nek nosilni material, ki mora biti inerten, da ne reagira s samo plastjo. Pri mojih eksperimentih sem za nosilce tankih plasti izbral aluminij. Pri fotokatalizi je pomembno, da imamo čim več aktivnih mest, na katerih se vršijo reakcije. Tanke plasti uporabljamo zato, da je katalizator imobiliziran, da se ne meša z medijem, v katerem je onesnažilo, in da ga je lahko odstraniti in ponovno uporabiti. Tanke plasti prav tako ne zavzamejo veliko prostora, zato jih lahko, na primer v fotoreaktor, namestimo večje število in sicer eno ob drugo. Z zmanjševanjem prostora med njimi povečamo stično površino onesnaženega plina s katalizatorjem ter tako prisilimo zrak, da se le ta giblje čim bližje fotokatalizatorjem.

S tehtanjem ploščic pred in po nanosih ter z izračunom površine le teh lahko določimo površinsko gostoto katalizatorja na nosilcu (Doucet in sod., 2006). Maso smo izbrali na podlagi prakse sodelavcev na UNG. Prevelika masa lahko povzroči lupljenje – delno odstopanje tankih plasti od nosilne ploščice.

2.1.4 Fotokataliza na TiO₂ delcu

Reakcija, vzbujena z UV sevanjem in TiO₂ kot katalizatorjem, razgradi hlapne organske spojine (VOC–“volatile organic compounds”). Vzbujen delec generira pozitivno nabito vrzel v valenčnem pasu (VB– “valence band”), katere energija se porabi za razgradnjo organskih onesnaževal (slika 3). Vzdrževanje učinkovitosti katalizatorja pa zahteva tudi porabo generiranih negativnih nabojev v prevodnem pasu (CB– “conduction band”), to je elektronov. Vzbujeni elektroni in pozitivne vrzeli lahko narekujejo oksidacijske in redukcijske reakcije s spojinami, ki so adsorbirane na površino katalizatorja (Ohtani, 2008). Spodnje enačbe ponazarjajo poteke reakcij na delcu TiO₂ v prisotnosti vlage (Li Puma in sod., 2008).

Svetlobno vzbujena tvorba prostih elektronov in vrzeli:



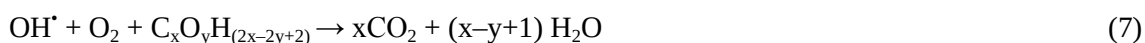
Odstranitev elektrona iz prevodnega pasu:



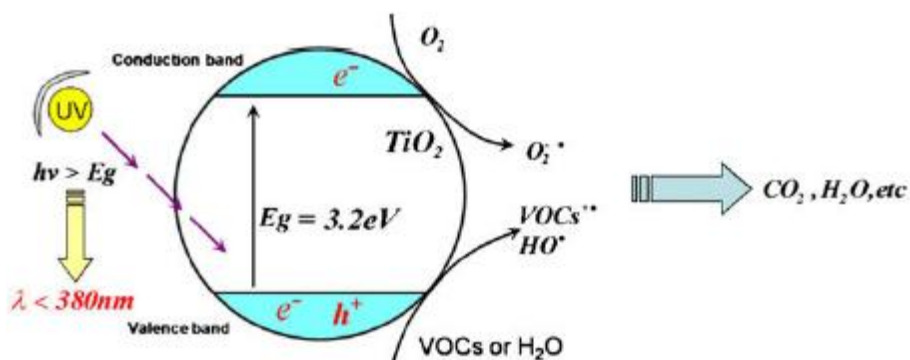
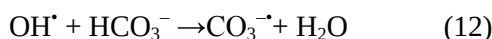
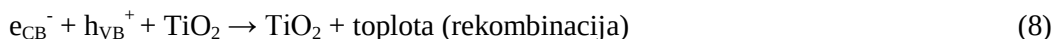
Reakcije vrzeli:



Oksidacija molekul organskih onesnaževal:



Neproduktivne radikalske reakcije:



Slika 3: Razgradnja VOC (volatile organic compounds) na TiO₂ delcu pod vplivom UV svetlobe. Povzeto po (Mo in sod., 2009)

2.2 Neporozni in porozni silikati

Silikati so materiali z različnimi lastnostmi in uporabnostjo. Znano je, da so silikati uporabni kot nosilci aktivnih katalitskih komponent. Za nosilce aktivnih fotokatalitskih komponent je pomembno, da so inertni, da imajo veliko specifično površino ter da prepuščajo UV sevanje. Silikati ustrezajo tem lastnostim, zato je veliko raziskav usmerjeno v njihovo uporabo v ta namen (Lopez-Munoz in sod., 2005).

Zaščita je potrebna, da se kovino zaščiti pred korozijo ter da preprečimo izmenjavo elektronov med plastmi. Rezultati so pokazali, da zaščitna silikatna plast na aluminiju ne le preprečuje zastrupljanje katalizatorja, temveč tudi povečuje adsorpcijo onesnažila na sam material. Proučevanje nanosov fotokatalizatorja na aluminijeve ploščice (zaščitene in nezaščitene) z elektronskim mikroskopom so pokazale izboljšano adhezijo in morfologijo fotokatalizatorja na zaščiteni aluminijeви ploščici (Šuligoj, 2011).

Večjo specifično površino in tako večjo fotokatalitsko aktivnost materiala smo poskušali dobiti s porazdelitvijo TiO₂ nanodelcev na porozen silikatni nosilec. Porozni silikati z različnimi

velikostmi por od nekaj nanometrov vse do nekaj mikrometrov, ter s specifično površino do 1500 m²/g, so uporabni kot adsorbenti, ionski izmenjevalci, katalizatorji ter nosilci za katalizatorje. Pri aplikaciji v heterogeni katalizi se uporablja silikate kot nosilce zaradi hidrofobnih lastnosti njihove površine. Hidrofobnost površine je še posebno pomembna pri reakcijah oksidacije (Novak Tušar in sod., 2011). V svoji diplomski nalogi sem kot nosilca fotokatalizatorjev uporabil dve različni vrsti mezoporoznih silikatov, to sta porozni KIL-2 z neurejeno strukturo por in porozni SBA-15 z urejeno strukturo por. Mezoporozni silikati imajo lahko različne vrste por v velikosti od 2 nm do 50 nm (Nakahira in sod., 2010).

Leta 1997 so na univerzi v Kaliforniji razvili družino mezoporoznih silikatov, ki je še danes ena najbolj uporabljenih, to je SBA (Santa Barbara Amorphous). SBA-15 ima velikost por od 5 do 30 nm, prostornino por 9,56 cm³/g ter specifično površino, določeno z BET metodo, od 690 do 1040 m²/g. Debelina silikatne stene je od 3,1 do 6,4 nm. Sintetiziramo ga s hidrotermalno sintezo in uporabo neionskih strukturnih usmerjevalcev (Zhao in sod., 1998).

KIL je družina mezoporoznih silikatov, ki so jo leta 2010 razvili na Kemijskem Inštitutu (Novak Tušar in sod., 2011). KIL-2 odlikuje poroznost med delci in pore v velikosti od 5 do 60 nm. Specifična površina materiala je 448 m²/g, v njem pa mezopore nastanejo z aglomeracijo silikatnih nanodelcev, ki ustvarijo mrežo praznin med delci. Sintetiziramo ga s solvotermalno sintezo in uporabo nevtralnega strukturnega usmerjevalca.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Sol-gel metoda priprave TiO_2

Sol titanovega dioksida sem pripravil po sol-gel metodi, pripravljali smo ga že pri skupinskem projektu (Soklič in sod., 2010). Vir titana je bil titanov tetraklorid (TiCl_4 , 99,90 %, Acros) kot prekurzor v sintezni metodi. Titanovemu tetrakloridu sem dodajal 10 % raztopino amoniaka, dokler pH vrednost ni narasla do 7. Reakcija je eksotermna, izhajalo je veliko plinov. Po reakciji sem odvil bel precipitat in ga dvakrat centrifugiral in spiriral z deionizirano vodo. Na ta način smo se znebili vseh nepotrebnih kloridnih ionov iz precipitata. To sem potrdil s testom z AgNO_3 . V čist precipitat sem dodal vodo, da sem dosegel 2,5 %wt TiO_2 . V razredčen precipitat sem primešal kislino (70 % HClO_4 , Fluka) v molarjem razmerju $[\text{Ti}]/[\text{H}^+] = 0,5$. Problem nizkotemperaturne priprave je nizka kristaliničnost TiO_2 in posledično slaba fotokatalitska aktivnost. Problem rešimo z refluksom in dodajanjem kisline (Tasbihi in sod., 2009). Kislo zmes sem refluksiral 24 ur pri 70 °C s konstantnim mešanjem (Liu in sod., 2008). Pripravljen sol sem prelil v shranjevalne steklenice in shranjeval v temnem in suhem prostoru.

3.2 Priprava prahov TiO_2

Prahovi TiO_2 so bili pripravljani s sušenjem sola ter suspenzije. Sole sem pustil v digestoriju 24 ur v petrijevkah na najmočnejšem zračenju, da je izhlapela večina topila, nato pa sem jih tri ure sušil v sušilniku pri 150 °C. Po sušenju v digestoriju so izgledali kot bela mlečna usedlina, na otip še vlažna in mazava. V peči pri 150 °C so se vzorci posušili do prahu. Prah sem s spatulo postrgal s podlage. Nekaj prahu sem segreval med 400-600 °C, da je bila dosežena višja kristalizacija in kalcinacija (Tasbihi in sod., 2009). Pri postopku kalcinacije izgorijo vse organske komponente, dobimo čisti TiO_2 . Prahovi so bili narejeni za namene karakterizacije materialov. Iz mase dobljenih prahov sem lahko določil koncentracijo sola. Znašala je 11,9 g/l. Kot primerjavo solu, narejenemu na univerzi, smo vzeli še iz Cinkarne Celje pridobljeno TiO_2 suspenzijo s koncentracijo 40 g/l. Koncentracija sola ne vpliva na končni produkt, saj topilo izhlapi in pusti za sabo samo nanos trdnih delcev katalizatorja. S solom, pripravljenim na univerzi, je bilo potrebno nanose delati večkrat zaradi manjše koncentracije sola, da smo dosegli primerljivo maso katalizatorja na površinsko enoto. Strukturne lastnosti prahov sem določil z infrardečo (IR) spektroskopijo ter rentgensko praškovno difrakcijo (XRD). Za določevanje morfoloških značilnosti prahov in tankih plasti pa smo uporabili vrstični elektronski mikroskop (SEM).

3.3 Priprava TiO₂ in mezoporoznih SiO₂ (SBA-15 in KIL-2) kompozitov

Prahova poroznih silikatov, ki sem ju uporabljal za večanje površine, sta SBA-15 z urejeno mezoporozno strukturo in KIL-2 z neurejeno mezoporozno strukturo. Prahova sta bila izdelana na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

Pri izdelavi kompozitov sem se držal molskega razmerja [Ti]:[Si] = 1:1. Zatehtal sem določeno količino SiO₂ prahu ter ga dodal v določen volumen TiO₂ sola oz. suspenzije CC. Maso titanovega dioksida sem izračunal s sušenjem in kalciniranjem določenega volumna sola. Zmes sem mešal na magnetnem mešalu najmanj 2 uri pri 400 rpm. Po dobrem premešanju sem uporabil tudi ultrazvočno kopel, kjer sem raztopine kompozitov za 10 minut izpostavil ultrazvoku. Ultrazvok pripomore k lepši razporeditvi delcev v solu, večji delci razpadejo na manjše (Mavrič, 2011). Kompoziti so bili videti kot mlečne raztopine. Shranjeval sem jih v temnem prostoru, pred vsako nadaljnjo uporabo pa sem postopke ponovil, da sem ponovno homogeniziral raztopine, kajti pripravljene suspenzije niso popolnoma stabilne, sčasoma se večji delci posedejo.

3.4 Priprava zaščitne plasti za Al-nosilce

Aluminij reagira s kislom raztopino sola ter suspenzije, zato sem ga predhodno zaščitil s posebno silicijevo oksidno prevleko. Za zaščitno plast aluminijevih ploščic, na katere nanašamo tanke plasti fotokatalizatorja, smo uporabili neporozne silikate. Zaščitna plast na aluminijasti ploščici je organsko modificiran sol-gel silikat. Nanašamo ga na aluminijaste ploščice velikosti 34 cm × 1,2 cm × 0,8 cm. Plast zaščiti kovino pred oksidacijo in morebitno izmenjavo elektronov med nosilcem in fotokatalizatorjem. Zaščitna plast na aluminiju preprečuje zastrupljanje katalizatorja ter poveča adsorpcijo polutantov (Šuligoj, 2011). Priprava je potekala po naslednji recepturi. V 50 ml čašo sem zamešal 1,575 ml 98 % MTMS-a (metiltrimetoksi silan) proizvajalca Aldrich, 2,455 ml 95 % TEOS-a (tetraetoksi silan) proizvajalca Acros Organics ter 3,405 ml Levasil koloidne raztopine SiO₂ (200/30) proizvajalca Obermeier z gostoto 1,20 g/ml. Zmes se po dodajanju prekurzorjev 2 minuti meša pri 300 rpm. Po premešanju sem dodal 62 µl 37 % klorovodikove kisline in pustil, da se zmes dobro premeša (cca. 30 min pri 300 rpm). Po premešanju sem dodal še 15 ml izopropanola proizvajalca Carlo Erba ter ponovno mešal pol ure pri enakih obratih, nato je bil zaščitni kompozit pripravljen za nanašanje. Potrebno ga je porabiti v nekaj dneh od dneva izdelave (Šuligoj, 2011).

Tanke zaščitne plasti so bile nanešene z navadnim čopičem. Zaščitni kompozit sem premazal po ploščici iz obeh strani ter po robovih, da je bila celotna površina pokrita z zaščitnim slojem. Po vsakem premazovanju sem ploščice sušil s sušilnikom za lase, da izhlapi topilo. Plasti so se po vsakem premazovanju in sušenju še eno uro sušile v peči pri 150 °C. Po tretjem premazovanju pa sem jih za 30 sekund namočil v raztopino 1M NaOH. Baza pripomore k povečanju števila aktivnih mest (OH-skupine). Aktivna mesta so pomembna, saj se preko OH skupin ustvarijo vezi Ti-O, ki vežejo katalizator na substrat.

3.5 Metoda priprave tankih plasti katalizatorja na Al-nosilce

Tanke plasti katalizatorja sem na Al-nosilce prav tako nanašal z navadnim čopičem. Čopič sem pomočil v kompozitno raztopino, ga z vsako stranjo obrisal v rob čaše in počasi enakomerno potegnil preko celotne površine ene strani ploščice. Postopek sem ponovil na drugi strani ploščice. Vsako ploščico sem po premazovanju posušil s sušilnikom za lase, da je vidno izhlapelo vse topilo po površini. S sušilnikom sem sušil z razdalje približno 40cm. Ploščice so se nato po vsakem premazovanju utrjevale v peči na 150°C, da je kompozit kristaliziral na površini. Premazovanja sem ponavljal toliko časa, da je bila dosežena zamišljena primerljiva količina katalizatorja na površini ploščice, in sicer 1 mg/cm². Zahtevanih ponovitev premazovanja je bilo od 8 do 15, odvisno od mase kompozita. Pri tehtanju ploščic je bilo potrebno biti pozoren na vezano vodo na površini, ki zmoti tehtanje. Napaki se izognemo tako, da ploščice vedno tehtamo tople, oziroma takoj, ko se shladijo, da niso predolgo izpostavljene vlagi iz zraka.

3.6 Metode analize prašnih vzorcev in tankih plasti

3.6.1 IR spektroskopija

Infrardeča spektroskopija ("Infra-red spectroscopy" – IR) se uporablja za kvalitativno organsko analizo in določanje strukture, kot tudi za kvantitativno analizo kompleksnih vzorcev s pomočjo absorpcijskih (oz. transmisijskih) in refleksijskih tehnik. IR metode zavzemajo spektre od 12800 do 10 cm⁻¹ oz. od 0,78 do 1000 μm. Valovno število v cm⁻¹ je bolj običajna enota, predstavlja recipročno valovno dolžino (1/λ) in je proporcionalna frekvenci. IR spekter je razdeljen na tri področja: bližnji IR, srednji IR in daljni IR. V diplomski nalogi sem uporabil srednji IR spekter z valovnimi števili od 4000 do 400 cm⁻¹ (Lavrenčič Štangar, 2008).

Infrardeče valovanje nima dovolj visoke energije, da bi povzročalo elektronske prehode. Energija valovanja se absorbira v molekuli. Energija se odraža v različnih rotacijskih in vibracijskih stanjih molekule. Poznamo dve glavni vrsti nihanj: valenčna nihanja ter kotna nihanja.

Materiale je za uporabo v FT-IR spektrometru potrebno predhodno pripraviti; to naredimo tako, da prašne vzorce pomešamo z določeno IR prepustno snovjo. Za vsak tip vzorca lahko izberemo različno IR prepustno snov, s katero praškasti vzorec redčimo, ker bi le-ta sicer preveč absorbiral in bi bila detekcija karakterističnih absorpcijskih vrhov onemogočena. Lahko je v obliki olja ali trdne snovi. Razmerje mešanosti (vzorec/mešalna snov) je bilo v mojem primeru približno 1/100. Ker so pripravljene tabletki iz teh zmesi zelo majhne, je na oko zelo težko določiti količino vzorca, potrebno je nekaj vztrajnosti. Kot mešalna snov sem uporabil prah kalijevega bromida (KBr). Zmes prahov se v terilnici stre v popolnoma fin prah ter dobro premeša. Prah se strese v kovinski cilindar, ravno toliko, da je pokrito dno cilindra. Enakomerno

ga razporedimo po površini ter vstavimo bat, ki se mora v cilinder tesno prilegati. Model za stiskanje tablet postavimo v ročno hidravlično stiskalnico in stisnemo s pritiskom 10 ton/cm^2 . Pri maksimalni obremenitvi zadržimo nekaj sekund in nato popustimo pritisk v sistemu. Cilinder po stiskanju razstavimo in nežno vzamemo tabletko ven. Tabletke so dokaj krhke, zato moramo paziti, da jih pri razstavljanju cilindra ne poškodujemo. Pripravljene tabletko morajo biti skoraj prosojne z enako debelino materiala po celotni površini. Nato jih vstavimo v posebno nosilo za tabletko v spektrometru in pomerimo absorbanco pri različnih valovnih dolžinah infrardečega spektra. Infrardeči spektri so bili posneti na FT-IR spektrometru Spectrum 100 (Perkin Elmer, Massachusetts, USA).

3.6.2 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Rentgenska praškovna difrakcija ("powder X-Ray Diffraction" –XRD) je pomembna metoda za karakterizacijo materialov in je primerna za preučevanje vseh polikristaliničnih snovi, ne glede na to, ali so te v obliki prahu, mehansko stisnjenih kosov ali med seboj zraščanih kristalov. Metoda temelji na periodični urejenosti kristalov ter sipanju in interferenci rentgenskih žarkov na taki periodični strukturi. Za kristale je značilno, da se njihove osnovne celice ponavljajo v neko zaporedno strukturo, v kristal. Množico vseh točk v kristalu imenujemo kristalna mreža. V kristalnih mrežah prepoznavamo tudi ravnine in kote. Rentgenski žarki, ki se uporabljajo v kristalografskih preiskavah, so elektromagnetno valovanje z valovno dolžino med $0,5$ in $2,5 \text{ \AA}$. Rečemo lahko, da foton po reakciji z vzorcem odleti v poljubni smeri, energija pa se mu ne spremeni. Pravimo, da je foton na elektronih sipal. Sipanje imenujemo koherentno elastično sipanje. Vsak atom posebej moramo jemati kot svoj center sipanja v vse smeri. Uklone sipanih žarkov podajamo z uklonskimi koti. Uklonski kot, ki ga označujemo z 2θ , je kot med smerjo primarnega (vpadnega) žarka in smerjo danega sekundarnega žarka (uklona) (Meden, 2003). Uklonski kot določene družine kristalnih ravnin je značilnost kristalne strukture.

Z vrednotenjem praškovnih posnetkov, ki smo jih pridobili na rentgenskem praškovnem difraktogramu, lahko dobimo informacije o identifikaciji in urejenosti faz materiala. Analizo opravimo tudi za potrditev prisotnosti mikroporozne in/ali mezoporozne faze ter za izključitev prisotnosti nezaželenih kristaliničnih faz (Meden, 2003).

Difraktogrami silikatnih kompozitov so bili posneti v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu na visoko ločljivem difraktometru PANalytical Xpert Pro z Alpha 1 konfiguracijo in $\text{CuK}\alpha$ virom sevanja v 2θ območju med $0,5$ in 5° ter korakom $0,016^\circ$ na 100 sekund ter v 2θ območju med 5° in 60° ter korakom $0,034^\circ$ na 100 sekund, pri popolnoma odprtem Xcelerator detektorju.

3.6.3 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronska mikroskopija ("Electron Microscopy" – EM) je ena izmed številnih metod karakterizacije površine. EM poda informacije o obliki vzorca na mikrometrskem ali pod mikrometrskim nivoju. Mikroskope, katerih delovanje je povezano z elektronskim snopom, v grobem delimo na vrstične elektronske mikroskope ("Scanning Electron Microscopy" - SEM) in transmisijske elektronske mikroskope ("Transmission Electron Microscopy" - TEM). Prvi so namenjeni opazovanju površin trdih nehlapnih vzorcev, z drugimi pa opazujemo vzorce, ki so manjši od 0,1 μm in kot takšni transparentni za elektrone z visoko kinetično energijo. Prvi vrstični elektronski mikroskop je bil razvit leta 1942, za komercialne namene pa se je začel uporabljati okoli leta 1965. Vrstični elektronski mikroskop deluje na termični emisiji elektronov iz katode, ki je nameščena v elektronski puški sistema. Izstrellek je snop elektronov oz. električni tok. Delci zaradi visokega električnega potenciala potujejo iz katode proti anodi. Katoda je narejena iz volframa, kar pomeni, da jo je pred oksidacijo potrebno zaščititi z močnim vakuumom. Vzorci, ki bi se zaradi močne energije lahko poškodovali, npr. biološke molekule, obsevamo z manjšo energijo. Tipične jakosti toka v mikroskopu se gibljejo med 10^6 in 10^{12} A, odvisno od lastnosti vzorca. Med vpadnim elektronskim snopom in atomi vzorca v sistemu pride do številnih fizikalnih interakcij, ki jih s pomočjo detektorjev zaznamo in prevedemo v sliko. V vrstičnem elektronskem mikroskopu nam taka interakcija elektronskega snopa z atomi razkrije informacije o topografiji in morfologiji vzorca (oblika, velikost in porazdelitev velikosti zrn na površini vzorca do velikosti spodnje meje detekcije), elementni sestavi vzorca in deležu posameznega elementa v vzorcu ter nekatere kristalografske informacije (Marinšek, 1999).

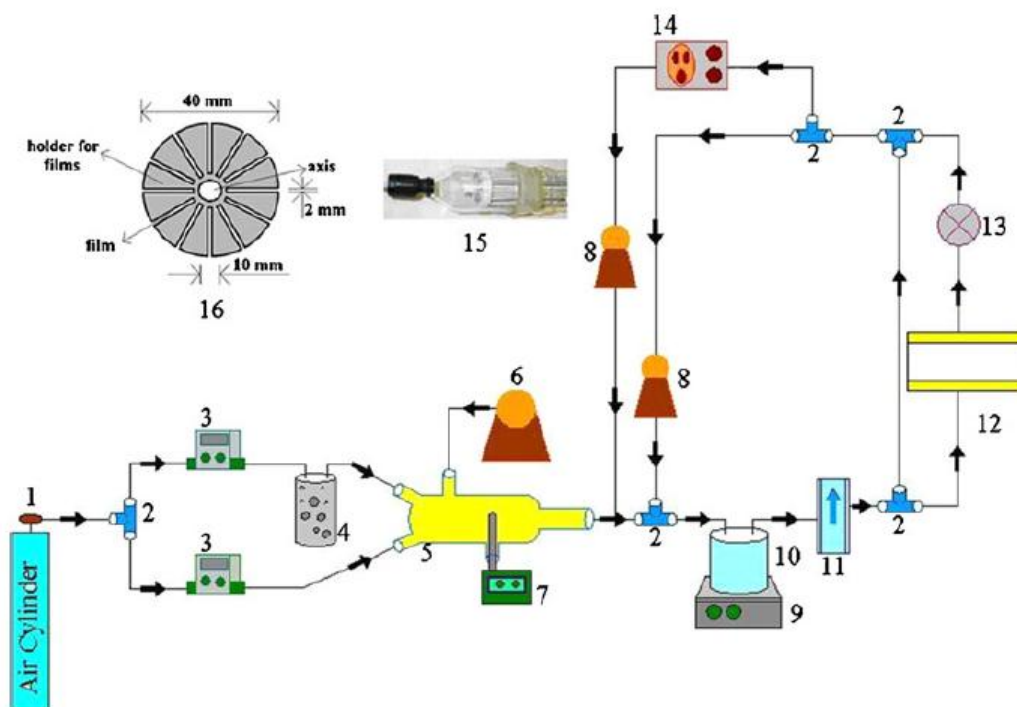
Morfologijo, velikost delcev ter fazno čistost smo proučevali na vrstičnem elektronskem mikroskopu Zeiss Supra TM #VP pri napetosti 1 kV in z uporabo Everhart-Thorney-jevega detektorja, na Kemijskem inštitutu.

3.7 Razgrajevanje onesnaževal v fotoreaktorju

Plinski fotoreaktor je reaktor, namenjen razgrajevanju plinastih komponent z obsevanjem. Za detekcijo koncentracij teh komponent in njenih razgradnih produktov med postopkom pa skrbi plinski kromatograf v povezavi z masnim spektrometrom. Vzorci so vzeti na približno pol ure, tolikšen čas je potreben, da se vzorec prebije skozi kolono. Takoj po procesiranju lahko v kolono vbrizgamo nov vzorec, ki prav tako potem potuje skozi kolono. Povedati moramo, da pri umeritveni krivulji vbrizgavamo vzorce znane koncentracije s posebno injekcijsko iglo.

Za ugotavljanje koncentracij onesnaževala je potrebno narediti umeritveno krivuljo. Krivulja nam da korelacijo med številom detektiranih ionov (counts), enoto, ki jo izpisuje masni spektrometer, ter dejansko koncentracijo snovi v mg/l. Umeritveno krivuljo sem naredil na začetku in na koncu eksperimentov, saj detekcija onesnaževala med eksperimenti počasi slabi.

Eksperiment razgradnje traja približno osem ur in je sestavljen iz treh glavnih delov. Prvi dve uri zračna zmes samo kroži po sistemu, tako ugotovimo, ali sistem kje pušča in ali pravilno zaznava koncentracije. Po približno dveh urah zrak spustimo tudi skozi reaktorsko cev, vendar sijalke ostanejo ugasnjene. Če so sijalke ugasnjene, fotoreakcije ne potekajo, vrši pa se adsorpcija onesnaževala na porozne kompozite oz. na aktivna mesta. Pomembno je tudi, da upoštevamo redčitev onesnaževala zaradi povečanja volumna, ko spustimo zrak tudi skozi reaktorsko cev. Po približno dveh urah temne faze (adsorpcije) prižgemo sijalke, ki zaženejo fotokemijsko reakcijo. Koncentracija onesnaževala je takoj ob naslednjem merjenju že veliko manjša. Popolna fotorazgradnja pa se zaključi po približno štirih urah, kadar naj v sistemu ne bi bilo več onesnaževala.



Slika 4: Shematski prikaz postavitve sistema za plinsko fotokatalizo: (1)regulator plina, (2) tripotni ventil, (3)merilec/vzdrževalec pretoka, (4) vlažilna komora, (5) mešalna komora, (6) dozirna črpalka, (7)merilec pretoka in vlage, (8) tlačna črpalka, (9) vodna kopel, (10) rezervoar, (11) merilec pretoka, (12) reaktorska celica z žarnicami, (13)odvzemalnik vzorcev, (14) GC-MS, (15) slika dela reaktorske celice, (16) prerez nosilca za aluminijaste nosilne ploščice (Tasbihi in sod., 2012).

Slika 4 prikazuje postavitev sistema za plinsko fotokatalizo. Sistem je sestavljen iz prvega dela, ki zagotavlja doziranje in mešanje plinov v reaktor. To zagotavljajo črpalke z merilci pretoka na prvem delu reaktorja, kjer se dozira pline v sistem. Plin pride do vlažilne komore, kjer pobere vlago, ki je tudi sicer vedno prisotna v okolju in je pomembna za delovanje fotokatalizatorja. V

mešalni komori se plin zmeša z navlaženim zrakom ter z modelnim polutantom, v našem primeru toluenom. Za mešanje skrbi mešalna črpalka, ki nadzira vlažnost. Drugi del sistema je sestavljen iz vlažilca zraka, merilca pretoka, fotoreaktorja in GC-MS analizatorskega sistema. Fotoreaktor (Rayonet reactor, model RPR-100) v velikosti 35,5 cm × 35,5 cm × 20,5 cm vsebuje reaktorsko celico, katera vsebuje teflonsko držalo za aluminijaste ploščice. Na držalo je mogoče vpeti 12 ploščic. Pri eksperimentu sta bili uporabljeni le 2 ploščici. Reaktorska cev je iz odpornega borosilikatnega stekla z dolžino 30 cm in zunanjim premerom 30 mm. Okoli steklene cevi je lahko vpetih do dvanajst nizkotlačnih živosrebrnih fluorescentnih sijalk, ki proizvajajo UV svetlobo (15 W, 265 mm × 16 mm, Philips CLEO, z maksimumom valovne dolžine pri 355 nm). V reaktorju obstaja možnost, da se jih prižge samo nekaj oz. samo določene. Za sijalkami je montiran odsevni poliran aluminij, ki skrbi za dobro razpršitev svetlobe po celem prostoru.

Vzorci plina so bili vbrizgani skozi injekcijski valj (Varian CP7381) z 250 µl avtomatsko vzorčno zanko. Vzorci so bili nato prečrpani v kolono (Varian CP-Parabound U s premerom 0.53 mm in dolžino 25 m, ki je del GC-MS analizatorskega sistema). Nosilni plin je bil komprimiran zrak s čistostjo 5,5.

Avtomatsko vzorčevanje poteka nekaj sekund, pri tem je temperatura sistema 30 °C. Vzorec plina, prečrpan v kolono, se začne segrevati s konstantno hitrostjo 2 °C/min do 50 °C (10 min), nato pa se s konstantno hitrostjo 20 °C/min segreva še 5 min, da sistem doseže temperature 150 °C. Pri 150 °C se sistem vzdržuje 10 minut, nato pa se začne naglo ohlajati do 30 °C s konstantno hitrostjo 100 °C/min, kar traja približno minuto in pol. Sistem je po fazi ohlajanja nared za odvzem naslednjega vzorca.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

Vgradnja nanostrukturiranih fotokatalizatorjev na mezoporozna silikatna ogrodja je potekala v dveh stopnjah. V prvi stopnji sem sintetiziral sol iz titanovega dioksida. V drugi stopnji sem vgradil titanov dioksid (iz pripravljenega TiO_2 sola UNG ali iz TiO_2 suspenzije CC) v silikatne nosilce. Pri izdelavi kompozitov sem se držal molskega razmerja $[\text{Ti}]:[\text{Si}] = 1:1$. Zatehtal sem določeno količino SiO_2 prahu ter ga dodal v določen volumen TiO_2 sola oz. suspenzije CC. Nanos TiO_2 sola, TiO_2 suspenzije ali TiO_2 /porozni SiO_2 kompozitov na aluminijaste ploščice je ravno tako potekal v dveh stopnjah. Najprej sem na aluminijaste ploščice naneseš zaščitno plast organsko modificiranega neporoznega silikata (Šuligoj, 2009) in nato TiO_2 sol, TiO_2 suspenzijo ali TiO_2 /porozni SiO_2 kompozit (porozni SiO_2 je bil SBA-15 ali KIL-2). Razlike vzorcev so vidne že, ko so kompoziti pripravljeni v čašah. Vzorci s solom UNG so bolj obstojni, se ne posedajo kot vzorci CC. Razlike so vidne tudi v prosojnosti. Vzorca UNG so bolj prosojni, vzorci CC pa so popolnoma beli kot mleko. Tabela 1 prikazuje vse izvedene kombinacije vzorcev.

Tabela 1: Tabela pripravljenih vzorcev

TiO_2 UNG
TiO_2 UNG+SBA-15
TiO_2 UNG+KIL-2
TiO_2 CC
TiO_2 CC+SBA-15
TiO_2 CC+KIL-2

Z analizo prahov sem določil strukturni tip vzorca (kristalno strukturo) ter prisotnost drugih komponent, ostankov sinteze. Z analizo tankih plasti sem določil debelino nanosa ter površinsko karakterizacijo katalizatorja. Tanke plasti sem uporabil tudi za določevanje fotokatalitske aktivnosti vzorca.

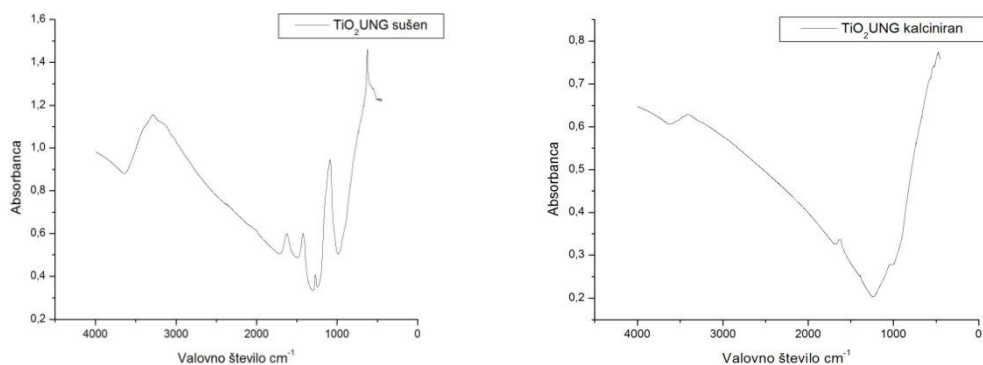
4.1 Rezultati analize prahov

4.1.1 Rezultati IR spektroskopije

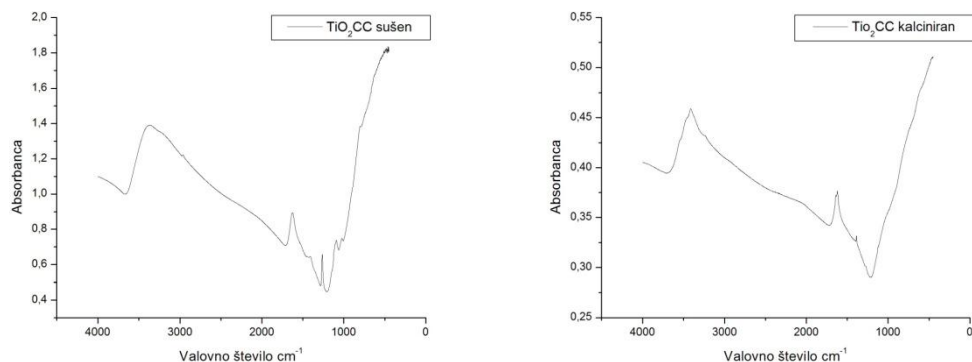
Rezultati IR spektroskopije so grafi absorbance IR svetlobe po različnih valovnih številih, ki nam povedo različna nihanja molekul v snovi vzorca. Valovna števila, ki so zavzeta v detekcijo, so od 4000 do 450 cm^{-1} . Pri IR spektroskopiji je pomembno, da pred merjenjem absorbance vzorcev pomerimo tudi absorbanco ozadja, ki predstavlja vplive okolice na spekter vzorca (npr.

vлага in CO_2 v ozračju). Kot mešalno snov za razredčitev vzorca sem uporabil KBr, ki je prepusten za IR sevanje v območju od 4000 do 400 cm^{-1} .

Opazovali smo razlike med kalciniranimi ($600\text{ }^\circ\text{C}$) in samo sušenimi prahovi ($150\text{ }^\circ\text{C}$). Očitne razlike pri TiO_2 UNG se pojavljajo pri valovnih številih med 600 in 1500 cm^{-1} , graf 1. Tam lahko vidimo, da se pri sušenih vzorcih pojavljajo ostri vrhovi, pri kalciniranih pa ne. Prisotnost ostrih vrhov je vzrok prisotnosti perkloratov, ki so po sušenju še vedno prisotni, po kalciniranju pa izginejo. Perklorati so posledica dodatka HClO_4 za peptizacijo med postopki sol-gel sinteze. Širok vrh pod 800 cm^{-1} pripada valenčnemu nihanju Ti-O-Ti. Vidimo tudi, da s kalcinacijo izginja vrh pri 3300 cm^{-1} , ki je vzrok valenčnih vibracij kristalno vezane vode. Vrh je povezan tudi z valenčnim nihanjem Ti-OH vezi (Tasbihi, 2010), zato v vzorcih tudi po kalcinaciji vrh ne izgine popolnoma. Še bolj je to razvidno pri vzorcih TiO_2 CC, kjer je TiO_2 tudi po kalcinaciji še močno hidroksiliran.



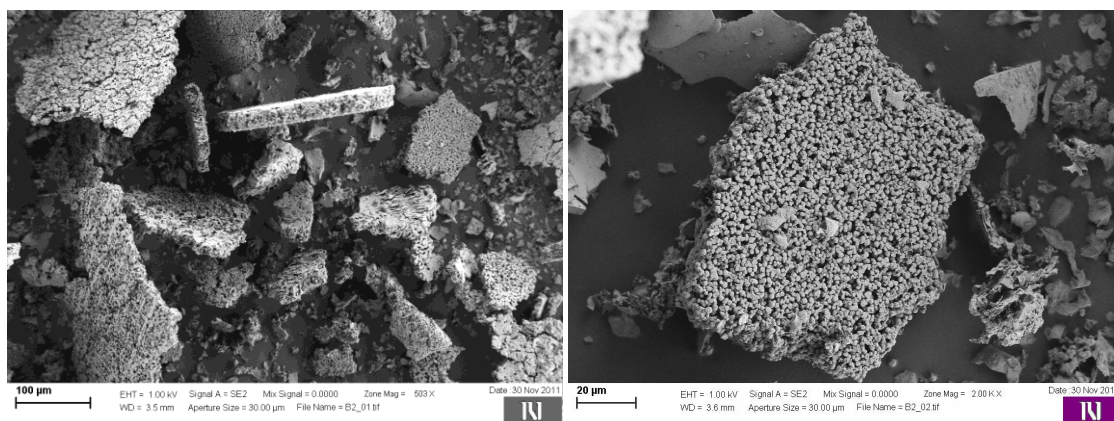
Graf 1: IR spekter sušenega prahu sola UNG (levo) in kalciniranega prahu sola UNG (desno).



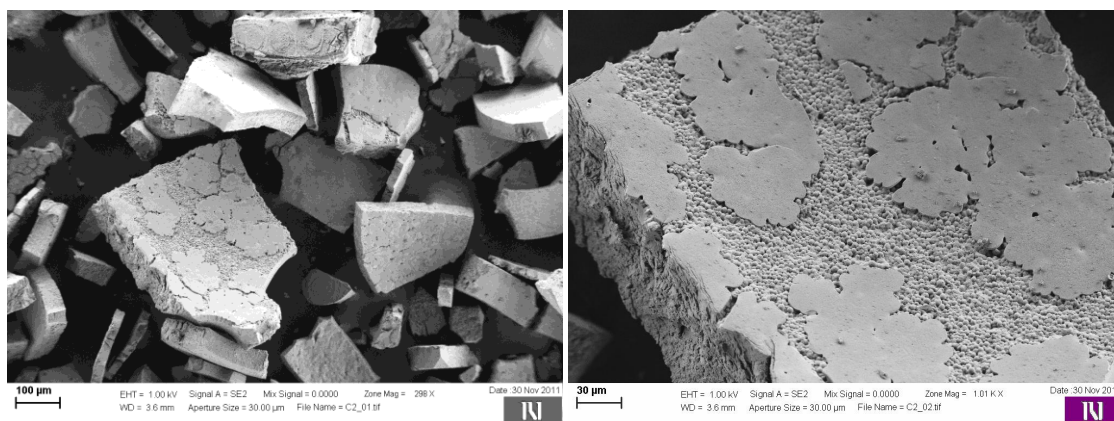
Graf 2: IR spekter sušenega prahu suspenzije CC (levo) in kalciniranega prahu sola CC (desno).

4.1.2 Rezultati SEM

Z vrstično elektronsko mikroskopijo SEM sem proučeval morfologijo in topologijo vzorcev na mikro skali. Vzorci prahov so bili slikani med 100 - 1 μm . Iz slik 5 in 6 lahko določimo velikost delcev ter kako se ti med seboj povezujejo.



Slika 5: SEM posnetek kalciniranega prahu UNG pri manjši povečavi (levo) in pri večji povečavi (desno)

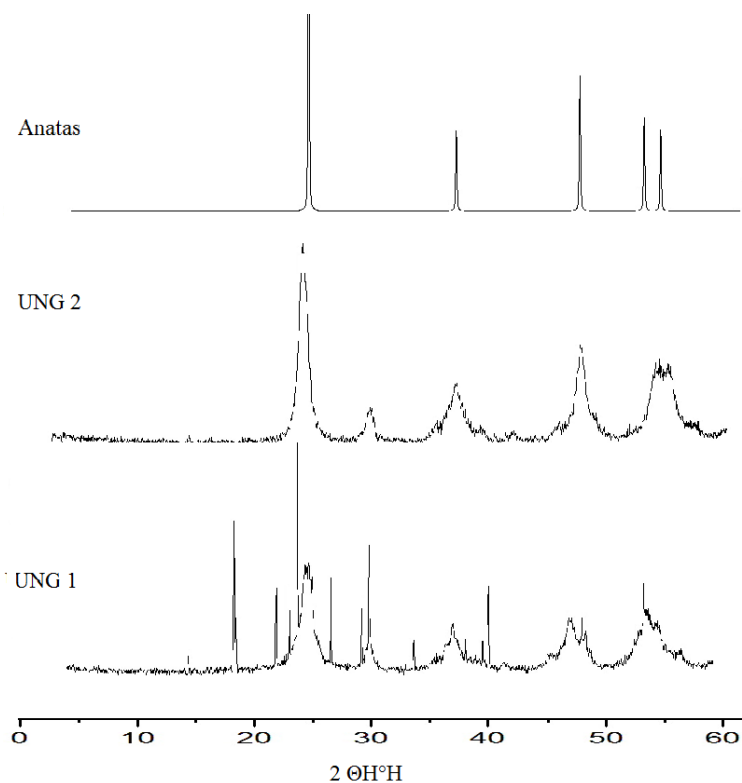


Slika 6: SEM posnetek kalciniranega prahu CC pri manjši povečavi (levo) in pri večji povečavi (desno).

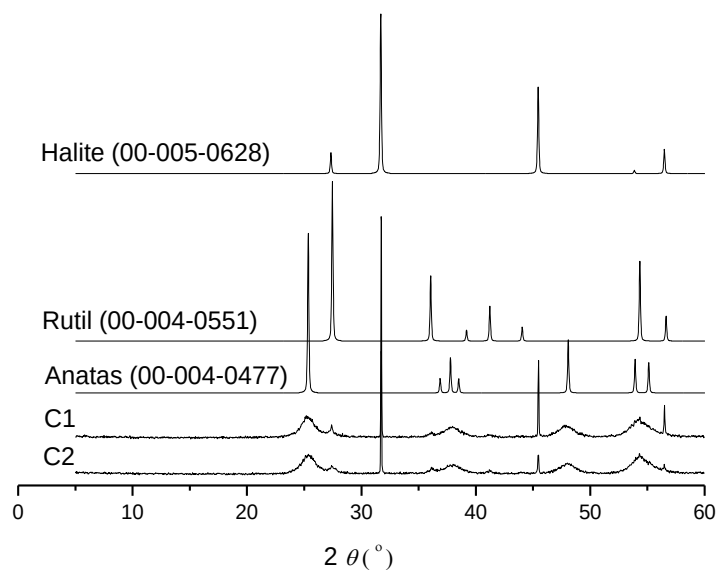
Sliki nam nakazujeta poroznost delcev titanovega dioksida. Opazna je večja poroznost med delci pri prahovih sola UNG. Pri solu CC opazimo, da je površina dosti bolj ravna oz. bolj enakomerno nagubana. Opazna je tudi slabša sprijetost delcev v UNG solu, saj se ob večjih kosih pojavljajo tudi manjši razdrobljeni kosi. Pri solu iz Cinkarne Celje pa se delci lepše sprimejo skupaj, njihova velikost je bolj enakomerna.

4.1.3 Rezultati XRD

Difraktogrami, dobljeni z rentgensko praškovno difrakcijo, nam dajo podatke o kristaliničnosti snovi. V difraktogramih primerjamo položaje uklonov produktov z ukloni referenčnih spojin iz baze podatkov. Difraktogram nam pove, za kateri material gre, ter v kateri kristalinični fazi je. Grafa 3 in 4 predstavljata difraktograme primerjanih materialov in referenčnih vzorcev anatasa, rutila in halita iz baze podatkov.



Graf 3: XRD difraktograma TiO_2 UNG sušen (UNG 1) in kalciniran (UNG 2) v primerjavi z referenčnim difraktogramom anatasa.



Graf 4: XRD difraktograma TiO_2 CC sušen (C1) in kalciniran (C2) v primerjavi z referenčnimi difraktogrami anatasa, rutila in NaCl (halit).

Primerjal sem difraktograme vzorcev sušenih in kalciniranih prahov iz sola UNG in suspenzije CC z referenčnimi vzorci iz baze podatkov. Prahovi so bili posušeni ali kalcinirani, za boljšo predstavbo vpliva temperature na strukturo TiO_2 .

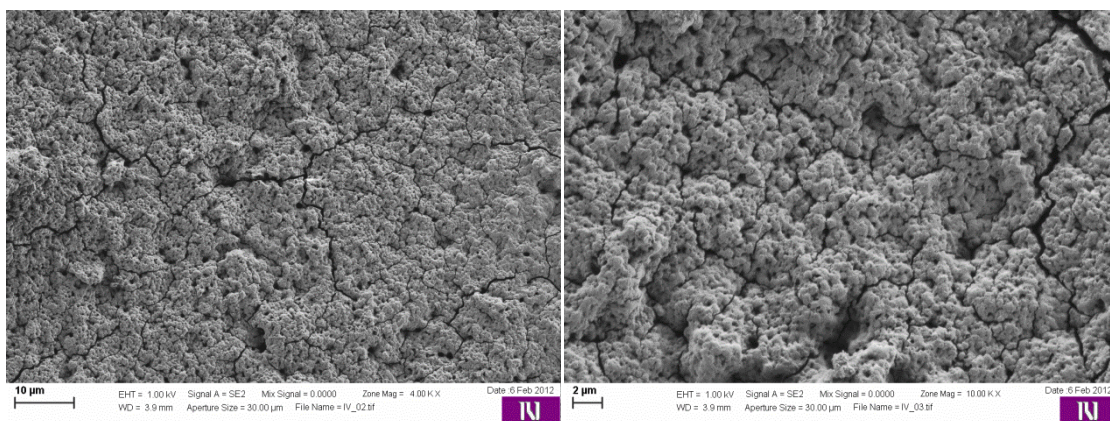
Na grafu 3 vidimo, da s kalcinacijo sola UNG dobimo večjo količino TiO_2 v čisti obliki anatasa. V sušenem vzorcu so namreč prisotni še ukloni, značilni za $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kot posledica interakcije med $\text{Ti}(\text{OH})_4$ in HClO_4 v postopku sinteze sola (Tasbihi in sod., 2009). Na grafu 4 vidimo, da je sol TiO_2 CC nečist tudi po kalcinaciji: položaji uklonov kažejo na prisotnost NaCl (halita) v vzorcu. Poleg tega je TiO_2 v glavnem prisoten v obliki anatasa, manjši delež pa ima rutil.

4.2 Rezultati analize tankih plasti

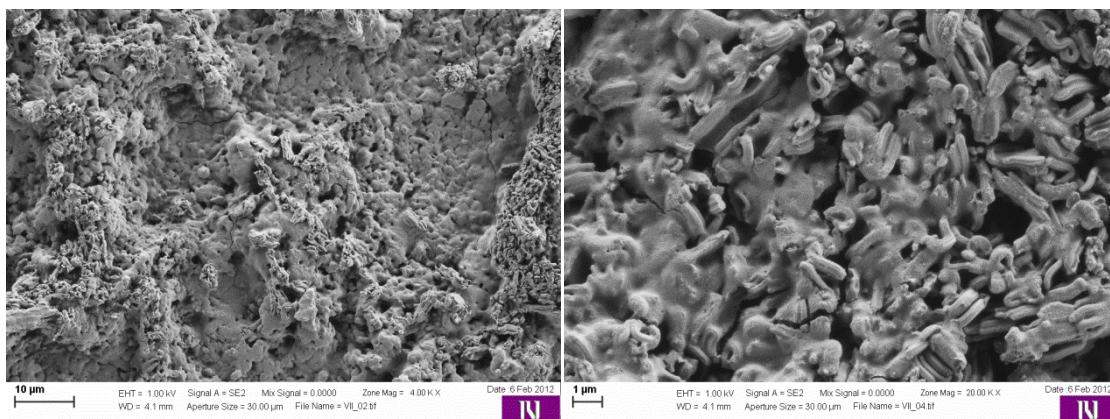
Analize tankih plasti so analize kompozitov TiO_2 in SiO_2 v molskem razmerju 1:1. Vsak vzorec TiO_2 pa je bil preizkušen tudi čist. V teh vzorcih brez silike je seveda koncentracija titanovega dioksida približno dvakrat večja kot v kompozitih.

4.2.1 Rezultati SEM

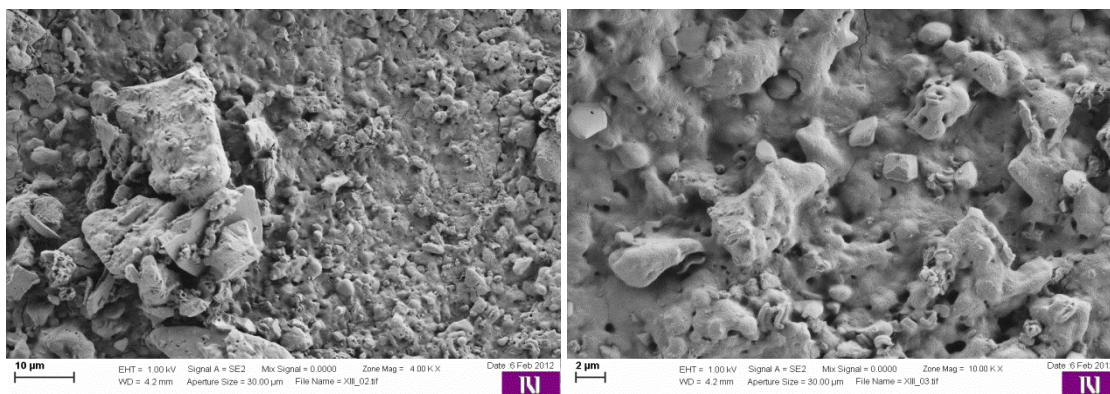
SEM analiza tankih plasti nam pokaže homogenost in razporeditev delcev v plasti. V nekaj primerih lahko vidimo tudi poroznost med delci ter večje strukture SiO_2 . Slike od 7 do 9 prikazujejo večjo in manjšo povečavo tankih plasti.



Slika 7: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO_2 UNG pri manjši (levo) in večji povečavi (desno)

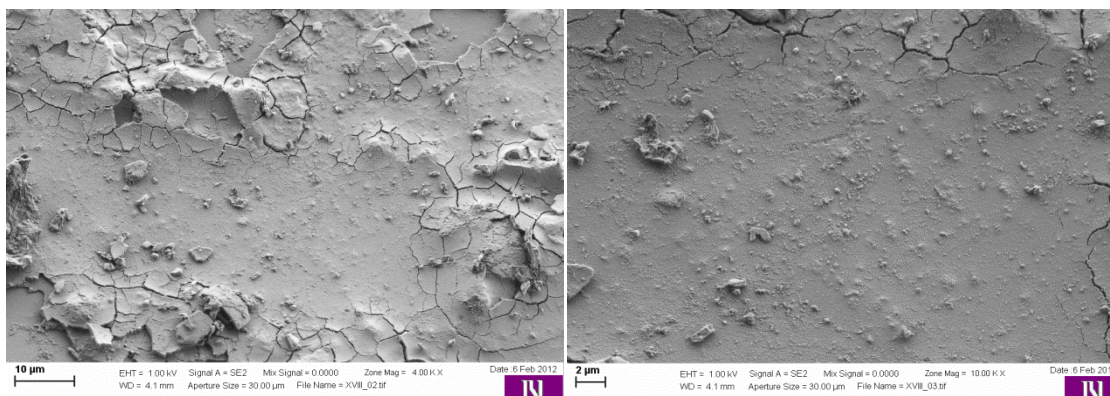


Slika 8: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO_2 UNG+SBA-15 pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).

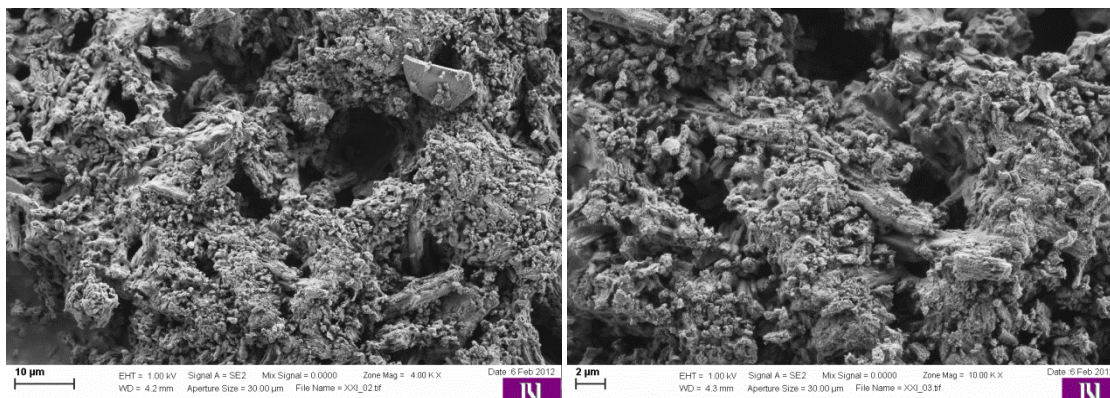


Slika 9: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO_2 UNG+KIL-2 pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).

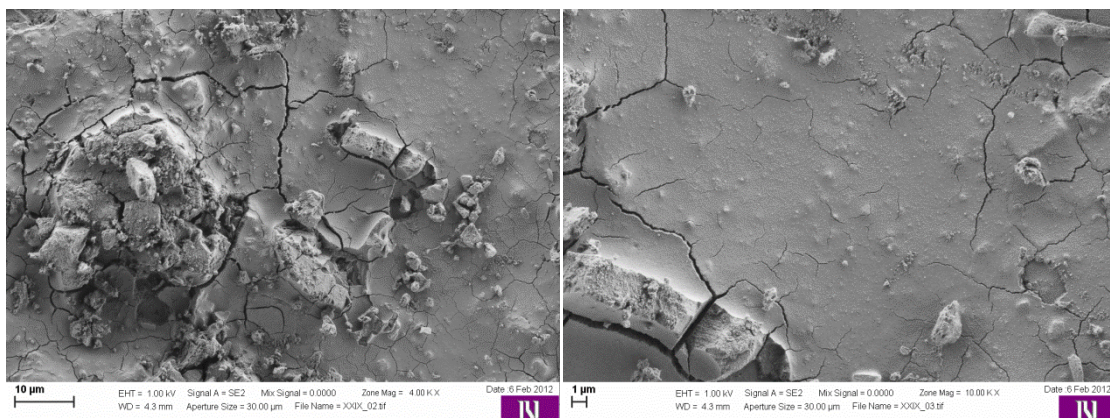
Vse slike zgornjih vzorcev so narejene iz TiO_2 sola UNG. Sliki 8 in 9 sta kompozita z različnimi silicijevimi mezoporoznimi oksidi. Plast je dokaj homogena. Vidimo tudi, da je plast rahlo popokana. Vzrok za to je lahko veliko plasti, ki pod povišano temperaturo počijo. Na sliki 8 je videti delce SBA-15, podolgovate tvorbe poroznih kristalov v značilni cevkasti obliki. Na sliki 9 pa opazimo slabšo homogenost plasti. Pojavljajo se tako večji kot manjši kosi.



Slika 10: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO_2 CC pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).



Slika 11: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO_2 CC+SBA-15 pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).

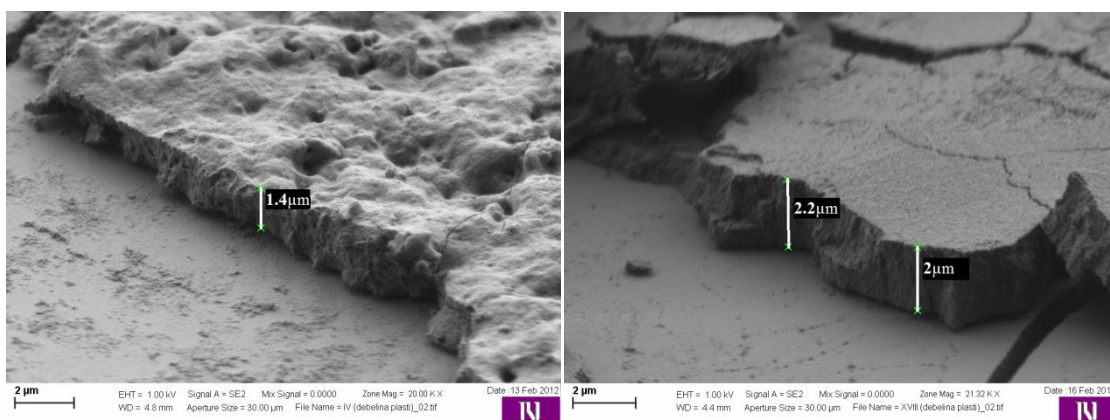


Slika 12: SEM posnetka tanke plasti vzorca TiO_2 CC+KIL-2 pri manjši povečavi (levo) in večji povečavi (desno).

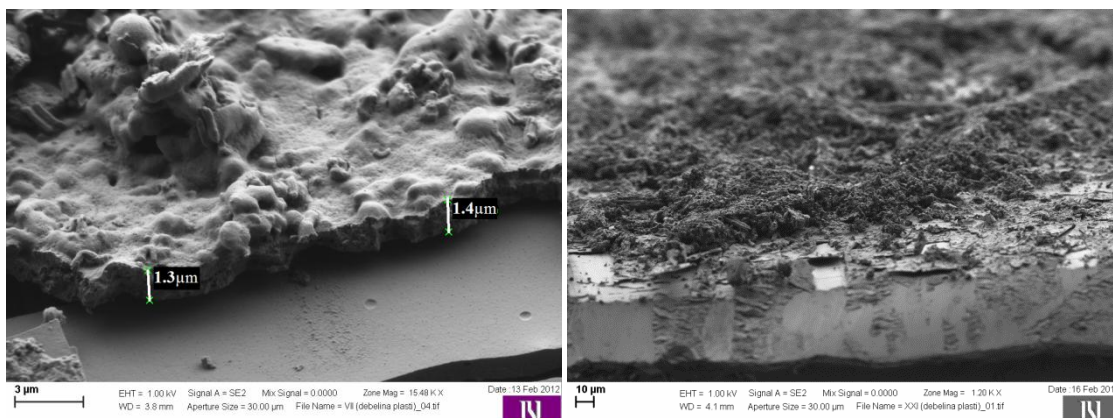
Slike od 10 do 12 so pripravljene z vzorci TiO_2 suspenzij iz Cinkarne Celje. Na prvih dveh slikah se vidi čisti TiO_2 . Plast je prav tako razpokana, lahko smatramo, da gre za podobne vzroke razpokanosti kot v primerih UNG vzorca. Mogoče bi bilo potrebno poskusiti z drugačno zaščitno plastjo oziroma z nižjo temperaturo termičnega utrjevanja plasti, lahko bi bil vzrok tudi topilo, ki se ni lepo razpršilo po podlagi ob premazovanju ploščic s soli. Razlike bi se lahko pojavile tudi v intenziteti segrevanja in ohlajevanja ploščic. Na sliki 11 vidimo cevaste delce, značilne za SBA-15. Slika 12 se ne razlikuje dosti od slike 10. Opazni so samo večji delci, ki niso poravnani z ravnino. Skupki bi lahko bili nerazpršeni SiO_2 delci, ki so se usedli in sprijeli.

4.2.2 Debelina plasti

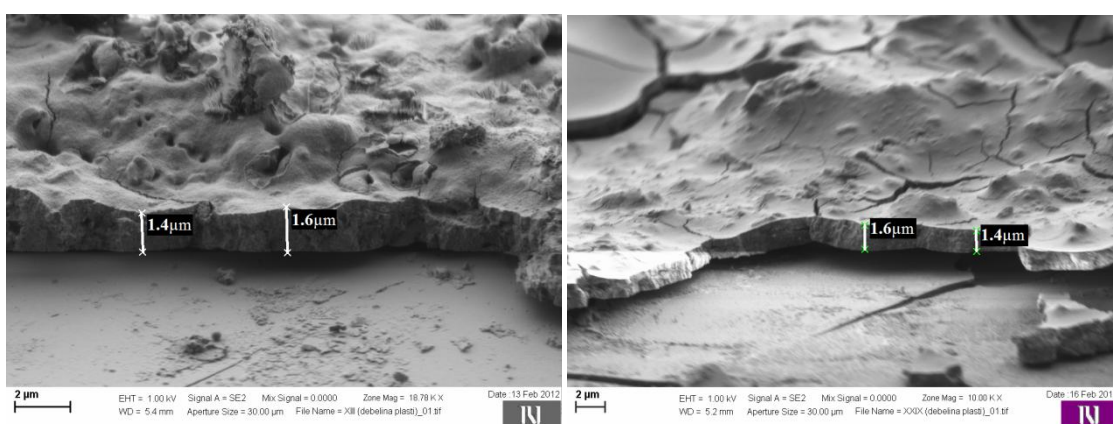
Debelina plasti se izmeri iz slike s SEM. Pri nehomogenih, nagubanih plasteh je debelino težko določiti, ni povsod enaka. Slike od 13 do 18 prikazujejo meritve debelin plasti.



Slika 13: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO_2 UNG. **Slika 14:** SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO_2 CC.



Slika 15: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO_2 UNG+SBA-15. **Slika 16:** SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO_2 CC+SBA-15.



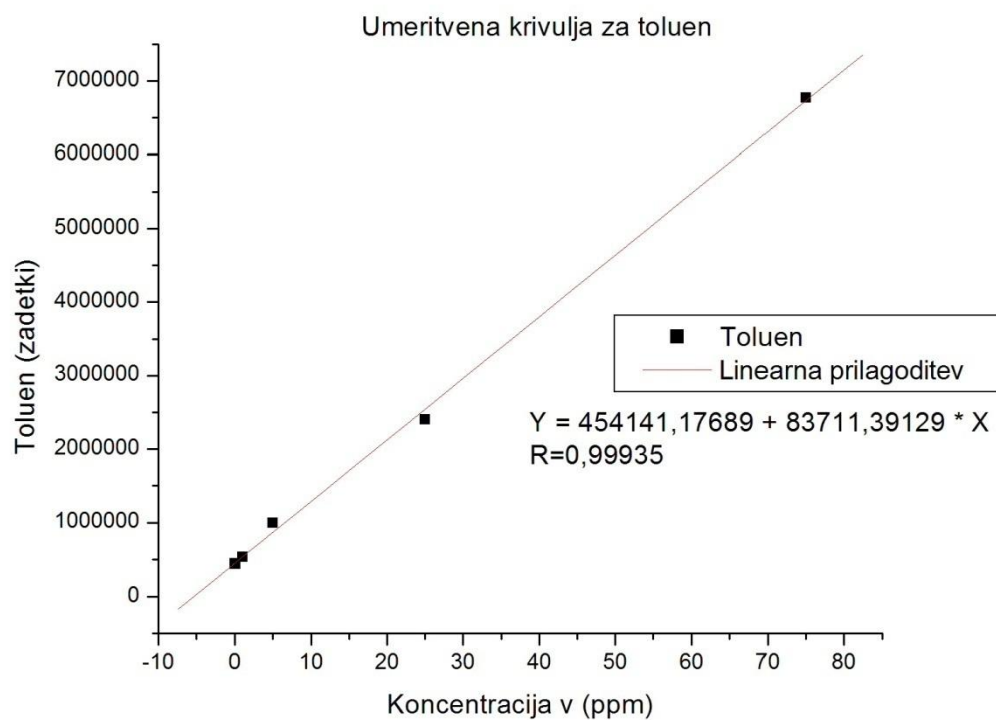
Slika 17: SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO_2 UNG+KIL-2. **Slika 18:** SEM posnetek debeline tanke plasti vzorca TiO_2 CC+KIL-2.

Iz slik 13 in 16 lahko vidimo, da je morfologija in topologija obeh plasti različna tudi v prerezu. Plast CC je debelejša in bolj razpokana. Nanos iz sola UNG pa se zdi bolj kompakten, brez razpok. Ima tudi veliko več profila, zato je debelino težje določiti. Plasti iz sola CC imajo debeline od 1,4 do 2,2 μm . Pri plasti s kompozitom TiO_2 CC+SBA-15 slikanje ni uspelo. Zdi se mi, da bi lahko bili nanosi na robovih trdni in ploščati, v notranjosti pa zelo razgibani. Možno, da je to posledica sušenja ploščic, da se je zaradi izhlapevanja topila material neenakomerno porazdelil po površini. Pri nanosih iz sola UNG pa je topilo hlapelo lepše in material je bolj homogeno razpršen po površini od sredine ploščice proti robu.

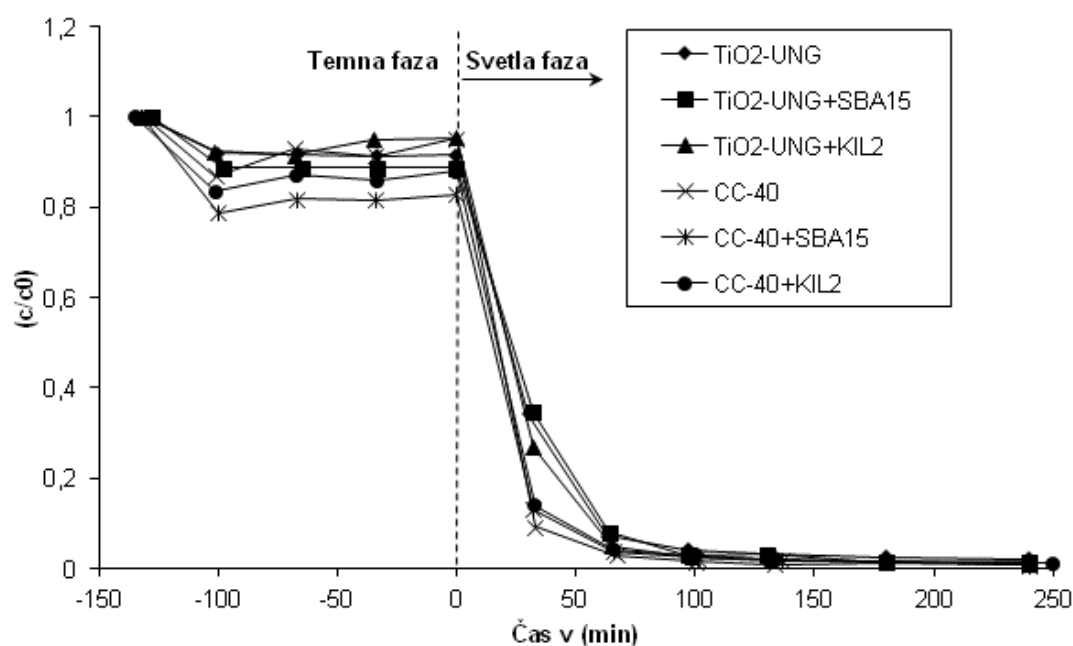
4.3 Rezultati razgradnje onesnaževala

Plinski kromatograf z masnim spektrometrom nam da izsledke v zadetkih (counts) pri določenem retenzijskem času, kjer pričakujemo naš vzorec. Zadetki nam povedo, kakšno

velikost signala določene komponente je prejel analizator. Površine izsledkov kromatografa primerjamo s površinami iz umeritvene krivulje in preračunamo v rezultat koncentracije snovi v vzorcu. Na grafu številka 5 vidimo umeritveno krivuljo za modelno organsko onesnažilo toluen. Spremljal sem padanje koncentracije toluena ob njegovi adsorpciji na površino katalizatorja in razgradnji v fotokatalitski fazi (graf 6).



Graf 5: Umeritvena krivulja za toluen.



Graf 6: Primerjava fotokatalitske aktivnosti vzorcev (c/c_0).

Iz rezultatov umeritvene krivulje je razvidno, koliko zadetkov dobimo, če v analizator vstavimo določene koncentracije toluena. Vidimo, da si rezultati sledijo linearno. Prikazana je enačba: $y=kx+n$, pri kateri so y zadetki toluena, k predstavlja konstanto razgradnje, x pa koncentracijo toluena v ppm.

Graf 6 kaže in situ meritve temne faze (adsorpcije) in fotokatalitske aktivnosti v plinskem reaktorju s toluenom kot modelnim polutantom. Najvišja adsorpcija je bila dosežena s TiO_2 CC+SBA-15 kompozitom (32,5 %), najnižja pa s kompozitom TiO_2 UNG (11,3 %) (Tabela 2). Z dodatkom silikata vzorcem TiO_2 UNG smo adsorpcijske lastnosti izboljšali iz 11,3 % na 15,6 % in 18,9 % za SBA-15 in KIL-2 porozna silikata. Pri vzorcih TiO_2 CC pa smo adsorpcijske lastnosti zvišali iz 25,6 % na 32,5 % in 26,3 % za SBA-15 in KIL-2 porozna silikata. Vzorci TiO_2 CC so pokazali višjo fotokatalitsko delovanje od vzorcev TiO_2 UNG, kar bi lahko pripisali večjemu številu OH skupin na površini (Poglavje 4.1.1). TiO_2 UNG vzorci so bili manj aktivni od vzorcev TiO_2 CC. Dodatki silikatov večinoma negativno vplivajo na čas razgradnje, razen v primeru vzorca TiO_2 CC+SBA-15, kjer dodatek silikata izboljša fotokatalitsko aktivnost. Pri vseh vzorcih je bilo onesnaževalo popolnoma odstranjeno v manj kot 90 minutah obsevanja. Večjo fotokatalitsko aktivnost bi lahko dosegli z uporabo več kot le dveh Al-ploščic, nameščenih v teflonsko držalo plinskega reaktorja (Tasbihi in sod., 2012).

Vzorec	$t_{1/2}(\text{min})$	$k(\text{min}^{-1})$	ads. (%)
UNG	33,0	0,021	11,3
UNG+SBA-15	24,8	0,028	15,6
UNG+KIL-2	16,58	0,042	18,9
CC	9,85	0,073	25,6
CC+SBA-15	12,0	0,058	32,5
CC+KIL-2	12,2	0,057	26,3

Tabela 2: *Vzorci, razpolovni časi v $t_{1/2}(\text{min})$, konstanta hitrosti razgradnje $k(\text{min}^{-1})$ ter adsorpcija (%).*

5 ZAKLJUČKI

V diplomski nalogi sem preučeval fotokatalitsko sposobnost TiO_2 sola ter suspenzije z dodatki mezoporoznih silikatnih prahov v obliki tankih plasti. Izdelave sola titanovega dioksida sem se naučil pri skupinskem projektu Fakultete za znanosti o okolju na Univerzi v Novi Gorici (pod mentorstvom prof. dr. Lavrenčič Štangar in prof. dr. Novak Tušar). Za primerjavo solov in suspenzij TiO_2 z dodatki silikatnih materialov smo se odločili, ker SiO_2 poveča specifično površino kompozita in s tem fotokatalitsko aktivnost. Za primerjavo smo uporabili dva vira TiO_2 in sicer TiO_2 , sinetiziran po nizkotemperaturni sintezi na UNG, ter dostopno suspenzijo Cinkarne Celje. Karakterizacijo ter učinek razgradnje onesnaževala sem opravil za sol UNG ter suspenzijo CC v obliki tankih plasti kot tudi za TiO_2 /porozni SiO_2 kompozite.

Pri karakterizaciji materialov z IR smo opazili, da se s kalcinacijo pri 600 °C iz materialov odstranijo kloratne spojine, v veliki meri izgubimo tudi kristalno vezano vodo. Vzorci CC tudi po kalcinaciji vsebujejo še veliko OH skupin. Rezultati SEM karakterizacije površin in plasti pa so pokazali, da so plasti kompozitov s suspenzijo Cinkarne Celje debelejše, od 1,4 do 2 μm , kar pri enaki masi nakazuje na večjo prostornino plasti in verjetno s tem tudi večjo specifično površino. Plasti sola ter kompozitov UNG pa so bolj grobe, zato je debelino težje določiti. Analize so pokazale, da so plasti sola in kompozitov UNG tanjše. Podobne izsledke so pokazale tudi analize prahov TiO_2 UNG in TiO_2 CC. iz XRD difraktogramov smo ugotovili, da je TiO_2 UNG po kalcinaciji v obliki anatasa, medtem ko TiO_2 CC po kalcinaciji vsebuje anatas, nekaj rutila in halit (NaCl).

Rezultati fotokatalitske aktivnosti pokažejo, da so vzorci s suspenzijo TiO_2 CC bolj učinkoviti pri procesih razgradnje. Verjetno je to posledica lepše kristalizacije in večje debeline plasti, kot je vidno na posnetkih iz SEM. Povedati moramo tudi, da silikat SBA-15 razgrajuje bolje v kompozitu s CC suspenzijo, KIL-2 pa razgrajuje bolje v kompozitu s solom UNG. Opazoval sem tudi adsorpcijo polutanta v porozno strukturo kompozita. Opazili smo, da je adsorpcija podobna pri večini kompozitov, malo odstopa le kompozit CC s KIL-2 silikatom. Ugotovili smo, da kljub enaki masi tankih plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ kompoziti v razmerju 1:1 (torej s približno polovično količino TiO_2) razgrajujejo podobno učinkovito kot čista vira TiO_2 . S povečanjem specifične površine z SiO_2 smo povečali fotokatalitsko aktivnost TiO_2 fotokatalizatorja. Popolna razgradnja polutanta je pri večini vzorcev potekla v manj kot eni uri, pri čemer sta bili v eksperimentu uporabljeni le dve ploščici katalizatorja (od dvanajstih možnih v nosilcu). Rezultati samo potrjujejo uporabnost poroznih materialov in nas spodbujajo k nadaljnjem razvoju tehnologije.

6 VIRI

Carp O., Huisman C.L., Reller A. (2004), *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177.

Černigoj U. (2007), *Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: novel routes to higher efficiency*. Doktorska dizertacija, Univerza v Novi Gorici.

Doucet N., Bocquillon F., Zahraa O., and Bouchy M. (2006), *Kinetics of photocatalytic VOCs abatement in a standardized reactor*. Chemosphere, 65(7), 1188-1196.

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

Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005), *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 44, 8269-8285.

Lavrenčič Štangar U. (2008), *Kvalitativno določanje mineralnih olj v vodi in biodizlu z infrardečo spektroskopijo*. Vaja 7, Interno gradivo za predmet Instrumentalne metode v okolju, Univerza v Novi Gorici.

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*. Journal of Hazardous Materials, 157, 209–21.

Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. (1995), *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chemical Reviews, 95 (3), 735-758.

Liu T.X., Li F.B. and Li X.Z. (2008), *Effects of peptizing conditions on nanometer properties and photocatalytic activity of TiO₂ hydrosols prepared by H₂TiO₃*. Journal of Hazardous Materials, 155, 90-99.

Lopez-Munoz M. J., Grieken R. V., Aguado J., Marugan J. (2005), *Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts*. Catalysis Today, 101, 307–314.

Marinšek M. (1999), *Elektronska mikroskopija: uporaba vrstičnega elektronskega mikroskopa za opazovanje in analizo površine trdnih vzorcev*. Kemija v šoli, letnik 11, št. 2.

Mavrič T. (2011), *Vpliv urejenosti strukture SiO₂ na fotokatalitsko aktivnost SiO₂/TiO₂ tankih plasti*. Diplomsko delo, Univerza v Novi Gorici.

Meden A. (2003), *Rentgenski praškovni difraktogram –praškovni odtis trdne snovi*. Kemija v šoli, letnik 15, št.4.

- Mills A., Davies R., Worsley D. (1993), *Water purification by semiconductor photocatalysis*. Chemical Society Reviews, 417-425.
- Mo J., Zhang Y., Xu Q., Joaquin Lamson J., Zhao R. (2009), *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review*. Atmospheric Environment, 43, 2229-2246.
- Munter R. (2001), *Advanced oxidation processes – current status and prospects*. Proceedings Estonian Academic Sciences Chemistry, 50, 59-80.
- Nakahira A., Hamada T., Yamauchi Y. (2010), *Synthesis and properties of dense bulks for mesoporous silica SBA-15 by a modified hydrothermal methods*. Materials Letters, 64, 2053-2054.
- Novak Tušar N., Jank S., Glaser R. (2011), *Manganese-containing porous silicates: Synthesis, structural properties and catalytic applications*. ChemCatChem, 3, 254-269.
- Ohtani B. (2008), *Preparing articles on photocatalysis – beyond the illusions misconceptions, and speculations*. Chemistry Letters, 37, 217-229.
- Soklič A., Kalister K., Milič N., Račič M. (2010), *Nanomaterials in the environment –TiO₂ materials with photocatalytic action*. School of environmental sciences, group project, Univerza v Novi Gorici.
- Šuligoj A., Černigoj U., Lavrenčič Štangar U., (2012), *Priprava obstojnih plasti titanovega dioksida na kovinskih nosilcih za namene fotokatalitskega čiščenja*. Patent številka Si 23585A, Urad RS za intelektualno lastnino Ljubljana.
- Šuligoj A. (2011), *Optimizacija tankih plasti titanovega dioksida na aluminiju za namene fotokatalitskega čiščenja vode*. Diplomsko naloga, Univerza v Novi Gorici.
- Tasbihi M., Lavrenčič Štangar U., Černigoj U. in Kogej K. (2009), *Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ powders from inorganic precursors*. Photochemical and Photobiological Sciences, 8, 719-725.
- Tasbihi M. (2010), *Low temperature synthesis, characterization and application of TiO₂ and TiO₂/SiO₂ powders in photodegradation of VOCs*. Doktorska dizertacija, Univerza v Novi Gorici.
- Tasbihi M., Lavrenčič Štangar U., Černigoj U., Jirkovsky J., Bakardjieva S., Novak Tušar N. (2011), *Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on titania/mesoporous silica powders in a fluidized-bed reactor*. Catalysis Today, 161, 181-188.
- Tasbihi M., Kete M., Ashok Raichur M., Novak Tušar N., Lavrenčič Štangar U. (2012), *Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using titanium/silica on aluminium sheet*. Environmental Science and Pollution Research, 19, 3735-3742.
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. (1998), *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036