

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**IMOBLIZACIJA TiO_2 IN ZnO NANODELCEV NA POROZNE
SILIKATNE NOSILCE**

DIPLOMSKO DELO

Neža MILIC

Mentor: doc. dr. Nataša Novak Tušar

Nova Gorica, 2011

IZJAVA

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

Neža Milic

ZAHVALA

Mentorici doc. dr. Nataši Novak Tušar se zahvaljujem za ves trud in potrežljivost pri nastanku diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi za vse koristne nasvete pri delu. Prav tako se zahvaljujem delovni mentorici Darji Mavčec za pomoč v laboratoriju. Rada bi se zahvalila tudi osebju Laboratorija za anorgansko kemijo in tehnologijo L-09 na Kemijskem inštitutu v Ljubljani ter vsem ostalim, ki so mi bili v pomoč pri delu.

POVZETEK

Skupino metod za učinkovito razgrajevanje organskih onesnaževal v vodi imenujemo napredne oksidacijske metode (NOM) na osnovi fotokatalize. NOM na osnovi fotokatalize temeljijo na oksidativnih lastnostih polprevodniških fotokatalizatorjev, ki se aktivirajo med obsevanjem z UV svetlobo in generirajo zelo reaktivne radikale, le-te pa razgrajujejo veliko večino organskih onesnaževal. Najbolj obetavna fotokatalizatorja sta ZnO in TiO₂. Problem predstavlja recikliranje nanodelcev omenjenih polprevodniških oksidov. Reševati ga poskušamo z imobilizacijo le-teh na različne porozne silikatne nosilce.

V svoji diplomske nalogi sem proučevala postopek imobilizacije ZnO nanodelcev različnih koncentracij in TiO₂ nanodelcev z razmerjem Ti/Si = 1/1 na dva strukturno različna mezoporozna silikatna nosilca (urejen SBA-15 in neurejen KIL-2 s poroznostjo med delci) s pomočjo Schlenkove linije. Kompozite sem okarakterizirala z rentgensko praškovno difrakcijo, vrstično elektronsko mikroskopijo, energijsko disperzivno spektroskopijo in dušikovo fizisorpcijo. Rezultati elementne analize nakazujejo, da metoda impregnacije silikatnih nosilcev s ZnO in TiO₂ nanodelci s pomočjo Schlenkove linije ni zelo učinkovita glede izkoristka. V vseh produktih smo namreč našli le približno 30 % vhodne količine Zn ali Ti, ki smo jo uporabili v reakcijskem gelu. Specifična površina ZnO kompozitov se značilno manjša z večanjem koncentracije ZnO nanodelcev. Spicificna površina kompozitov s TiO₂ je manjša kot specifična površina SBA-15 in KIL-2 silikatnih nosilcev.

Celotno eksperimentalno delo sem opravila v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo L-09 na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Rezultate raziskave sem skupaj s sodelavci objavila na Slovenskih kemijskih dnevih v Portorožu septembra 2011. Pripravljene materiale bodo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani proučevali kot katalizatorje za razgradnjo barvil v odpadni vodi.

KLJUČNE BESEDE

imobilizacija, TiO₂ nanodelci, ZnO nanodelci, silikatni porozni materiali, kompoziti

ABSTRACT

The advanced oxidation methods (AOM) are a group of methods for efficient degradation of organic pollutants in water. AOM based on oxidative photodegradation is based on semiconductor properties of the catalyst, which are activated with UV light. During irradiation with UV light they generate highly reactive radicals, which can decompose the vast majority of organic pollutants. The most promising photocatalysts are ZnO and TiO₂. The problem is the recycling of these nanoparticles of semiconductor oxides. We tried to solve this problem by immobilizing them on a variety of siliceous porous media.

In my thesis I studied the process of immobilisation of ZnO nanoparticles of different concentrations and TiO₂ nanoparticles with the ratio Ti / Si = 1 / 1 in two structurally different carrier mesoporous silicate support (ordered SBA-15 and disordered KIL-2 with interparticle porosity) using the Schlenk line. The characterization of composites was made with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and nitrogen physisorption analysis. Elemental analysis results indicated that impregnation method of silicate with ZnO and TiO₂ nanoparticles using Schlenk line is not very efficient. In all the products we found only about 30% Zn or Ti considering ratio of Zn/Si or Ti/Si in the reaction gel.

Specific surface areas of composites with ZnO were significantly lower with increasing concentration of ZnO nanoparticles. Specific surface areas of TiO₂ composites were lower if compared to SBA-15 or KIL-2 silicate supports.

The whole experimental work was performed in the Laboratory for Inorganic Chemistry and Technology L09, at the National Institute of Chemistry in Ljubljana (KIL-Kemijski institut Ljubljana). The results of my research were presented at the conference Slovenian chemical days in Portorož in September 2011. The prepared materials will be studied as catalysts for the degradation of dyes in wastewater at National institute of chemistry in Ljubljana.

KEY WORDS

immobilization, TiO₂ nanoparticles, ZnO nanoparticles, porous silicate materials, composites

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
1.1 Namen	2
2 TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1 Pomen metode imobilizacije fotokatalitskih nanodelcev na porozna silikatna ogrodja z vidika trajnostnega razvoja	3
2.2 Fotokatalitsko aktivni polprevodniški materiali	3
2.2.1 Osnove fotokatalize	3
2.2.2 TiO ₂ nanodelci	4
2.2.3 ZnO nanodelci	5
2.3 Porozni silikatni nosilci	5
2.3.1 Urejeni mezoporozni silikat SBA-15	6
2.3.2 Neurejeni mezoporozni silikat KIL-2 s poroznostjo med delci	6
2.4 Kompoziti katalizatorja in silikatnega nosilca	6
2.5. Karakterizacija produktov	7
2.5.1 Rentgenska praškovna difrakcija	7
2.5.2 Vrstična elektronska mikroskopija	7
2.5.3 Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija ali elementna analiza	8
2.5.4 Dušikove sorpcijske izoterme	9
3 EKSPERIMENTALNI DEL	10
3.1 Sinteza fotokatalizatorjev	10
3.1.1 Sinteza raztopine TiO ₂ nanodelcev	10
3.1.2 Sinteza raztopine ZnO nanodelcev	10
3.2 Sinteza poroznih silikatnih nosilcev SiO₂	11
3.2.1 Sinteza SBA-15	11
3.2.2 Sinteza KIL-2	11
3.3 Sinteza kompozitov ZnO/SiO₂ in TiO₂/SiO₂	12
3.4 Karakterizacija sintetiziranih produktov	14
3.4.1 Rentgenska praškovna difrakcija	14
3.4.2 Vrstična elektronska mikroskopija	14
3.4.3 Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija -elementna analiza	14
3.4.4 N ₂ sorpcijska analiza	15
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	16
4.1 Sinteza	16
4.1.1 Sinteza produktov z ZnO fotokatalizatorjem	16
4.1.2 Sinteza produktov s TiO ₂ fotokatalizatorjem	16
4.2 Analiza XRD posnetkov	17
4.2.1 Analiza XRD posnetkov za kompozite KIL-2/ZnO	17
4.2.2 Analiza XRD posnetkov za kompozite SBA-15/ZnO	18

4.2.3 Analiza XRD posnetkov kompozitov KIL-2/TiO ₂ in SBA-15/TiO ₂	20
4.3 Analiza SEM posnetkov	22
4.3.1 Analiza SEM posnetkov za kompozite KIL-2/ZnO	22
4.3.2 Analiza SEM posnetkov za kompozite SBA-15/ZnO	24
4.3.3 Analiza SEM posnetkov za kompozite KIL-2/TiO ₂ in SBA-15/TiO ₂	26
4.4 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm	27
4.4.1. Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompozite SBA-15/ZnO	27
4.4.2 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompozite KIL-2/ZnO	30
4.4.3 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompozite SBA-15/TiO ₂	33
4.4.4 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompozite KIL-2/TiO ₂	35
4.5 Elementna analiza	37
5 ZAKLJUČKI	38
6 VIRI	40

KAZALO SLIK

Slika 1:	Schlenkova linija v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani	13
Slika 2:	Vzorec SBA-15 z imobiliziranim ZnO v molskem razmerju Zn:Si=1 pred sušenjem	14
Slika 3:	Rentgenski praškovni posnetki KIL-2/ZnO kompozitov pri nizkih kotih	17
Slika 4:	Rentgenski praškovni posnetki KIL-2/ZnO kompozitov, referenčnega vzorca (PDF kartica 00-001-1136) in vzorca ZnO nanodelcev brez silikatnega nosilca	18
Slika 5:	Rentgenski praškovni posnetki SBA-15/ZnO kompozitov pri nizkih kotih	18
Slika 6:	Rentgenski praškovni posnetki KIL-2/ZnO kompozitov, referenčnega vzorca (PDF kartica 00-001-1136) in vzorca ZnO nanodelcev brez silikatnega nosilca	19
Slika 7:	Rentgenski praškovni posnetki SBA-15/TiO ₂ in KIL-2/TiO ₂ kompozitov pri nizkih kotih (1-5 2theta)	20
Slika 8:	Rentgenski praškovni posnetki SBA-15/TiO ₂ in KIL-2/TiO ₂ kompozitov in referenčne spojine TiO ₂ anatasa (PDF kartica 00-001-0562) pri višjih kotih (5-60 2theta)	21
Slika 9:	SEM posnetek KIL-2 za referenco	22
Slika 10:	SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanešenim ZnO fotokatalizatorjem v razmerju Zn:Si=1 (vzorec KIL-2/ZnO-1)	22
Slika 11:	SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanešenim ZnO fotokatalizatorjem v razmerju Zn:Si=0,5 (vzorec KIL-2/ZnO-0,5)	23
Slika 12:	SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanešenim ZnO fotokatalizatorjem v razmerju Zn:Si=0,25 (vzorec KIL-2/ZnO-0,25)	23
Slika 13:	SEM posnetek čistega SBA-15 za referenco	24
Slika 14 :	SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanešenim ZnO fotokatalizatorjem v razmerju Zn:Si=1 (vozorec SBA-15/ZnO-1)	24
Slika 15:	SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanešenim ZnO fotokatalizatorjem v razmerju Zn:Si=0,5 (vozorec SBA-15/ZnO-0,5)	25
Slika 16:	SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanešenim ZnO fotokatalizatorjem v razmerju Zn:Si=0,25 (vozorec SBA-15/ZnO-0,25)	25
Slika 17:	SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanešenim TiO ₂ fotokatalizatorjem v razmerju Ti:Si=1 (vzorec KIL-2/TiO ₂ -1)	26
Slika 18:	SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanešenim TiO ₂ fotokatalizatorjem v razmerju Ti:Si=1 (vozorec SBA-15/ZnO-0,25)	26
Slika 19:	Dušikove sorpcijske izoterme za vzorce SBA-15/ZnO in z izotermo čistega SBA-15 za referenco	28
Slika 20:	Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorce SBA-15/ZnO in z izotermo čistega SBA-15 za referenco	29
Slika 21:	Dušikove sorpcijske izoterme za vzorce KIL-2/ZnO in z izotermo čistega KIL-2 za referenco	31
Slika 22:	Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorce KIL-2/ZnO in z izotermo čistega KIL-2 za referenco	32
Slika 23:	Dušikovi sorpcijski izotermi za vzorce KIL-2/TiO ₂ , SBA-15/TiO ₂ in z izotermama čistega KIL-2 in SBA-15 za reference	33
Slika 24:	Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorec SBA-15/TiO ₂ in za čisti SBA-15 za referenco	34
Slika 25:	Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorec KIL-2/TiO ₂ in za čisti KIL-2 za referenco	36

KAZALO TABEL

Tabela 1:	Molska razmerja reaktantov za pripravo fotokatalitskih nanodelcev, pogoji sinteze in opis produktov	11
Tabela 2:	Molska razmerja reaktantov za pripravo silikatnih mezoporoznih nosilcev, pogoji sinteze in opis produktov	12
Tabela 3:	Strukturni parametri SBA-15 in SBA-15/ZnO materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm	27
Tabela 4:	Strukturni parametri KIL-2 in KIL-2/ZnO materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm.	30
Tabela 5:	Strukturni parametri SBA-15 in SBA-15/TiO ₂ materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm	33
Tabela 6:	Strukturni parametri KIL-2 in KIL-2/TiO ₂ materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm	35
Tabela 7:	Molska razmerja Zn:Si v reaktantih in dobljenih produktih sintez	37
Tabela 8:	Molska razmerja Ti:Si v reaktantih in dobljenih produktih sintez	37

1 UVOD

Voda je osnovni pogoj za življenje skoraj vsem živim bitjem, je pomembna surovina v industriji ter ključni sestavni del našega planeta, saj oblikuje podnebje, morfološke značilnosti in habitate živih bitij.

Trajnosteni razvoj, ki je v zadnjem času vse bolj promoviran, a tudi sam človekov obstoj na Zemlji, sta pogojena od sposobnosti naraščajoče družbe za ohranjanje čiste vode. Veliko število držav po svetu ima probleme s kvaliteto in zalogami pitne vode [EEA, Copenhagen, 2007].

Poraba vode in število zemeljskega prebivalstva vsako leto narašča, z njima pa se iz leta v leto zaostrujejo standardi čiščenja voda.

Evropske direktive, še posebej vodna direktiva [Directive 2000/60/EC], direktiva o odpadnih vodah [Direktiva 91/271/EGS], direktiva o preprečevanju onesnaževanja in nadzoru [Council Directive 96/61/EC] ter direktiva o nevarnih snoveh [Direktiva 67/548/EGS] posebej poudarjajo pomen razvoja novih, bolj učinkovitih in okolju bolj prijaznih tehnologij za čiščenje voda [Robertson s sod., 2005: 368].

Še posebna pozornost je posvečena odpadni vodi iz tekstilne industrije, saj se 15% vseh barvil spere v odplake med procesi barvanja tekstila. Izpust odpadnih vod iz tekstilne industrije v ekosistem je izvor toksičnih onesnaževal, ki povzročajo motnje v delovanju ekoloških niš in tudi tveganje za človeka [Kitture s sod., 2011].

Čiščenje komunalne odpadne vode poteka z biološkimi in mehanskimi postopki, v zadnjih letih pa potekajo intenzivne raziskave o razgradnji onesnaževal v industrijski odpadni vodi s kemijskimi postopki [Kitture s sod., 2011].

Skupina kemijskih metod čiščenja vode, ki lahko iz vode odstranijo stabilna organska onesnaževala, ki jih običajne metode ne morejo odstraniti dovolj učinkovito, kot npr. barvila, so t.i. napredne oksidacijske metode (NOM) [Oppenlander, 2003].

Napredne oksidacijske metode na principu fotokatalize temeljijo na oksidativnih lastnostih polprevodniških materialov, ki se aktivirajo pod obsevanjem z UV svetlobo.

Širokopasovni polprevodniški materiali so bili v središču pozornosti zaradi uporabnosti pri razgradnji barvil in so vsespolno znani kot katalizatorji za razvoj NOM. Fotokatalizatorji, ki jih največkrat uporabljamo pri NOM, saj imajo širok valenčni pas, so polprevodniški oksidi kovin prehoda, kot npr. ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , vendar se uporabljajo tudi CdS , ZnS , Fe_2O_3 itd.

Bistvo te metode je, da se na površini polprevodniškega oksida pri obsevanju z UV svetlobo ustvarijo hidroksilni radikali, ki zaradi svojih oksidacijskih potencialov razgrajujejo veliko večino organskih spojin, hkrati pa so zelo toksični tudi za mikroorganizme [Block in Goswami, 1997; Matsunaga s sod., 1985; Wei s sod., 1994; Matsunaga in Okochi, 1999; Rincón in Pulgarín, 2003].

1.1 Namen

Ker oksidativne reakcije potekajo samo na površini polprevodnika, se s povečanjem površine polprevodnika poveča tudi aktivnost fotokatalize in torej učinkovitost fotokatalizatorja. Zaradi tega je pomembno raziskovanje različnih metod za povečanje fotokatalitsko aktivne površine. Med take raziskave sodi proučevanje različnih poroznih nosilcev, kot so npr. porozni silikati, na katere lahko nanesemo fotokatalitsko aktivne nanodelce. Nosilci fotokatalitsko aktivnih snovi morajo imeti poleg čim večje površine tudi dobro oprijemljivost aktivne snovi in seveda dobro obstojnost.

Namen diplomske naloge je imobilizacija TiO_2 in ZnO nanodelcev na porozne silikatne nosilce z različno urejenostjo por in karakterizacija kompozitnih produktov s primernimi karakterizacijskimi metodami.

Raztopino TiO_2 nanodelcev smo že pripravili v okviru skupinskega projekta na Univerzi v Novi Gorici po postopku, opisanem v članku Minoo Tasbihi in sod. iz leta 2009 [Tasbihi in sod., 2009; Soklič in sod., 2011]. Raztopino ZnO nanodelcev je pripravila Mateja Podlogar na Inštitutu Jožef Štefan v Ljubljani. Silikatne mezoporozne materiale sem sintetizirala v Laboratoriju za anorgansko kemijo in kemijsko tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, kjer sem izvedla tudi imobilizacijo TiO_2 in ZnO nanodelcev na sintetizirane nosilce. Karakterizacija kompozitnih produktov je prav tako potekala na Kemijskem inštitutu, pri kateri sem določila elementno sestavo vzorcev, strukturne parametre, velikost delcev, urejenost faz in velikost por.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Pomen metode imobilizacije fotokatalitskih nanodelcev na porozna silikatna ogrodja z vidika trajnognega razvoja

Vse večje povpraševanje svetovnega prebivalstva po pitni vodi in čistem zraku ter povečanje zanimanja javnosti do ekoloških problematik je privedlo do velike potrebe po čistih, varnih in učinkovitih dekontaminacijskih metodah.

Fotokataliza je cenovno in potencialno zelo konkurenčna tehnologija za čiščenje odpadne vode in zraka, saj danes poznamo celo vrsto zanimivih aplikacij. Med te sodi uporaba fotokatalize za razgradnjo endokrinskih disruptorjev v vodnem ekosistemu [Ohko in sod., 2001; Nakashima in sod., 2003], dezinfekcijo vode [Fernández in sod., 2005] in remediacijo kovinskih onesnaževal [Litter, 1999]. Za države v razvoju dezinfekcija s fotokatalizo, ki jo sproži sončna svetloba, postaja vse bolj privlačna metoda za proizvodnjo pitne vode, kar lahko bistveno pripomore k izboljšanju javnega zdravstva [Fujishima in sod., 2008]. Poleg tega med procesom dekontaminacije ne nastajajo toksični produkti oz. se le-ti nadalje razgrajujejo do mineralnih snovi [Ollis in sod., 1991; Bahnemann, 2004; Blanco-Galvez, 2007; Herrmann, 2005].

Fotokatalizator se uporablja v dveh oblikah in sicer kot suspenzija ali kot imobiliziran katalizator na nek nosilec, na primer na vlaknat nosilec (papir).

Uporaba fotokatalizatorja v obliki suspenzije je učinkovitejša zaradi večje obsevane površine katalizatorja, kjer lahko potekajo razgradne reakcije. Ob koncu procesa fotokatalize je potrebno te delce v posebni fazi odstraniti s separacijo, kar pa procesu zviša ceno. Alternativo temu predstavlja uporaba imobiliziranega katalizatorja, kar odpravi potrebo po separaciji. Žal pa se pri tem načinu uporabe katalizatorju zmanjša površina, namenjena reakcijam z organskimi snovmi [Robert in sod., 1999]. Poleg tega se je v zgodnjih 90-ih izkazalo, da ima brez uporabe močne ultravijolične svetlobe fotokataliza organskih onesnaževal nižjo učinkovitost kot druge metode [Fujishima in sod., 2008].

Zaradi vseh teh razlogov je pomembno, da iščemo nove alternative povečanja učinkovitosti fotokatalitske površine. Obetavna metoda povečanja aktivnosti fotokatalizatorja je prav nanos fotokatalitskih nanodelcev na porozne nosilce, ki imajo veliko specifično površino. Porozni nosilci, ki imajo največji spekter uporabnosti, so silikatni porozni nosilci, katere sem uporabila pri svoji raziskavi.

2.2 Fotokatalitsko aktivni polprevodniški materiali

2.2.1 Osnove fotokatalize

Fotokataliza je postopek pospešitve kemijske reakcije pod vplivom svetlobe, ki poteka na trdni površini, običajno na polprevodniku.

Fotokatalizatorji so snovi, ki imajo pod vplivom sončne svetlobe značilnosti polprevodnika, največkrat so to polprevodniški oksidi kovin prehoda. Polprevodniki imajo skupino napolnjenih elektronskih stanj (valenčni pas) in skupino praznih elektronskih stanj pri višjih energijskih stanjih (prevodni pas). Pas med tema dvema stanjema, kjer ni elektronskih stanj je »prepovedan pas«. Med najbolj obetavne fotokatalizatorje spadajo polprevodniki, ki imajo širši »prepovedani pas«, saj so ti sposobni pretvoriti svetlobno energijo v kemično redoks energijo. Ko foton z energijo, ki je enaka ali višja od »prepovedanega« pasu, zadene polprevodnik, ta izbije elektron iz valenčnega pasu v prevodni pas, kar za sabo pusti elektronsko vrzel [Linsebinger in sod., 1995]. Globje ko je valenčni pas polprevodnika, močnejša je oksidativna aktivnost in višje so fotokatalitske lastnosti materiala [Kitture s sod., 2010].

Lastnosti, ki določijo, ali je material primeren za fotokatalizo ali ne, je še veliko. Visoka stopnja kristaliničnosti npr. pomaga zmanjšati stopnjo rekombinacije fotovzbujenih elektronov in pozitivno nabitih vrzeli, kar poveča redukcijsko in oksidacijsko moč fotokatalizatorja. Višja specifična površina pomaga pri poenostavitvi adsorpcije ciljnih molekul na površino katalizatorja. Više število adsorbiranih molekul pomeni hitrejšo stopnjo reakcije. Višja specifična površina na žalost pomeni tudi nižjo kristaliničnost in obratno.

Po zadnjih raziskavah spadata med najbolj obetavne fotokatalizatorje TiO_2 in ZnO , prav ta dva sem uporabila pri svoji raziskavi. Obe raztopini nanostrukturiranega fotokatalizatorja sta bili pripravljeni po sol-gel metodi. Sol-gel metoda je osnovana na hidroliznih in kondenzacijskih reakcijah. Hidrolizne reakcije vodijo k ustvarjanju izvirnih jeder ali osnovnih enot titanovega dioksida, medtem ko kondenzacijske reakcije vodijo k ustvarjanju mrežnega sistema izvirnih enot [Tasbihi in sod., 2008].

2.2.2 TiO_2 nanodelci

Titanov dioksid je fotokatalizator, ki se približuje vsem lastnostim idealnega fotokatalizatorja, z izjemo dejstva, da ne absorbira vidne svetlobe. Titanov dioksid ima namreč široki prepovedani pas (3,0 – 3,2 eV), zato absorbira le UV svetobo, ki sestavlja le 5% sončnega spektra [Linsebigner in sod., 1995].

Zaradi svojih optičnih lastnosti (lomni količnik $n=2,4$, večji lomni količnik ima le diamant) se uporablja kot bel pigment v raznih barvah, izdelkih iz plastike, papirju, kozmetičnih izdelkih, zobnih pastah,... TiO_2 ima tudi visoko dielektrično konstanto in prepustnost vidnega dela sončnega spektra, zato je uporaben na področju dielektričnih materialov ter za antireflektivne premaze in optične prevleke, plinske senzorje, ipd. Njegove absorpcijske lastnosti omogočijo tudi uporabo TiO_2 kot fotokatalizatorja in hkrati svetlobna blokada UV žarkom, saj v tem spektralnem območju tudi najbolj absorbira [Thompson, 1995].

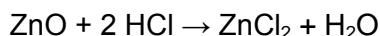
Titanov dioksid je lahko v treh različnih oblikah: anataz, rutil in brookit. Oblika, ki jo uporabljamo pri fotokatalizi je anataz, ki je najbolj fotoaktivien in najenostavnejši pri uporabi od treh [Mills in Lee, 2002]. Anataz je tudi najbolj stabilna faza za delce velikosti pod 11 nm [Fujishima in sod., 2008].

V svoji raziskavi sem uporabila kot vir fotoaktivnega TiO_2 katalizatorja TiO_2 nanodelce iz sola, ki ga je razvila na UNG Minoo Tasbihi s sodelavci z uporabo titanovega tetraklorida (TiCl_4) kot prekurzorja. Sinteza sola je potekala po sol-gel metodi pri nizki temperaturi. Perklorna klislina (HClO_4) je bila uporabljena kot peptizacijski mediator [Tasbihi in sod., 2008].

2.2.3 ZnO nanodelci

Cinkov oksid je fotokatalizator, ki v primerjavi s TiO_2 absorbira širši del UV sončnega spektra [Behnajady in sod., 2006]. ZnO ima relativno širok prepovedani pas ~ 3.3 eV pri sobni temperaturi [Özgürn in sod., 2005]. Cinkov oksid je bel prah, ki se ga uporablja kot aditiv v različnih materialih in produktih, kot npr. plastiki, keramiki, steklu, gumi, mazilih, barvah, cementu, lepilih, tesnilnih masah, pigmentih, živilih, baterijah, zaviralcih gorenja, povojuh za prvo pomoč, itd. ZnO je prisoten v zemeljski skorji kot mineral svalerit (ali cinkova svetlica), največji delež komercialnega ZnO je pripravljenega sintetično.

Cinkov oksid je skoraj netopen v vodi in alkoholu, vendar je topen v večini kislin, kot lahko vidimo v enačbi z uporabo HCl:



V svoji raziskavi sem uporabila kot vir fotoaktivnega ZnO katalizatorja ZnO nanodelce iz sola, ki sta ga razvila Spanhel in Anderson leta 1990 z uporabo cinkovega acetata ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$) kot prekurzorja. Sinteza sola je potekala po sol-gel metodi pri nizki temperaturi na Inštitutu Jožef Stefan.

Sinteza ZnO materiala je sestavljena iz treh osnovnih korakov:

- 1) sinteza organokovinskega prekurzorja,
- 2) sinteza skoraj stehiometričnega koloida
- 3) odvzem topila v rotavaporju

Tako pridobljena raztopina je uporabna v nekaj dneh po sintezi [Spanhel in Anderson, 1990].

2.3 Porozni silikatni nosilci

Porozni silikatni nosilci z velikostjo por od nekaj nanometrov do nekaj mikrometrov in s specifično površino nad $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ imajo veliko komercialnih aplikacij. Uporablja se jih kot adsorbente, molekularna sita, trdne katalizatorje z vlogo oblikovne selekcije in kot nosilce katalizatorjev. Pri aplikaciji v heterogeni katalizi se uporablja silikatne nosilce zaradi hidrofobnih lastnosti površine. Hidrofobnost površine je še posebno pomembna pri oksidacijskih reakcijah. Hidrofobne reaktante, ki morajo biti adsorbirani, se pretvarja v hidrofilne produkte, ki so nato izločeni iz substrata [Tušar in sod., 2011].

Produkt združenja fotokatalitskega polprevodnika in mezoporoznega silikata je torej fotokatalitsko aktivna snov, ki se uporablja v čiščenju odpadne vode.

V svoji diplomski nalogi sem kot nosilca fotokatalizatorjev uporabila dve različni vrsti mezoporoznih silikatov, to sta neurejeni KIL-2 in urejeni SBA-15. Mezoporozni silikati imajo lahko različne vrste por v velikosti od 2 nm do 50 nm.

2.3.1 Urejeni mezoporozni silikat SBA-15

Leta 1997 so na univerzi v Kaliforniji razvili mezoporozni silikat, ki je danes eden najbolj uporabljenih, to je SBA (Santa Barbara Amorphous). Visoko urejeni heksagonalni mezoporozni silikat SBA, in sicer različico SBA-15, smo sintetizirali s pomočjo strukturnega usmerjevalca.

SBA-15 ima velikost por od 5 do 30 nm, prostornino por $9,56 \text{ cm}^3/\text{g}$ ter specifično površino določeno z BET metodo od 690 do $1040 \text{ m}^2/\text{g}$. Debelina silikatne stene je od 3,1 do 6,4 nm. Velikost por in debelina silikatne stene materiala SBA-15 se spreminja v odvisnosti od temperature (35- 140 °C) in trajanja (11- 72 h) reakcije in z dodajanjem organskih sredstev za nabrekjanje. Organski strukturni usmerjevalci se enostavno odstranijo pri gretju materiala na 140°C za 3 ure ali z refluksom v etanolu. Mezoporozne silikatne faze se sintetizira pri sobni temperaturi z uporabo neionskih strukturnih usmerjevalcev. [Zhao in sod., 1998]. Produkt sinteze je pravilno urejen in homogen material z visoko vsebnostjo por.

2.3.2 Neurejeni mezoporozni silikat KIL-2 s poroznostjo med delci

KIL-2 je mezoporozni silikat, ki so ga leta 2010 razvili na Kemijskem Inštitutu [Tušar in sod., 2010]. KIL-2 ima poroznost med delci in pore v velikosti od 5 do 60 nm. Površina materiala je 448 m^2 , v njem pa mezopore nastanejo z agregacijo silikatnih nanodelcev, ki ustvarijo mrežo praznin med delci. Velikost delcev in por je odvisna od temperature staranja (v prvem delu) ter od solvothermalne sinteze v etanolu (v drugem delu).

Prvi del sinteze KIL-2 sloni na uporabi nevtralnih strukturnih usmerjevalcev (kot npr. trietanolamin), ki usmerijo polikondenzacijo anorganskih delcev. Po polikondenzaciji silikatnih delcev, je gel staran pri relativno nizki temperaturi (50 °C). V drugem delu sinteze poteka solvothermalna sinteza gela v etanolu. Ta korak je posebno pomemben, kajti določa velikost por. S kalcinacijo produkta pri 500 °C za 10 ur odstranimo trietanolamin in hkrati potrdimo termično stabilnost produkta [Tušar in sod., 2010].

2.4 Kompoziti katalizatorja in silikatnega nosilca

Pripravo sol suspenzij kompozitov $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ in SiO_2/ZnO lahko pripravimo z uporabo prahov silikatnih nosilcev ter vodne raztopine fotokatalizatorjev [M. Tasbihi in sod., 2009; Spanhel in Anderson, 1990]. Silikate v prahovih vakuumiramo in dehidriramo s pomočjo Schlenkove linije, kar omogoča odpravo vseh absorbiranih plinov v mezoporoznem vzorcu. Schlenkova linija je razširjena kemiska naprava, ki jo je razvil Wilhelm Schlenk. Sestavljena je iz dvojne cevi z večjim številom odprtin [Davis in

Curran, 2007]. Ena cev je povezana z virom očiščenega inertnega plina, druga pa je povezana z vakuumsko črpalko.

Schlenkova linija je uporabna pri varni in učinkoviti manipulaciji materialov, ki so občutljivi na zrak. Visoki vakuum je potreben za odpravo še tako majhnih sledi topil iz vzorcev [McIlwrick in sod. 1973].

2.5. Karakterizacija produktov

2.5.1 Rentgenska praškovna difrakcija

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD- X-ray Diffraction) 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 stisnjениh kosov ali med seboj zraščenih kristalov. Metoda temelji na periodični urejenosti kristalov ter sipanju in interferenci rentgenskih žarkov na taki periodični strukturi.

Ko rentgenski žarki, ki jih uporabljamo v kristalografskih preiskavah, zadenejo snov, na različne načine interagirajo z elektroni v analiziranem vzorcu. Interakcija, ki jo izkoriščamo za difrakcijo, je koherentno elastično sipanje (po taki interakciji foton odleti v poljubno smer, valovna dolžina pa se mu ne spremeni). Videti je, kot da bi vsak elektron predstavljal točkast izvor rentgenskih žarkov, ki se z njega širijo na vse smeri. Uklonsko sliko kristala, ki ga postavimo v rentgenski žarek, predstavljajo samo zelo ozko usmerjeni žarki v smereh, kjer je natanko izpolnjen pogoj za konstruktivno interferenco. To se zgodi zaradi interferenc med sipanimi žarki. Sekundarni žarek nastane takrat, ko je izpolnjen pogoj za konstruktivno interferenco na dveh sosednjih ravninah iz družine. Uklonski kot, ki ga označujemo z 2θ , je kot med smerjo primarnega (vpadnega) žarka in smerjo danega sekundarnega žarka (uklona). Uklonski kot določene družine kristalnih ravnin je značilnost kristalne strukture. Difraktogram nam poda iz difraktometra dobljene vrhove različnih intenzitet na različnih uklonskih kotih. Tudi oblika in širina vrhov predstavlja določeno informacijo.

Z vrednotenjem praškovnih posnetkov, ki smo jih pridobili na rentgenskem praškovnem difraktogramu, lahko dobimo informacije o identifikaciji in urejenosti faz v sintetiziranem produktu ter o uspešnosti procesa kalcinacije. Analizo opravimo tudi za potrditev prisotnosti mikroporozne in mezoporozne faze ter za izključitev prisotnosti nezaželenih kristaliničnih faz [Meden, 2003].

2.5.2 Vrstična elektronska mikroskopija

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM- Scanning Electron Microscopy) nam poda informacije o obliki vzorca na mikroskopskem nivoju. Interakcija elektronov z atomi na površini vzorca razkrije informacije o morfologiji vzorca (oblika, velikost in porazdelitev zrn na površini vzorca do velikosti spodnje velikostne meje detekcije), elementni sestavi vzorca in deležu posameznega elementa v vzorcu ter nekatere kristalografske informacije.

Pri vrstični elektronski mikroskopiji kot vir valovanja uporabljamo elektrone, ki zaradi kratke valovne dolžine teoretično omogočajo do 100.000-krat boljšo ločljivost od vidne svetlobe. Zaradi njihove majhne mase je pot elektronov v zraku omejena, zato je potrebno v notranjosti elektronskega mikroskopa zagotavljati vakuum [<http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php>].

V zgornjem delu mikroskopa, ki ga imenujemo elektronska puška, se nahajata katoda in anoda. Katoda se v elektronski puški greje na visoko temperaturo, kar povzroči termično emisijo elektronov iz katode. Elektro-magnetne leče povzročijo, da elektromagnetno polje oblikuje emitirane elektrone v ozek elektronski snop, ki ga nato deflektor v vrsticah vodi po površini preparata. [Marinšek, 1999]

Ob stiku snopa elektronov s površino preparata prihaja do vrste reakcij, med drugim tudi do izbijanja sekundarnih elektronov s površine preparata, ki jih zazna detektor. Ojačen signal sekundarnih elektronov potuje v katodno cev, kjer ga z deflektorjem v mikroskopu usklajen sistem vodi na površino ekrana. Slika na ekranu tako nastaja sočasno s pomikanjem snopa elektronov po površini preparata, povečava mikroskopa pa je razmerje med površino ekrana in površino posnetega preparata.

Vrstični elektronski mikroskop (SEM) je namenjen opazovanju površine preparata, zato, z razliko od transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), debelina preparata pri SEM ni pomembna. V primerjavi s TEM so pospeševalne napetosti na katodi elektronske puške SEM manjše in se gibljejo med 2 in 40 keV, kar omogoča ločljivost v rangu enega nanometra. Uporabne povečave SEM se gibljejo med 5 in 500.000-krat. Ker pa je ločljivost v veliki meri odvisna od obstojnosti vzorca med opazovanjem - ta je pri bioloških vzorcih majhna, je praktična ločljivost SEM pri opazovanju bioloških vzorcev nekaj deset nanometrov. Poleg opazovanja površin z detekcijo sekundarnih elektronov pa SEM ob uporabi ustreznih detektorjev omogoča tudi analizo preparatov na podlagi katodoluminiscence in sekundarnih elastično sipanih elektronov, ter kemijsko analizo na podlagi izsevanih rentgenskih žarkov [<http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php>].

2.5.3 Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija ali elementna analiza

Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija (EDS-Energy Dispersive Spectroscopy) , ki ji pravimo tudi elementna analiza, omogoča kvalitativno in kvantitativno elementno analizo trdnih snovi.

Z obsevanjem atomov elementa s pospešenimi elektroni vzbudimo elektrone v notranjih elektronskih orbitalah. Praznina, ki nastane v teh orbitalah, se takoj zapolni s prehodom elektronov iz energijsko višjih nivojev. Posledica teh prehodov je emisija rentgenske svetlobe, ki je karakteristična za posamezen element. Energija rentgenske svetlobe ustreza energetskim razlikam posameznih elektronskih stanj. Detektor, katerega glavni del je polprevodniški kristal iz silicija, dopiran z majhnimi količinami litija in bora, preseže emitirani rentgenski žarek. Ko rentgenski žarek pade na ploskev kristala, se ustvari majhen pulz toka velikostnega reda 1-1,2 nm. Signali se ojačijo in pretvorijo v obliko rentgenskega (EDS) spektra na zaslonu. [Marinšek, 1999].

Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija (EDX ali EDS) omogoča kvalitativno in semikvantitativno elementno analizo trdnih snovi. Analiziramo lahko vse elemente z atomskim številom višjim od 11 (natrij). Občutljivost za detekcijo elementov je okrog 0,2 masna %. Možna je preiskava kovinskih, keramičnih ali steklenih vzorcev, geološkega materiala, prahov, plasti, itd. [<http://www.ijs.si/ijs/dept/f4/>].

2.5.4 Dušikove sorpcijske izoterme

Dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme omogočajo določitev teksturnih lastnosti materialov (obliko in velikost por, porazdelitev velikosti por, volumen por, specifično površino materiala...). Spremljanje prostornine adsorbiranega dušika s spremnjanjem relativnega tlaka (p/p_0) pri konstantni temperaturi vrelišča dušika (-196 °C) nam da fizisorpcijsko izotermu. Fizisorpcijske izoterme delimo po IUPAC nomenklaturi glede na obliko, ki je odvisna od narave por v materialu, v šest skupin. Fizisorpcijske izoterme mikroporaznih materialov imajo obliko tipa I ali tipa II, medtem ko so izoterme mezoporoznih materialov oblike tipa IV, V in IVc.

Pri višjih relativnih tlakih pride do večplastne adsorpcije dušika na površini materiala. Pri zniževanju relativnega tlaka pa pride do kapilarne kondenzacije molekul dušika v porah, ki se v krivulji izoterme izraža kot prevoj. Proses kapilarne kondenzacije je odvisen od velikosti por in se pojavi pri nižjih relativnih tlakih, čim manjše so pore v materialu. Kapilarna kondenzacija in kapilarno izparevanje sta obratna fizikalna procesa, ki pa običajno ne potekata pri istih relativnih tlakih, kar je vzrok za pojav histerezne zanke v adsorpcijski-desorpcijski krivulji. Oblika histerezne zanke nam da informacijo o oblikah por [Sing in sod., 1984].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Sinteza fotokatalizatorjev

3.1.1 Sinteza raztopine TiO_2 nanodelcev

Kot vir TiO_2 nanodelcev sem uporabila koloidno raztopino, ki smo jo pri skupinskem projektu pripravili na Univerzi v Novi Gorici po postopku, opisanem v članku M. Tasbihi s sod. iz leta 2009 [Tasbihi in sod., 2009; Soklič in sod., 2011].

Raztopino TiO_2 nanodelcev smo sintetizirali z uporabo titanovega tetraklorida (TiCl_4), kot prekurzorja po sol-gel metodi pri nizko temperaturnih sinteznih pogojih. Titanov tetraklorid (99.90% TiCl_4 , Acros) je bil prekurzor, ki smo ga uporabili. 10 procentno raztopino amonijaka (25% čisti p.a. Poch) smo počasi dolili k TiCl_4 , dokler ni pH vrednost dosegla vrednost 7. Reakcija je visoko eksotermska in proizvaja veliko dima. Produkt reakcije je bela oborina, ki smo jo naknadno sprali, z dvojno deionizirano vodo, dokler niso bili vsi kloridi odstranjeni (opravljen AgNO_3 test). V suspenzijo smo dodali perlorno kislino v razmerju $[\text{Ti}]:[\text{H}]=2,5$ za dispergiranje amorfne titanovega hidroksida v vodni raztopini. Pridobljeno raztopino smo refluktirali pri $70\text{ }^\circ\text{C}$ za 24 ur pod močnim mešanjem.

3.1.2 Sinteza raztopine ZnO nanodelcev

Sintezo raztopine ZnO nanodelcev po Spanhel-u je opravila Mateja Podlogar na Inštitutu Jožef Stefan, in sicer po naslednjem postopku:

Pripravimo 0.1 M raztopino $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v 500 ml 100 procentnega etanola. Raztopino segrevamo v destilacijski bučki 3 h na $80\text{ }^\circ\text{C}$, da izhlapi 300 ml kondenzata.

Preostanek raztopine v bučki ohladimo in ponovno razredčimo s 100 procentnim etanolom na 500 ml. Dodamo 1.676 g LiOH in postavimo v ultrazvočno kopel, da se LiOH raztopi. Končna raztopina/suspenzija je bistra, ZnO delci so dispergirani. Nato se delci ZnO začno aglomerirati in suspenzija po nekaj dneh postane motna.

Tako pridobljena raztopina je uporabna v nekaj dneh od sinteze [Spanhel in Anderson, 1990].

Tabela 1: Molska razmerja reaktantov za pripravo fotokatalitskih nanodelcev, pogoji sinteze in opis produktov

Oznaka	ZnO	TiO ₂
1M raztopina Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O v EtOH	500 ml	/
EtOH	500 ml	/
LiOH	1.676 g	/
TiCl ₄	/	Po potrebi
10% NH ₃	/	Dodamo k TiCl ₄ , dokler pH ne doseže vrednosti 7
HNO ₃	/	0,4 x količina TiCl ₄
T [°C]	80 °C	70°C
t [dni]	2	2
Produkta	Brezbarvna raztopina- v nekaj dneh postane motna-neobstojna	Prosojna, zelo obstojna raztopina
Velikost delcev [nm]	3-6	32

3.2 Sinteza poroznih silikatnih nosilcev SiO₂

3.2.1 Sinteza SBA-15

K 130 mililitrom vode sem dodala 20 ml HCl in strukturni usmerjevalec Pluronik123. Zmes se je mešala čez noč na oljni kopeli pri temperaturi 45 °C. Zjutraj sem dodala 8,5 ml TEOS-a (tetraetil ortosilikat je izvor silicija) in pustila mešati 8 h na 45 °C. Staranje gela je trajalo 16 h na 45 °C brez mešanja. Po staranju sem gel avtoklavirala za 1 dan na 100 °C, pH v tej stopnji je bil 0,5. Po avtoklaviranju sem produkt spirala z vodo (nučirala) in nato sušila na sobni temperaturi (lahko tudi v sušilniku na 60 °C)

Kalciniranje v pretoku zraka je potekalo pri 550 °C (6 h segrevanja, 6 h žarimo, 6 h ohlajamo).

3.2.2 Sinteza KIL-2

Pripravila sem KIL-2 po postopku

24,75 gramom tetraetil ortosilikata (TEOS) sem dodala 9,05 g trietylamina (TEA), nato sem po desetih minutah mešanja dodala 15,85 g H₂O. Po polurnem mešanju sem

dodala še 8,66 g tetraetilamonijevega hidroksida TEAOH (20%) in pustila mešati do nastanka gela.

Tabela 2: Molska razmerja reaktantov za pripravo silikatnih mezoporoznih nosilcev, pogoji sinteze in opis produktov

Oznaka	KIL-2	SBA-15
TEOS	1	1
TEA	0,5	/
TEAOH	0,1	/
P123	/	0,02
HCl	/	5,85
H ₂ O	11	190
Max T [°C]	500	550
t [dni]	5	4
Barva produkta	bela	bela
Strukturni tip	Poroznost med delci-neurejen material	Urejen porozen material

3.3 Sinteza kompozitov ZnO/SiO₂ in TiO₂/SiO₂

ZnO-raztopino različnih koncentracij in TiO₂-raztopino v razmerju Ti:Si=1:1 sem nanašala na dva različna porozna materiala s silikatno osnovo: SBA-15 in KIL-2.

Za vakuumiranje praškastih mezoporoznih silikatov sem uporabila Schlenkovo linijo v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Na Sliki 1 je vidna bučka, v kateri sem vakuumirala vzorce, posoda z dušikom in cev, ki pelje v črpalko.

Nalila sem tekoči dušik v Dewardovo posodo in stehtala 0,5 g vzorca nosilca (KIL-2, SBA-15). Nosilec sem dodala v oljno kopel (v bučki) na 120°C z mešanjem ter prižgala vakuumsko črpalko zato, da se vzorec prepihuje z dušikom. Vzorce sem vakuumirala dve uri na 120°C.



Slika 1: Schlenkova linija v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

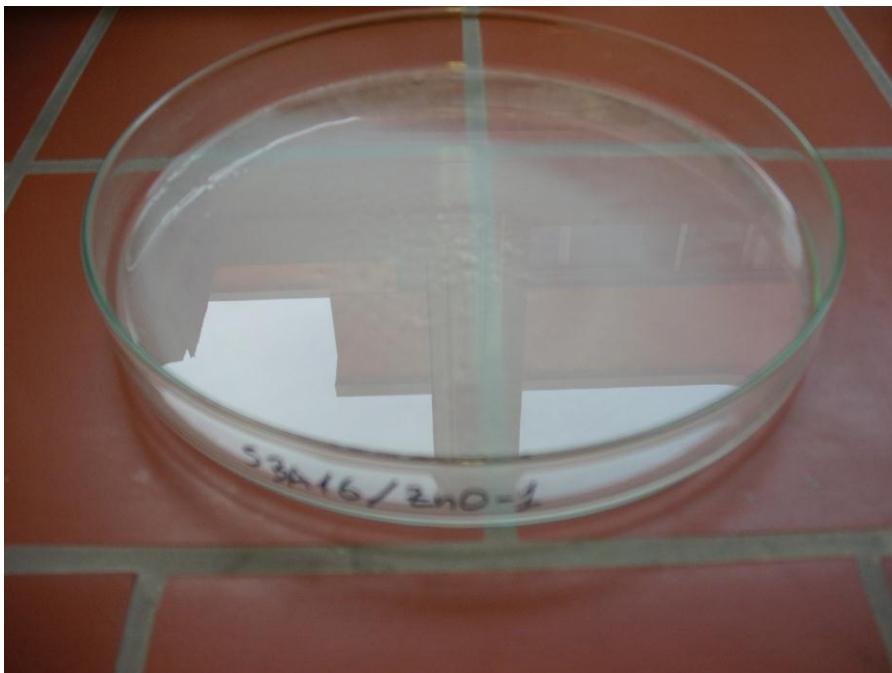
Prahom silikatnih nosilcev sem dodala določeno količino ZnO in TiO₂ raztopin, da sem dobila zaželena razmerja med atomi nosilca in fotokatalizatorja:

Zn:Si = 1:1; k 0,5 g nosilca sem dodala 60 ml ZnO raztopine

Zn:Si = 0,5:1; k 0,5 g nosilca sem dodala 30 ml ZnO raztopine

Zn:Si = 0,25:1; k 0,5 g nosilca sem dodala 15 ml ZnO raztopine

Ti:Si= 1:1; k 0,5 g nosilca sem dodala 26,582 g TiO₂ raztopine



Slika 2: Vzorec SBA-15 z immobiliziranim ZnO v molskem razmerju Zn:Si=1 pred sušenjem

Zmes sem 10 min mešala na sobni temperaturi, nato sem jo sušila 24 ur na sobni temperaturi. Končni produkt je kompozit (prah) bele barve.

3.4 Karakterizacija sintetiziranih produktov

3.4.1 Rentgenska praškovna difrakcija

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 CuKa 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 odprttem Xcelerator detektorju.

3.4.2 Vrstična elektronska mikroskopija

Morfologijo, velikost delcev ter fazno čistost sem opazovala na vrstičnem elektronskem mikroskopu Zeiss Supra TM #VP pri napetosti 1 kV in uporabo Everhart-Thorneycjevega detektorja, na Kemijskem inštitutu.

3.4.3 Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija- elementna analiza

Elementna analiza vseh vzorcev je bila opravljena z energijsko disperzivno rentgensko analizo na vrstičnem elektronskem mikroskopu Zeiss Supra TM 3VP s pripadajočim mikroanalizatorjem rentgenskih žarkov INCA Energy123 na Kemijskem inštitutu pri napetosti 20 kV in z uporabo Everhart-Thorneycjevega detektorja.

3.4.4 N₂ sorpcijska analiza

Poroznost in specifična površina sta bili določeni z analizo dušikovih sorpcijskih izoterm, merjenih na Micromeritics Tristar 3000 aparatu v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu. Te izoterme so bile merjene pri 77 K. Vzorci so bili najprej degazirani pri 473 K 2 h v aparaturi. BET specifično površino [Brunauer in sod., 1938] smo izračunali iz adsorpcijskih podatkov v območju relativnega tlaka od 0.05 do 0.2. Celotni volumen por smo ocenili na osnovi količine adsorbiranega dušika pri relativnem tlaku 0.96 [Sing in sod., 1985]. Volumen mezopor in eksterno površino smo določili s pomočjo α_s -plot metode [Sing in sod., 1985; Sayari in sod., 1997] iz adsorpcijskih podatkov v območju standardne reducirane adsorpcije od 1.9 do 2.4. Isto metodo smo uporabili za prikaz prisotnosti mikropor v materialih. Volumen mikropor V_{mi} smo določili iz α_s območja od 0.75 do 1.00 [Krule in sod., 2000]. Pri α_s -plot izračunih smo uporabili makroporozni silikatni material LiChrospher Si-1000 (SBET = 22.1 m²g⁻¹) kot referenčni adsorbent [Tan in sod., 2005]. Porazdelitev velikosti por (PSDs) smo izračunali iz dušikovih adsorpcijskih podatkov z uporabo Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) algoritma [Barret in sod., 1951]. Maksimum na krivulji PSD se uporablja za določevanje premera mezopor.

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Sinteza

Imobilizacija nanostrukturiranih fotokatalizatorjev na mezoporozna silikatna ogrodja je potekala v dveh stopnjah. V prvi stopnji sem sintetizirala silikatne nanoporozne nosilce in sol iz titanovega dioksida. V drugi stopnji sem z uporabo Schlenkove linije nanesla nanodelce cinkovega oksida in titanovega dioksida, ki so bili v raztopini, na praškovne silikatne nosilce. Po vakuumiranju nanostrukturiranih silikatnih praškastih vzorcev s Schlenkovo linijo sem vzorcem dodala raztopine nanodelcev fotokatalizatorjev v različnih razmerjih in premešala. Tako pridobljene produkte sem sušila en dan.

4.1.1 Sinteza produktov z ZnO fotokatalizatorjem

Pri sintezi produktov z ZnO fotokatalizatorjem sem nanesla na dva različna silikatna nosilca različne koncentracije ZnO raztopine. Praškovna silikatna nosilca sem vakuumirala nekaj ur in jima nato dodala raztopino ZnO. Zmes vakuumiranega silikatnega nosilca in fotokatalizatorja sem mešala deset minut in nato pustila en dan na sobni temperaturi, da se posuši.

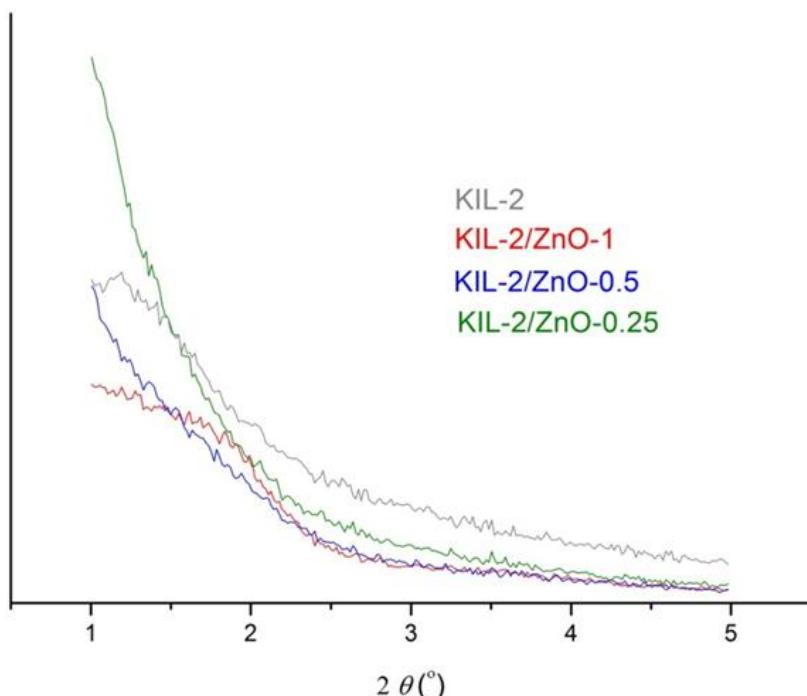
4.1.2 Sinteza produktov s TiO₂ fotokatalizatorjem

Pri sintezi produktov s TiO₂ fotokatalizatorjem sem nanesla na dva različna silikatna nosilca TiO₂ raztopino tako, da sem dobila razmerje med silicijevimi in titanovimi atomi 1:1. Praškovna silikatna nosilca sem vakuumirala nekaj ur in jima nato dodala raztopino TiO₂. Zmes vakuumiranega silikatnega nosilca in fotokatalizatorja sem mešala deset minut in nato pustila en dan na sobni temperaturi, da se posuši.

4.2 Analiza XRD posnetkov

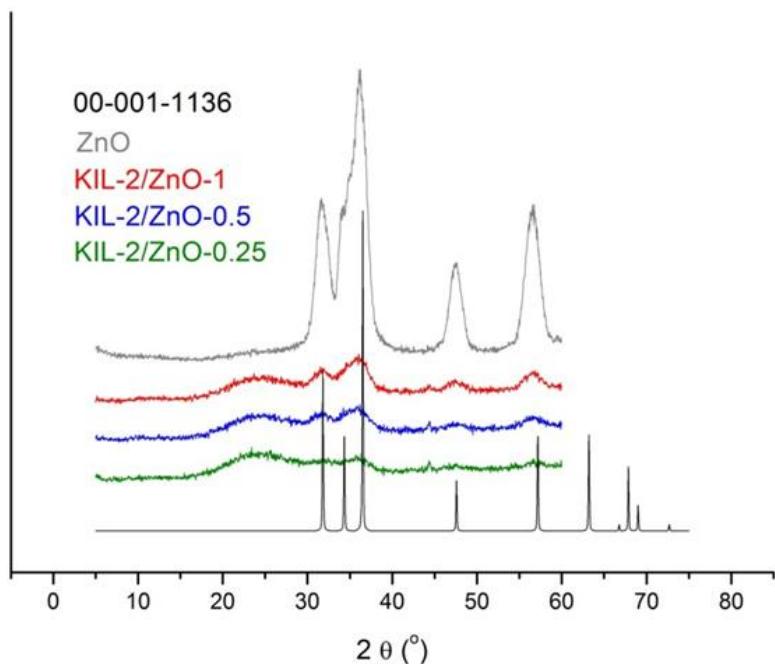
Z rentgensko praškovno difrakcijo smo preverili strukturo produktov. S primerjavo položajev uklonov na rentgenskih praškovnih posnetkih z referenčnima posnetkoma (Sliki 3 in 4) smo potrdili strukturno primernost kompozitov za uporabo v katalitskih reakcijah.

4.2.1 Analiza XRD posnetkov za kompozite KIL-2/ZnO



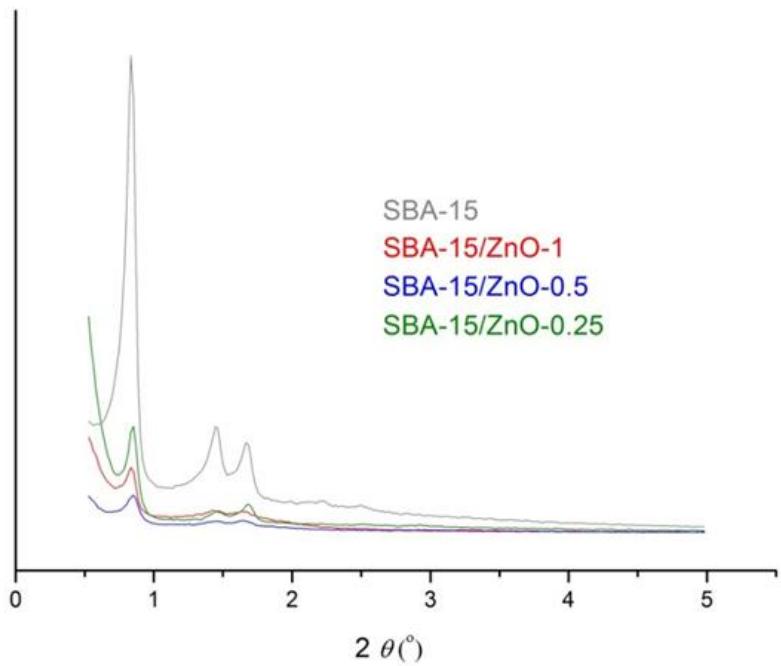
Slika 3: Rentgenski praškovni posnetki KIL-2/ZnO kompozitov pri nizkih kotih.

KIL-2 ni kristaliničen material, ampak amorfen z neurejenimi porami, zato nam rentgenski posnetki pri nizkih kotih (Slika 3) in prav tako pri visokih kotih (Slika 4) ne podajo nobene informacije o njem. Prav zato lahko dobimo iz rentgenskih posnetkov kompozitov v območju visokih kotov strukturne informacije o ZnO nanodelcih (Slika 4). Na sliki 4 vidimo, da položaji uklonov kompozitov ustrezajo položajem uklonov referenčnega vzorca (Slika 4, PDF kartica 00-001-1136) in vzorca ZnO nanodelcev brez silikatnega nosilca.



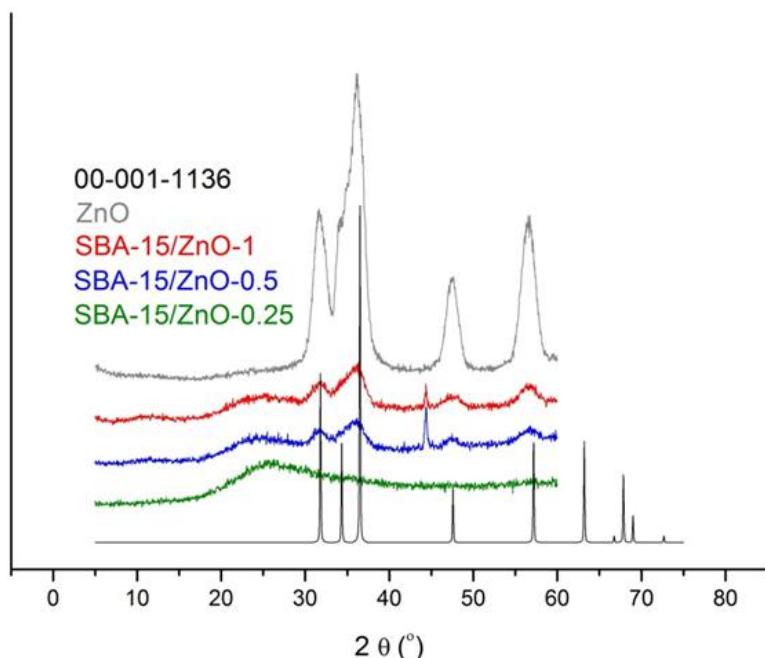
Slika 4: Rentgenski praškovni posnetki KIL-2/ZnO kompozitov, referenčnega vzorca (PDF kartica 00-001-1136) in vzorca ZnO nanodelcev brez silikatnega nosilca.

4.2.2 Analiza XRD posnetkov za kompozite SBA-15/ZnO



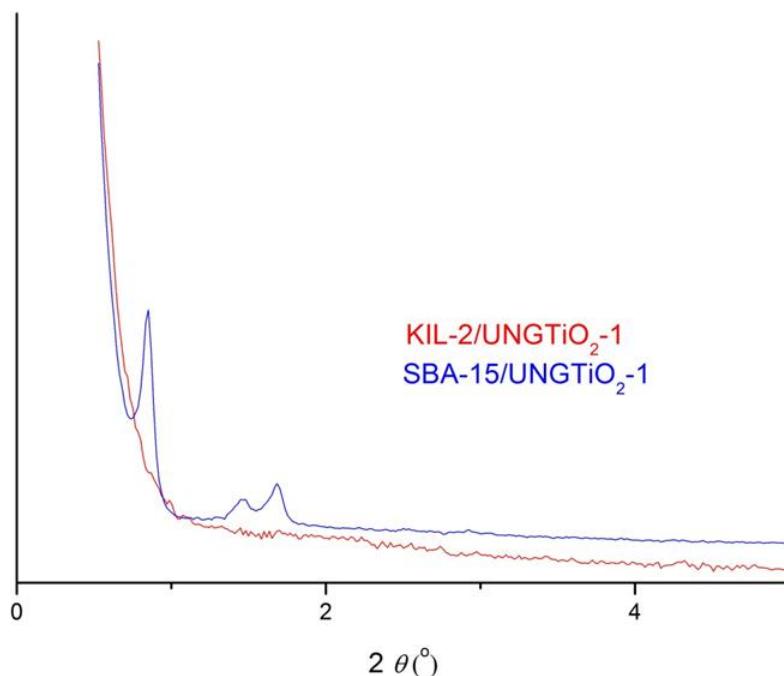
Slika 5: Rentgenski praškovni posnetki SBA-15/ZnO kompozitov pri nizkih kotih.

SBA-15 prav tako ni kristaliničen material, ampak amorfen z urejenimi porami. Kakšna je urejenost por, lahko ugotovimo iz rentgenskih posnetkov pri nizkih kotih (1-5 2theta, Slika 5). Položaji uklonov kompozitov ustrezajo položajem uklonov SBA-15 s heksagonalno urejenostjo por. Intenzitete uklonov se nižajo z naraščajočo koncentracijo ZnO v porah SBA-15. Na Sliki 6 vidimo, da položaji uklonov kompozitov ustrezajo uklonom referenčnega vzorca (PDF kartica 00-001-1136) in ZnO nanodelcem brez silikatnega nosilca.



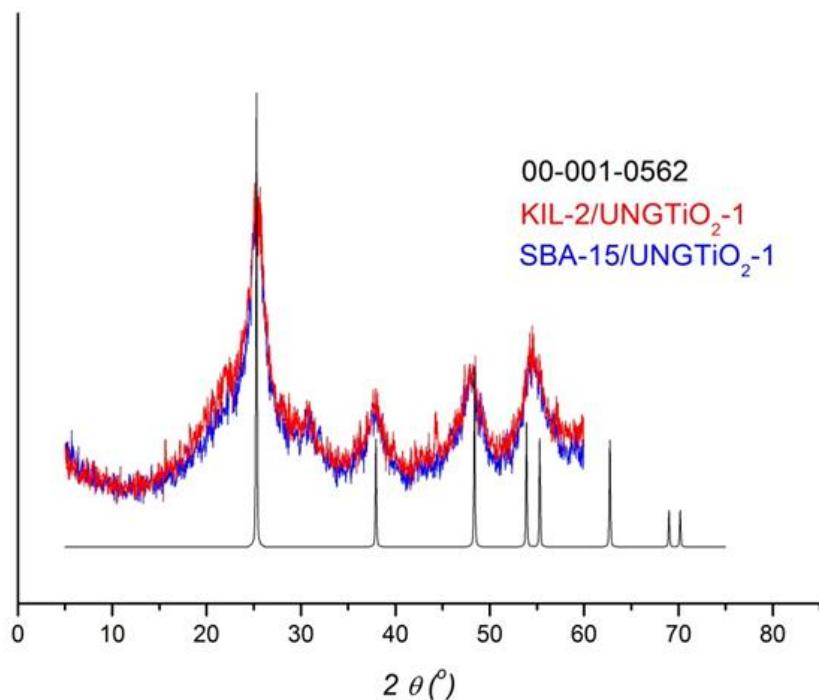
Slika 6: Rentgenski praškovni posnetki KIL-2/ZnO kompozitov, referenčnega vzorca (PDF kartica 00-001-1136) in vzorca ZnO nanodelcev brez silikatnega nosilca.

4.2.3 Analiza XRD posnetkov kompozitov KIL-2/TiO₂ in SBA-15/TiO₂



Slika 7: Rentgenski praškovni posnetki SBA-15/TiO₂ in KIL-2/TiO₂ kompozitov pri nizkih kotih (1-5 2theta).

Rentgenska praškovna posnetka na Sliki 7 nam povesta, da kompozita ohranjata strukturo samih nosilcev KIL-2 in SBA-15. KIL-2 je neurejeni amorfni material, medtem ko je SBA-15 amorfen material s heksagonalno urejenimi porami. TiO₂ pri nizkih kotih nima uklonov.

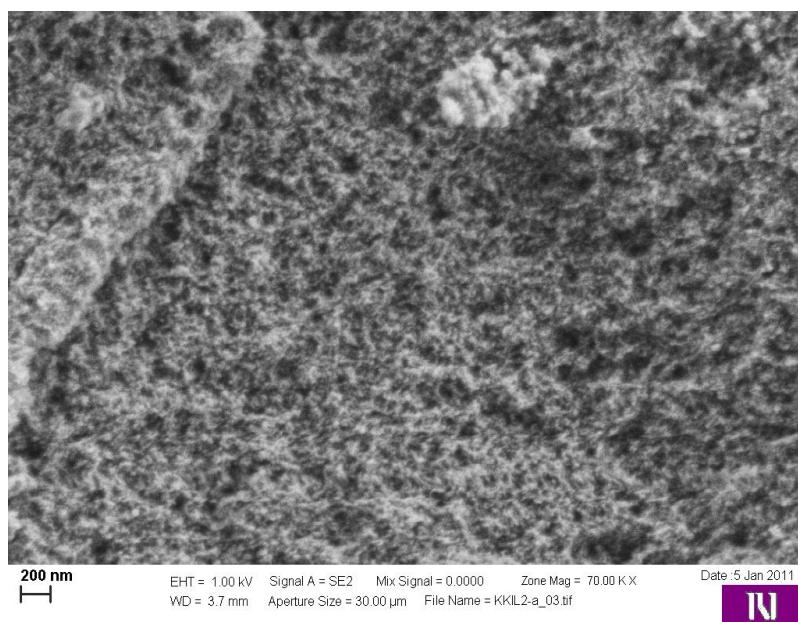


Slika 8: Rentgenski praškovni posnetki SBA-15/ TiO_2 in KIL-2/ TiO_2 kompozitov in referenčne spojine TiO_2 anatasa (PDF kartica 00-001-0562) pri višjih kotih (5-60 2θ).

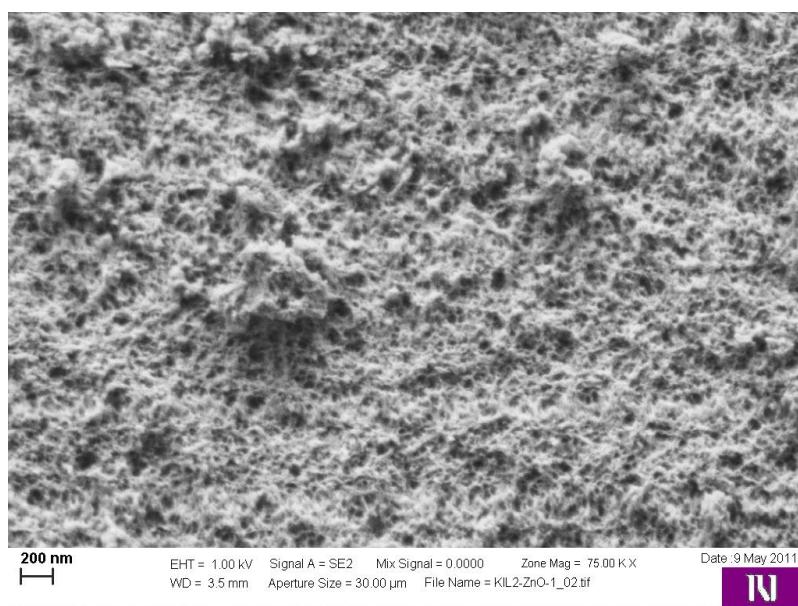
Rentgenski praškovni posnetki na Sliki 8 nam povedo, da imamo v kompozitih SBA-15/ TiO_2 in KIL-2/ TiO_2 prisotne TiO_2 nanodelce v obliki anatasa (referenčni vzorec TiO_2 anatasa PDF kartica 00-001-0562).

4.3 Analiza SEM posnetkov

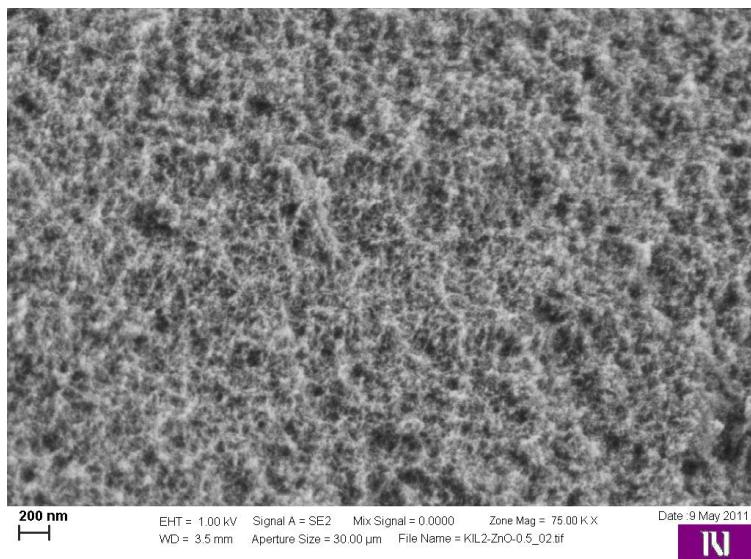
4.3.1 Analiza SEM posnetkov za kompozite KIL-2/ZnO



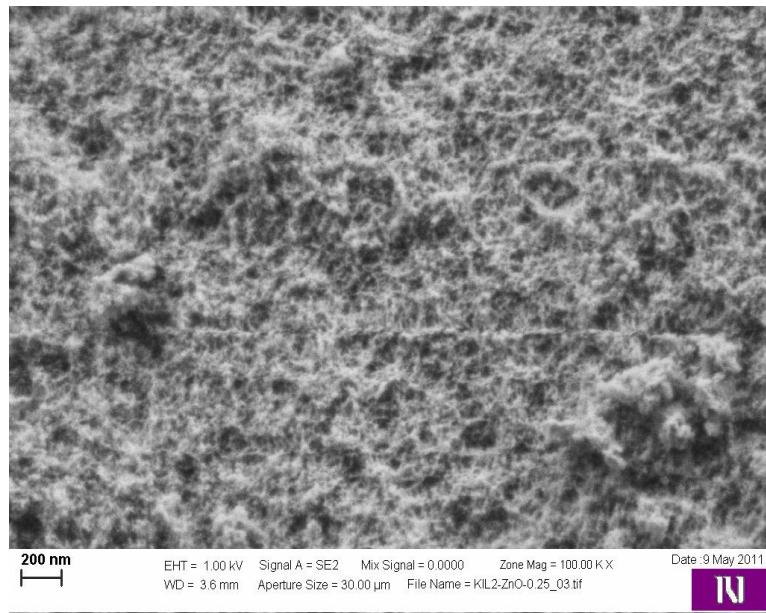
Slika 9: SEM posnetek KIL-2 za referenco



Slika 10: SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanesenim ZnO fotokatalizatorjem z razmerjem Zn:Si=1 (vzorec KIL-2/ZnO-1)



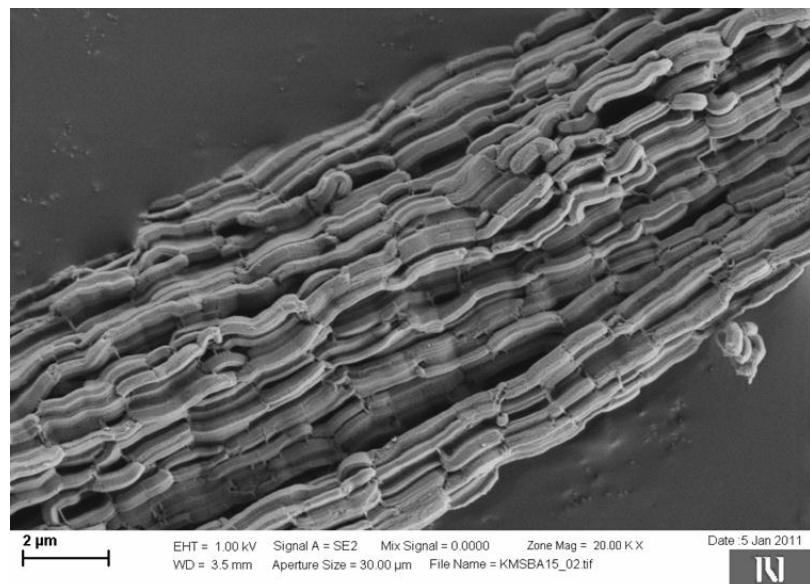
Slika 11: SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanesenim ZnO fotokatalizatorjem z razmerjem Zn:Si=0,5 (vzorec KIL-2/ZnO-0,5)



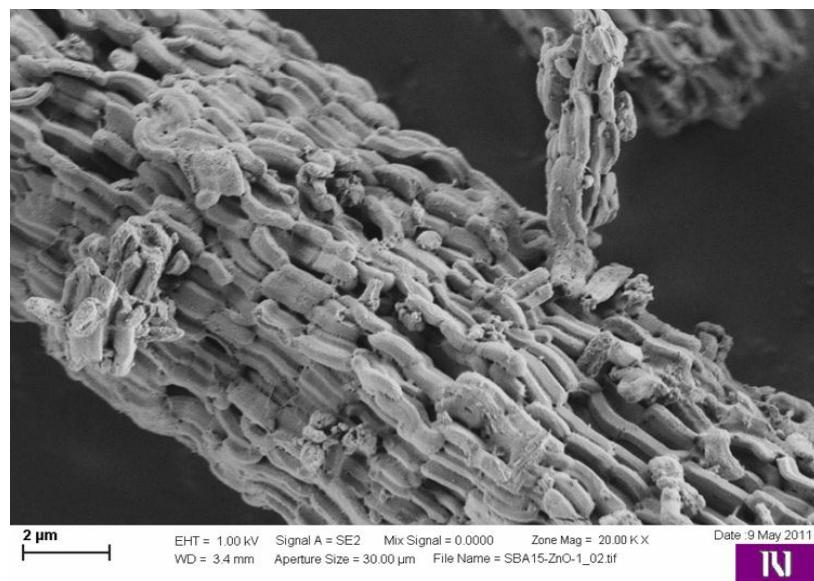
Slika 12: SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanesenim ZnO fotokatalizatojem z razmerjem Zn:Si=0,25 (vzorec KIL-2/ZnO-0,25)

SEM posnetki vzorcev, pri katerih je bil uporabljen kot silikatni nosilec KIL-2 kažejo, da so ti vzorci podobnega strukturnega tipa kot KIL-2. Vsi imajo vidne pore manjše od 100 nm in so sestavljeni iz mreže prepletenih delcev v velikosti pod 100 nm.

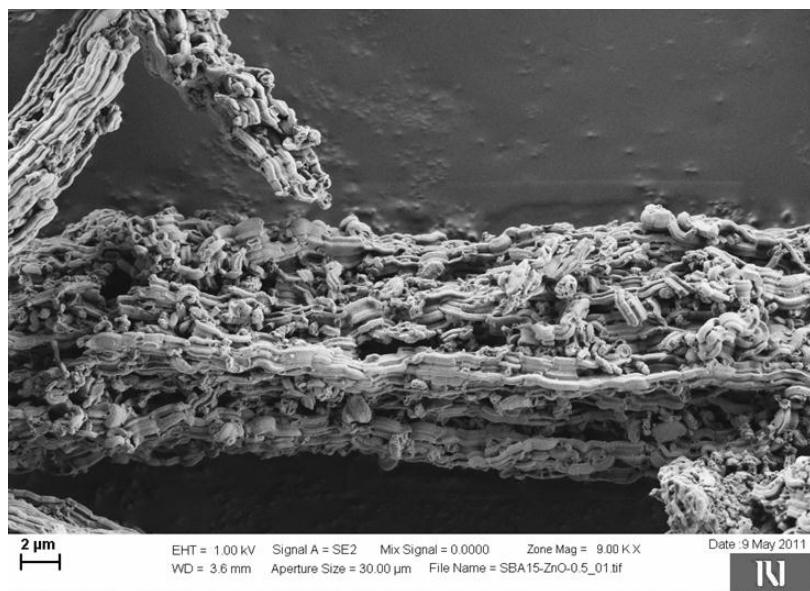
4.3.2 Analiza SEM posnetkov za kompozite SBA-15/ZnO



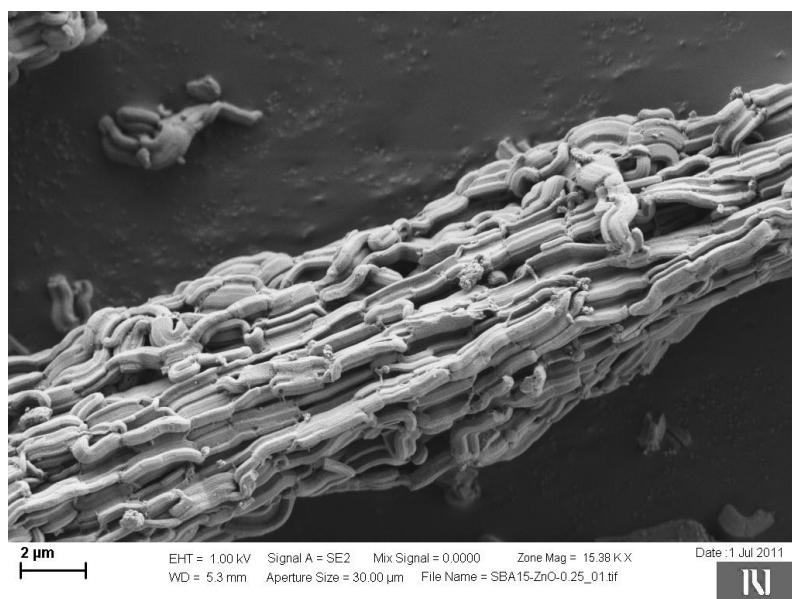
Slika 13: SEM posnetek čistega SBA-15 za referenco



Slika 14 : SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanesenim ZnO fotokatalizatorjem z razmerjem Zn:Si=1 (vzorec SBA-15/ZnO-1)



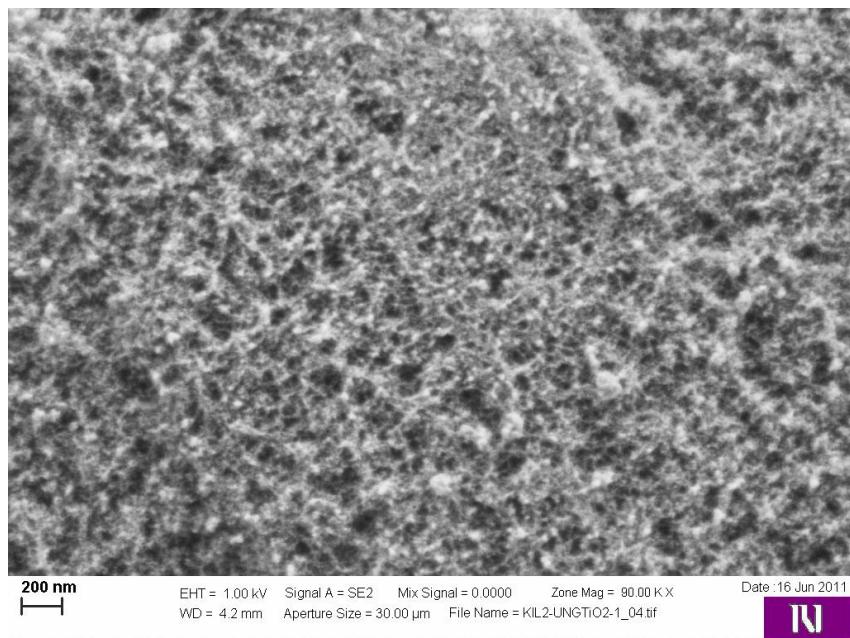
Slika 15: SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanesenim ZnO fotokatalizatorjem z razmerjem Zn:Si=0,5 (vzorec SBA-15/ZnO-0,5)



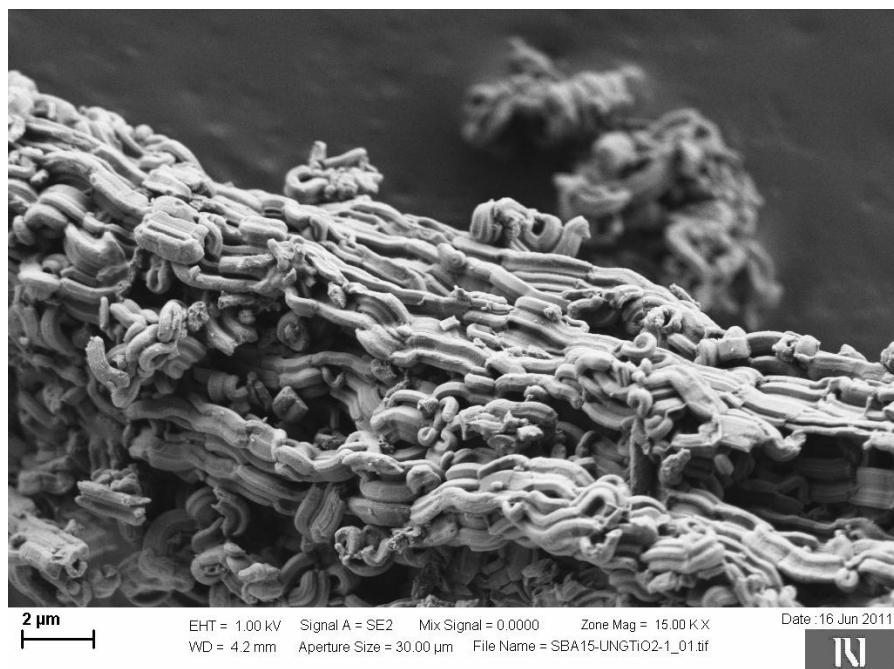
Slika 16: SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanesenim ZnO fotokatalizatorjem z razmerjem Zn:Si=0,25 (vzorec SBA-15/ZnO-0,25)

SEM posnetki vzorcev ZnO nanodelcev na silikatni nosilec SBA-15 kažejo na to, da so produkti sintez ohranili strukturne značilnosti silikatnega nosilca. Produkti sintez imajo značilno podolgovato strukturo SBA-15 vzorca, hkrati pa so opazne obloge nanesenih ZnO nanodelcev v obliki aglomeratov.

4.3.3 Analiza SEM posnetkov za kompozite KIL-2/TiO₂ in SBA-15/TiO₂



Slika 17: SEM posnetek KIL-2 silikatne matrice z nanesenim TiO₂ fotokatalizatorjem z razmerjem Ti:Si=1 (vzorec KIL-2/TiO₂)



Slika 18: SEM posnetek SBA-15 silikatne matrice z nanesenim TiO₂ fotokatalizatorjem z razmerjem Ti:Si=1 (vzorec SBA-15/TiO₂)

SEM posnetka vzorcev TiO_2 nanodelcev nanesenih na silikatna nosilca SBA-15 in KIL-2 (Sliki 17 in 18) kaže na to, da sta produkta sinteza ohranila strukturne značilnosti silikatnega nosilca. Produkt sinteze z SBA-15 ima značilno podolgovato strukturo SBA-15 (Slika 18) in opazne obloge nanesenih TiO_2 nanodelcev v obliki aglomeratov. Pri produktu sinteze s KIL-2 (Slika 17) ne opazimo razlik z referenčnim SEM posnetkom (Slika 9).

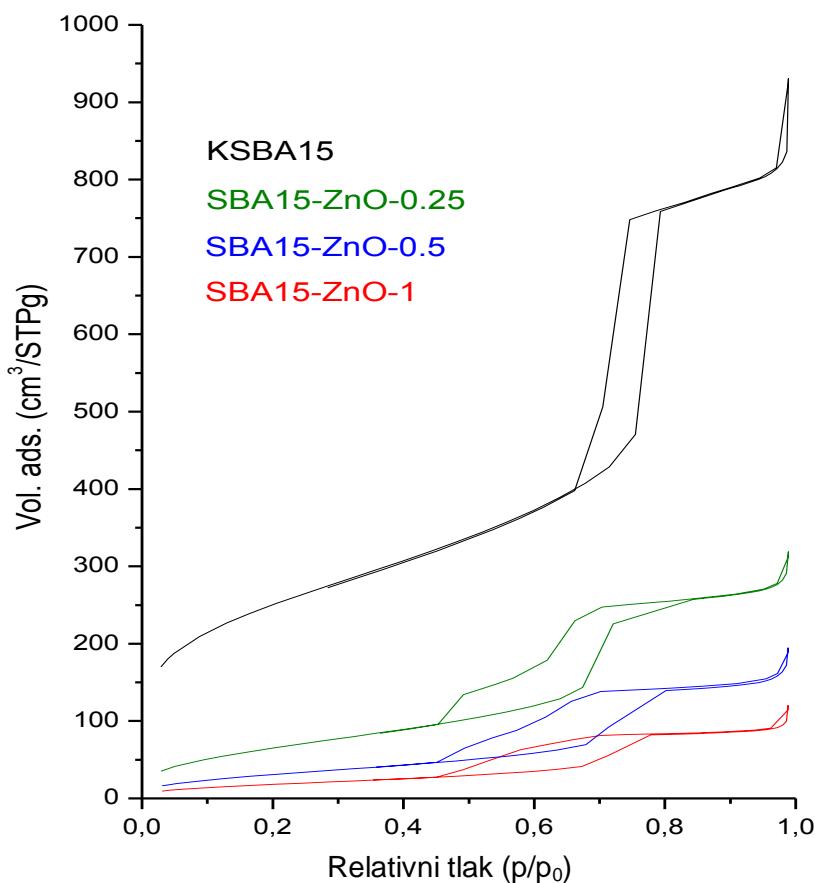
4.4 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm

4.4.1. Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompoizite SBA-15/ZnO

Tabela 3: Strukturni parametri SBA-15 in SBA-15/ZnO materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm

Vzorec	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{me} (cm^3/g)	V_{mi} (cm^3/g)	S_{ex} (m^2/g)	w_{BJH} (nm)
SBA-15 ref	901	1.249	1.048	0.043	105	10.0
SBA- 15/ZnO- 0,25	248	0.421	0.338	-	55	7.3
SBA- 15/ZnO- 0,50	119	0.238	0.170	-	44	7.3
SBA- 15/ZnO-1	71	0.139	0.107	-	20	7.3

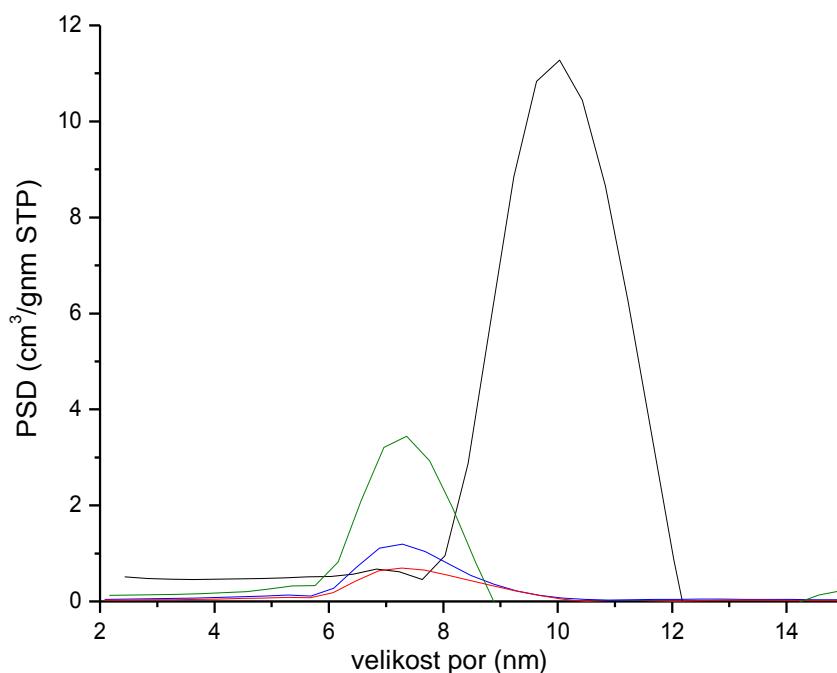
Oznake: S_{BET} , BET specifična površina; V_t , celotni volumen por določen iz adsorpcijskih izoterm pri relativnem tlaku 0.96; V_{me} , volumen mezopor določen z α_s - alfa plot metodo; S_{ex} , eksterna površina določena z α_s metodo; V_{mi} , volumen mikropor določen z α_s metodo; S_{me} , površina mezopor določena z α_s metodo; w_{BJH} , premer mezopor določen z maksimumom na BJH porazdelitvi velikosti por.



Slika 19: Dušikove sorpcijske izoterme za vzorce SBA-15/ZnO in z izotermo čistega SBA-15 za referenco

Dušikove sorpcijske izoterme SBA-15 in SBA-15/ZnO materialov so prikazane na Sliki 19, strukturni parametri določeni na osnovi teh izoterm pa so zbrani v Tabeli 3. SBA-15 silikatni nosilec kaže izoterno, ki je značilna za heksagonalno urejene silikate z oblogami v porah (PHTS-plugged hexagonal templated silicas) [Celer in sod., 2006; Meynen in sod., 2004; Meynen in sod. 2007]. PHTS materiali imajo enako 2D heksagonalno simetrijo kakor SBA-15, vendar nekatere od cilindričnih mezopor vsebujejo notranje obloge (plugs), druge pa so odprte, kakor kažejo dušikove adsorpcijske-desorpcijske izoterme. N₂-sorpcijske izoterme PHTS materialov so po IUPAC-ovi klasifikaciji tipa IV [Sing in sod., 1985], ki kažejo na enostopenjsko kapilarno kondenzacijo (polnjenje mezopor) in dvostopenjsko desorpcoijo. Prvi korak desorpcije je podoben desorpciji pri SBA-15 in je značilen za desorpcoijo dušika iz odprtih por; drugi korak desorpcije pa pripada poram z oblogami nanodelcev v mezoporah (zožene mezopore) [Kruk in sod., 2003; Mazaj in sod., 2009]. Drugi korak na desorpcijski krivulji na Sliki 19 kaže na obstoj mezopor z oblogami.

Prisotnost ZnO v SBA-15 silikatnem nosilcu vodi do opazno spremenjene oblike histerezne zanke, kar je dobro vidno na Sliki 19. Histerezne zanke takih vzorcev se končajo pri nižjem relativnem tlaku v primerjavi z originalno matriko, kar kaže na to, da so pore delno zožene z ZnO nanodelci. Zvišanje količine nanosa ZnO nanodelcev na SBA-15 ne vodi le do znižanja volumna mezopor (od 0.338 do $0.107 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), temveč tudi do širjenja histereznih zank in pojava dvostopenjske desorpcije. To kaže na nastanek PHTS podobnih materialov. Ta dvostopenjska desorpcija je podobna dvostopenjski desorpciji PHTS materialov z mikroporoznimi silikatnimi nanodelci [Celer in sod., 2006; Mazaj in sod. 2009] in s TiO_2 nanodelci v mezoporah SBA-15 [Tasbihi in sod., 2010; Busuioc in sod. 2006]. Lahko rečemo, da so ZnO nanodelci naneseni v kanalih SBA-15 silikatnega nosilca, s tem se zožijo mezopore in zapolnijo mikropore. Zato se desorpcija zaključi pri nižjem relativnem tlaku, pojavi se dvostopenjska desorpcija. Nadaljnje povečanje količine ZnO povzroči še bolj izraženo rast ZnO nanodelcev, ki povzročijo očitno zmanjšanje volumna odprtih por in spremembo drugega koraka desorpcije. Pri zvišanju nanosa ZnO se pričakuje rast delcev na zunanji površini, kar opazimo tudi pri naših vzorcih. Zmanjša se namreč poroznost med delci (določeno z manjšo histerezo pri p/p_0 0.95 - 1.00), ki je posledica rasti ZnO delcev na zunanji površini materiala.



Slika 20: Porazdelitev velikosti por določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorce SBA-15/ZnO in z izoteroč čistega SBA-15 za referenco (črna barva:SBA-15; zelena: SBA-15/ZnO-0,25; modra: SBA-15/ZnO-0,5; rdeča: SBA-15/ZnO-1)

Porazdelitev velikosti por SBA-15 in SBA-15/ZnO materialov je bila določena z uporabo BJH modela, ki se ga veliko uporablja pri takih materialih [Lukens in sod., 1999]. Čeprav model pogosto podcenjuje velikost por [Tanev in sod., 1993], je primeren za

primerjalne namene. Slika 20 prikazuje porazdelitev velikosti por, ki je bila določena iz adsorpcijskih izoterm. Opazimo, da je karakteristični maksimum za odprte mezopore SBA-15 najintenzivnejši in kaže, da je povprečni premer por 10.0 nm. Maksimumi SBA-15/ZnO materialov kažejo na manjše pore (7.3 nm), ki nastanejo zaradi ZnO oblog v vseh vzorcih. Maksimumi so širši in manj intenzivni z višanjem količine ZnO.

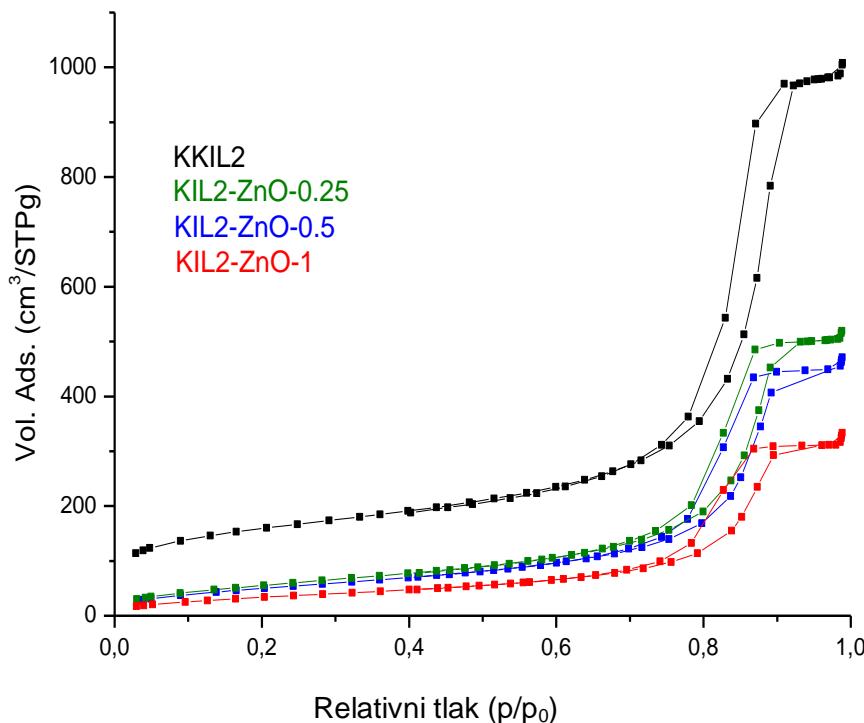
Depozicija ZnO nanodelcev v porah SBA-15 je prikazana z N₂-sorpcijskimi izotermami čistega SBA-15 in SBA-15 po depoziciji z nanodelci. ZnO nanodelci so bili razpršeni znotraj kanalov SBA-15, v katerih so ustvarili oblage. ZnO oblage so povzročile zoženje dela mezopor in zmanjšanje velikosti mezopor.

4.4.2 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompozite KIL-2/ZnO

Tabela 4: Strukturni parametri KIL-2 in KIL-2/ZnO materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm

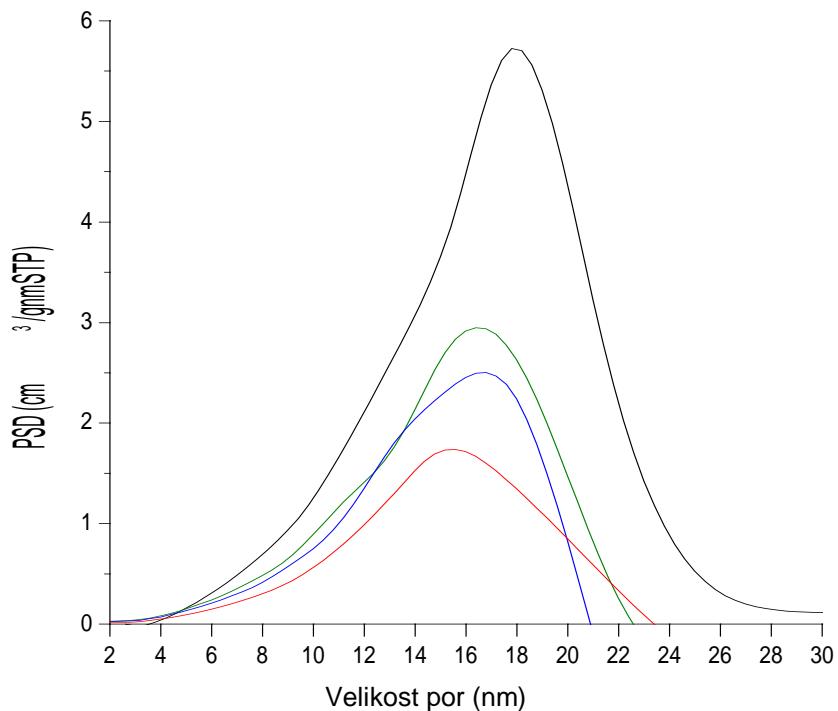
Vzorec	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	S _{ex} (m ² /g)	S _{me} (m ² /g)	w _{BJH} (nm)
KKIL-2	565	1.515	1.474	0.041	55	383	17.9
KIL-2/ZnO-0,25	212	0.776	0.747	-	19	260	16.5
KIL-2/ZnO-0,50-	192	0.685	0,502	-	-	235	16.5
KIL-2/ZnO-1	131	0.481	0.451	-	19	162	15.4

Oznake: S_{BET}, BET specifična površina; V_t, celotni volumen por določen iz adsorpcijskih izoterm pri relativnem tlaku 0.96; V_{me}, volumen mezopor določen z α_s- alfa plot metodo; S_{ex}, eksterna površina določena z α_s metodo; V_{mi}, volumen mikropor določen z α_s metodo; S_{me}, površina mezopor določena z α_s metodo; w_{BJH}, premer mezopor določen z maksimumom na BJH porazdelitvi velikosti por.



Slika 21: Dušikove sorpcijске izoterme za vzorce KIL-2/ZnO in z izoteročistega KIL-2 za referenco

Dušikove adsorpcijske izoterme za KIL-2 in KIL-2/ZnO materiale so prikazane na Sliki 21, medtem ko so strukturni parametri, določeni na podlagi teh izoterem, navedeni v Tabeli 4. Materiali KIL-2 kažejo adsorpcijske izoterme, tipične za KIL-2 silikate [Tušar in sod., 2010]. Krivulji adsorpcijskih in desorpcijskih izoterm sta skoraj navpični in vzporedni, kar kaže na izoterme z enakomernim polnjenjem in praznjenjem por v ozkem območju relativnega tlaka [Hamdy in sod., 2006]. Razvidno je, da prisotnost ZnO na KIL-2 nosilcih (matricah) vodi do spremembe oblike histerezne zanke. Histerezna zanka vseh vzorcev je manj intenzivna in se zaključi pri nižjih p/p_0 vrednostih v primerjavi z izvornim nosilcem, kar kaže na to, da so pore deloma zožene z ZnO nanodelci. Povečanje količine nanesenih ZnO nanodelcev na KIL-2 ne vodi le do zmanjšanja volumena mezopor (od 0.7477 do 0.451 cm^3g^{-1}) in premera por (od 17.9 do 15.4 nm), ampak tudi do razširitve in podaljšanja histerezne zanke, kar kaže na nastanek materiala z ZnO oblogami v porah [Kruk in sod., 2003; Mazaj in sod., 2009; Meynen in sod., 2004; Celer in sod., 2006; Tasbihi in sod., 2010]. Zaradi tega lahko povzamemo, da so ZnO nanodelci naneseni v porah KIL-2 nosilca, s čimer se zmanjša velikost nekaterih mezopor. Povečanje količine ZnO kaže na zmanjšanje volumena odprtih por. Drugi korak desorpcijske krivulje, ki je posledica obstoja oblog v porah, ni viden pri KIL-2 nosilcu, kakor je to značilno za SBA-15 nosilec. Razlog bi lahko bil v tem, da velike količine nanesenega ZnO ne blokirajo por v nosilcu z velikimi premeri por. [Mihai in sod., 2010]



Slika 22: Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorce KIL-2/ZnO in z izoteročistega KIL-2 za referenco (črna: KIL-2; zelena: KIL-2/ZnO-0,25; modra: KIL-2/ZnO-0,5; rdeča KIL-2/ZnO-1)

Porazdelitev velikosti por pri teh mezopoznih materialih je bila določena z uporabo BJH modela [Lukens in sod., 1999]. Slika 22 prikazuje porazdelitev velikosti por, ki je bila določena s pomočjo adsorpcijskih izoterm. Na Sliki 22 vidimo, da je karakteristični maksimum za odprte mezopore KIL-2 najintenzivnejši in širok, kar kaže, da je povprečni premer por 17.9 nm. Maksimum, značilen za manjše pore zaradi ZnO oblog, kaže na nižje velikosti por (15.4 nm) v vseh vzorcih. Z višanjem količine ZnO postanejo maksimumi širši in manj intenzivni.

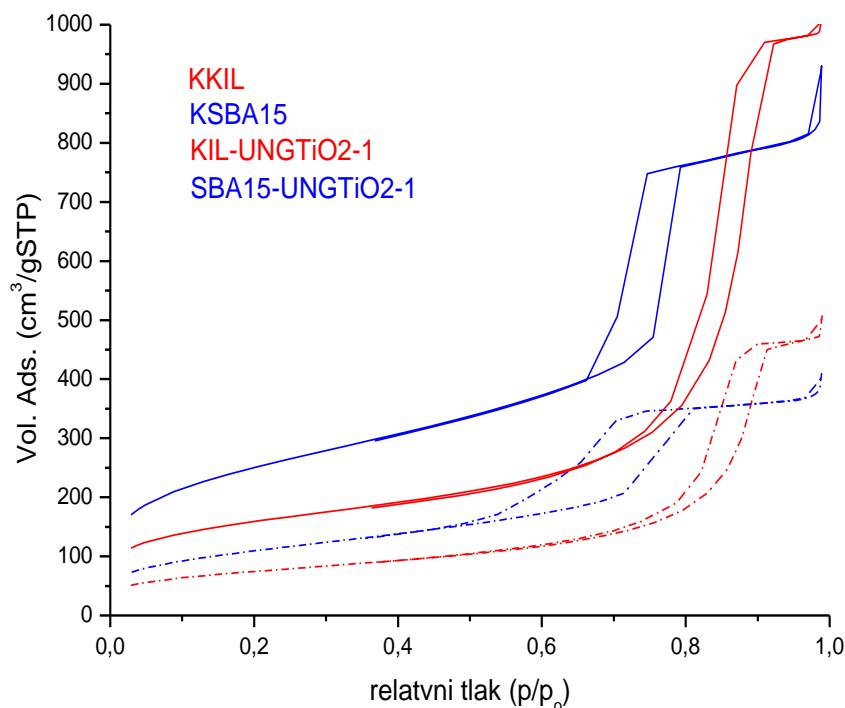
Depozicija ZnO nanodelcev na KIL-2 nosilec je prikazana z N₂-sorpcijskimi izotermami čistega KIL-2 in KIL-2 po depoziciji z nanodelci. ZnO nanodelci so razpršeni znotraj KIL-2 mezopor in tvorijo obloge v porah. ZnO obloge so povzročile zmanjšanje dela mezopor in pomanjšanje velikosti mezopor.

4.4.3 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm za kompozite SBA-15/TiO₂

Tabela 5: Strukturni parametri SBA-15 in SBA-15/TiO₂ materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm

Vzorec	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	S _{ex} (m ² /g)	w _{BJH} (nm)
SBA-15 ref	901	1.249	1.048	0.043	105	6.9, 10.0
SBA-15/TiO ₂	397	0.566	0.488	-	52	9.7

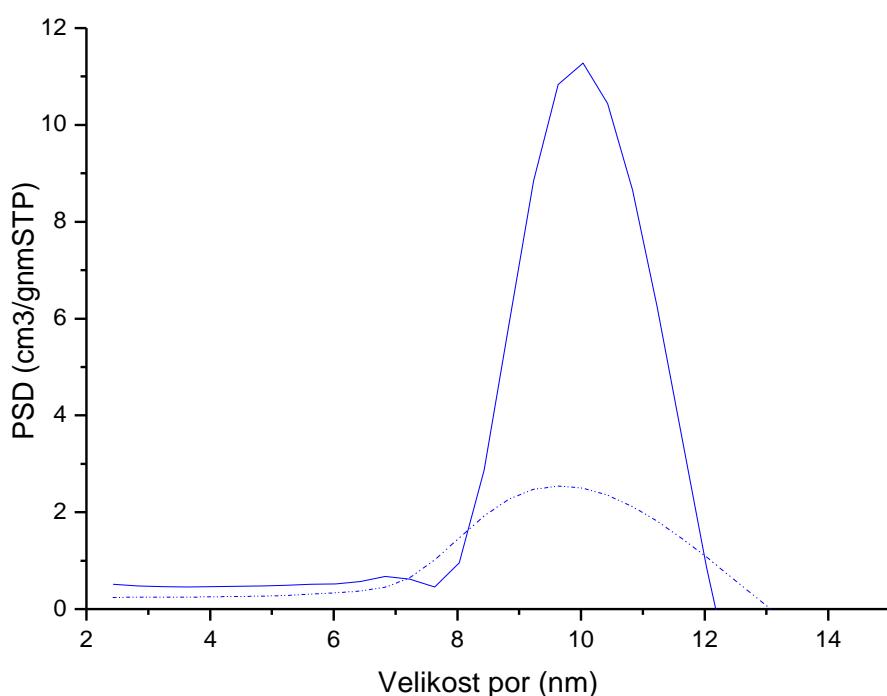
Oznake: S_{BET}, BET specifična površina; V_t, celotni volumen por določen iz adsorpcijskih izoterm pri relativnem tlaku 0.96; V_{me}, volumen mezopor določen z α_s-alfa plot metodo; S_{ex}, eksterna površina določena z α_s metodo; V_{mi}, volumen mikropor določen z α_s metodo; S_{me}, površina mezopor določena z α_s metodo; w_{BJH}, premer mezopor določen z maksimum na BJH porazdelitvi velikosti por.



Slika 23: Dušikovi sorpcijski izotermi za vzorca KIL-2/TiO₂, SBA-15/TiO₂ in izotermi čistega KIL-2 in SBA-15 za referenco (polni krivulji: referenci; črtkani krivulji: vzorci)

Dušikovi sorpcijski izotermi SBA-15 in SBA-15/TiO₂ materialov sta prikazani na Sliki 23, strukturni parametri, določeni na osnovi teh izoterm pa so zbrani v Tabeli 5. SBA-15 nosilec kaže izotermo, ki je značilna za heksagonalno urejene silikate z oblogami v porah (PHTS-plugged hexagonal templated silicas) [Celer in sod., 2006; Meynen in sod., 2004; Meynen in sod. 2007]. Prisotnost TiO₂ na SBA-15 nosilcu vodi do opazno spremenjene oblike histerezne zanke, kar je dobro vidno na Sliki 23. Histerezna zanka

tega materiala se konča pri nižjem relativnem tlaku v primerjavi z originalnim nosilcem, kar kaže na to, da so pore delno zožene s TiO_2 nanodelci. Povečanje nanosa TiO_2 nanodelcev na SBA-15 vodi do znižanja volumna mezopor (od $0.338 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ do $0.107 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), do širjenja ter daljšanja histerezne zanke in do pojava dvostopenjske desorpcije. To kaže na nastanek PHTS podobnih materialov. Podobno najdemo dvostopenjsko desorpcijo pri PHTS materialih z mikroporoznimi silikatnimi nanodelci [Celer in sod., 2006; Mazaj in sod., 2009] in s TiO_2 nanodelci v mezoporah SBA-15 [Tasbihi in sod., 2010; Busuioc in sod., 2006]. Lahko rečemo, da so TiO_2 nanodelci naneseni v kanalih SBA-15 nosilca, s tem se zožijo mezopore in zapolnijo se mikropore, kar je razvidno iz Tabele 5. Zato se desorpcija zaključi pri nižjem relativnem tlaku, pojavi se dvostopenjska desorpcija. Nadaljnje povečanje količine TiO_2 povzroči še bolj izraženo rast TiO_2 nanodelcev, ki povzročijo očitno zmanjšanje volumna odprtih por in spremembo drugega koraka desorpcije. Pri zvišanju nanosa TiO_2 se pričakuje rast delcev na zunanji površini, kar opazimo tudi pri našem vzorcu. Zmanjša se namreč poroznost med delci (določeno z manjšo histerezo pri p/p_0 0.95-1.00), ki je posledica rasti TiO_2 delcev na zunanji površini materiala.



Slika 24: Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorec SBA-15/ TiO_2 in za čisti SBA-15 za referenco (polna krivulja predstavlja referenco, črtkana pa vzorec)

Slika 24 prikazuje porazdelitev velikosti por, ki je bila določena iz adsorpcijskih izoterm. Opazimo, da sta prisotna dva karakteristična maksimuma za SBA-15 nosilec, eden pri 6.9 in drugi pri 10.0 nm. Bimodalna razporeditev por je značilna za PHTS materiale. SBA-15/ TiO_2 material kaže en manj intenziven maksimum pri 9.7 nm. Zmanjšanje por je posledica nastanka TiO_2 oblog v vzorcu.

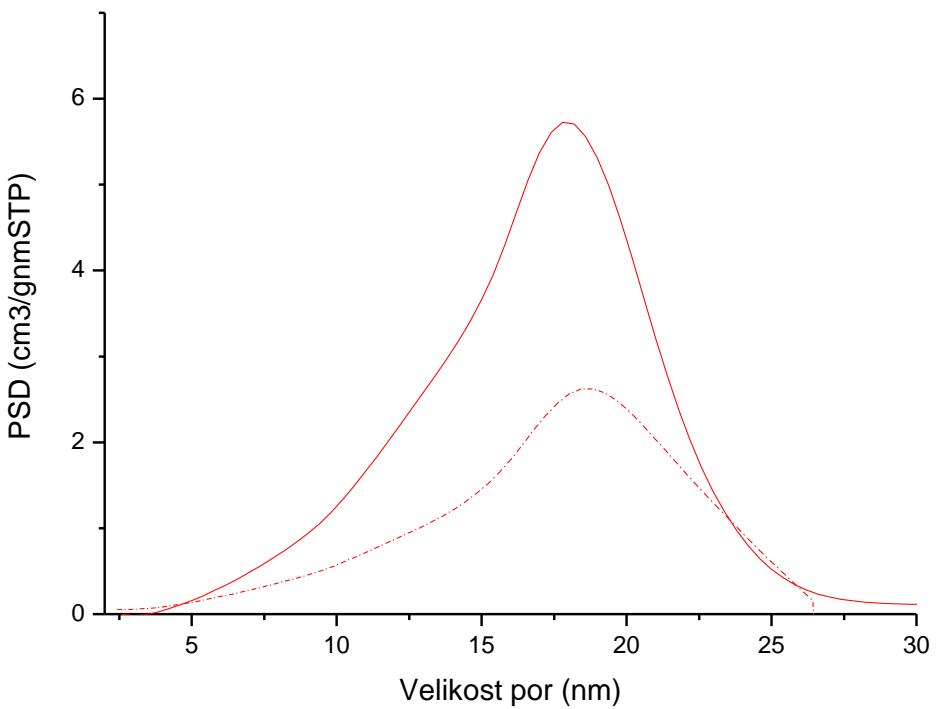
4.4.4 Analiza dušikovih sorpcijskih izoterm kompozite KIL-2/TiO₂

Tabela 6: Strukturni parametri KIL-2 in KIL-2/TiO₂ materialov, določeni iz dušikovih adsorpcijskih izoterm

Vzorec	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	S _{ex} (m ² /g)	w _{BJH} (nm)
KIL-2	565	1.515	1.474	0.041	55	17.9
KIL-2/ TiO ₂	268	0.719	0.630	-	52	18,7

Oznake: S_{BET}, BET specifična površina; V_t, celotni volumen por določen iz adsorpcijskih izoterm pri relativnem tlaku 0.96; V_{me}, volumen mezopor določen z α_s- alfa plot metodo; S_{ex}, eksterna površina določena z α_s metodo; V_{mi}, volumen mikropor določen z α_s metodo; S_{me}, površina mezopor določena z α_s metodo; w_{BJH}, premer mezopor doložen z maksimumom na BJH porazdelitvi velikosti por.

Dušikovi adsorpcijski izotermi za KIL-2 in KIL-2/TiO₂ materiala sta prikazani na Sliki 23, medtem ko so strukturni parametri, določeni na podlagi teh izoterm navedeni v Tabeli 6. Materiali KIL-2 kažejo adsorpcijske izoterme, tipične za KIL-2 silikate [Novak Tušar in sod., 2010; Hamdy in sod., 2006]. Razvidno je, da prisotnost TiO₂ na KIL-2 nosilcih vodi do spremembe oblike histerezne zanke. Histerezna zanka je manj intenzivna in se zaključi pri nižjih p/p₀ vrednostih v primerjavi z izvornim nosilcem, kar kaže na to, da so pore deloma zožene s TiO₂ nanodelci. Nanos TiO₂ nanodelcev na KIL-2 vodi do zmanjšanja specifične površine in volumna mezopor [Tasbihi in sod., 2010], premer por pa se pri KIL-2/TiO₂ poveča. Drugi korak desorpcijske krivulje, ki je posledica obstoja oblog v porah, ni viden pri KIL-2/TiO₂ materialu, kakor je to značilno za SBA-15/TiO₂. Razlog bi lahko bil v tem, da manjše količine nanesenega TiO₂ ne blokirajo por v nosilcu z velikimi premeri por [Mihai in sod., 2010].



Slika 25: Porazdelitev velikosti por, določena iz adsorpcijskih izoterm za vzorec KIL-2/TiO₂ in za čisti KIL-2 za referenco (polna krivulja predstavlja referenco, črtkana pa vzorec)

Slika 25 prikazuje porazdelitev velikosti por, ki je bila določena s pomočjo adsorpcijskih izoterm. Na sliki 25 vidimo, da je karakteristični maksimum za odprte mezopore KIL-2 najintenzivnejši in širok, kar kaže, da je povprečni premer por 17.9 nm. Maksimum porazdelitve por pri KIL-2/TiO₂ ima nižjo intenziteto in kaže na prisotnost večjih por (18.7 nm).

4.5 Elementna analiza

Z elementno analizo dobimo informacijo o učinkovitosti nanosa fotokatalizatorjev v ogrodje silikatov.

V Tabeli 7 in 8 so podane molska razmerja (Zn/Si ter Ti/Si) reaktantov v reakcijskih mešanicah in v dobljenih produktih sintez.

Tabela 7: Molska razmerja Zn:Si v reaktantih in dobljenih produktih sintez

Št. sinteze	Produkt	Zn:Si v reakcijskem gelu	Zn:Si v produktu
1	KIL-2/ZnO-1	1	0,294
2	KIL-2/ZnO-0,5	0,5	0,286
3	KIL-2/ZnO-0,25	0,25	0,264
4	SBA-157/ZnO-1	1	0,594
5	SBA-15/ZnO-0,5	0,5	0,265
6	SBA-15/ZnO-0,25	0,25	0,242

Tabela 8: Molska razmerja Ti:Si v reaktantih in dobljenih produktih sintez

Št. sinteze	Produkt	Ti:Si v reakcijskem gelu	Ti:Si v produktu
7	KIL-2/TiO ₂	1	0,302
8	SBA-15/TiO ₂	1	0,116

Rezultati elementne analize nakazujejo, da metoda impregnacije silikatnih nosilcev z ZnO in TiO₂ nanodelci s pomočjo Schlenkove linije ni zelo učinkovita glede izkoristka. V vseh produktih smo namreč našli le približno 30 % Zn ali Ti glede na razmerje Zn/Si oziroma Ti/Si v reakcijskem gelu.

5 ZAKLJUČKI

V okviru diplomske naloge sem proučevala učinkovitost postopka imobilizacije ZnO in TiO₂ nanodelcev na strukturno različna mezoporozna silikatna nosilca s pomočjo Schlenkove linije.

ZnO in TiO₂ nanodelce smo pripravili po postopkih, že objavljenih v literaturi. Pripravo TiO₂ nanodelcev po nizkotemperaturnem postopku, ki so ga leta 2009 razvili v Laboratoriju za raziskave v okolju na Univerzi v Novi Gorici, sem se že naučila pri skupinskem projektu na Fakulteti za Znanosti o okolju na Univerzi v Novi Gorici (mentorici prof. Urška Lavrenčič Štangar in doc. Nataša Novak Tušar). Izmed mezoporoznih silikatnih nosilcev smo izbrali dva, in sicer neurejeni KIL-2 s poroznostjo med delci in urejeni SBA-15 s heksagonalno ureditvijo por. KIL-2 sem sintetizirala po postopku dvostopenjske solvothermalne sinteze, ki so ga leta 2010 razvili v Laboratoriju za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem institutu v Ljubljani. SBA-15 sem sintetizirala po postopku hidrotermalne sinteze, ki so ga leta 1998 razvili v Santa Barbari v ZDA. Običajna imobilizacija katalitskih komponent na nosilce poteka s postopkom impregnacije. V okviru diplomske naloge sem proučevala učinkovitost imobilizacije ZnO in TiO₂ nanodelcev z uporabo Schlenkove linije. S pomočjo Schlenkove linije smo desorbirali vodo iz por mezoporoznih nosilcev in tako omogočili čim boljšo imobilizacijo nanodelcev. Nanodelce TiO₂ smo imobilizirali v razmerju 1:1, ker smo že v predhodnih raziskavah pri skupinskem projektu ugotovili, da je kompozit s tem razmerjem najbolj učinkovit. Nanodelce ZnO pa smo na porozne nosilce imobilizirali v različnih razmerjih.

Z opazovanjem pripravljenih kompozitov na vrstičnem elektronskem mikroskopu nismo opazili nobenih razlik med neurejenim mezoporoznim silikatnim nosilcem KIL-2 in kompozitih KIL-2/TiO₂ oziroma KIL-2/ZnO ter urejenim mezoporoznim silikatnim nosilcem SBA-15 in kompoziti SBA-15/TiO₂ oziroma SBA-15/ZnO. Rentgenski praškovni difraktogrami kompozitov kažejo prisotnost TiO₂ in ZnO nanodelcev na mezoporoznih silikatnih nosilcih KIL-2 in SBA-15. Dušikova sorpcijska izoterma neurejenega mezoporoznega silikatnega nosilca KIL-2 je značilna za silikate s poroznostjo med delci in je pokončna, dolga in ozka. Prisotnost ZnO nanodelcev jo spremeni. Izoterme kompozitov so krajše in bolj položne, kar kaže, da so pore deloma zožene z ZnO nanodelci. Povprečna velikost por za KIL-2 je 17,9 nm. Z nanosom nanodelcev ZnO v različnih razmerjih se velikost por zmanjša na 15 do 16 nm, specifična površina pa se zmanjša s 565 na 131 m²/g. Urejeni mezoporozni silikat SBA-15 kaže izotermo, ki je tipična za PHTS materiale (Plugged Hexagonal Templated Silica). PHTS materiali so materiali, ki imajo heksagonalno urejenost por, kot jo ima SBA-15, vendar nekatere od cilindričnih mezopor vsebujejo notranje obloge, ostale pore pa so odprte. Tudi na urejenem mezoporoznem silikatnem nosilcu prisotnost ZnO nanodelcev povzroči spremembo oblik dušikovih sorpcijskih izoterm. Z večanjem razmerja Zn/Si pride do širjenja histereznih krivulj in do pojava dvostopenjske desorpcije. Povprečna velikost por urejenega mezoporoznega nosilca SBA-15 je 10,0 nm, medtem ko se velikost por pri kompozitih SBA-15/ZnO zmanjša na 7,3 nm in specifična površina z 901 na 71 m²/g. Proučevanje imobilizacije TiO₂ nanodelcev na neurejen silikatni nosilec KIL-2 s poroznostjo med delci in urejeni silikatni nosilec SBA-

15 s heksagonalno urejenostjo por z dušikovo fizisorpcijo kaže na podobne ugotovitve kot pri imobilizaciji ZnO nanodelcev. Zaradi nastanka TiO₂ oblog v kompozitih SBA-15/TiO₂ se velikost por z 10 nm zmanjša na 9,7 nm in specifična površina s 901 na 297 m²/g. Zaradi nastanka TiO₂ oblog v kompozitu KIL-2/TiO₂ se velikost por z 17.9 nm poveča na 18.7 nm in specifična površina zmanjša s 565 na 268 m²/g.

Rezultati elementne analize nakazujejo, da metoda impregnacije silikatnih nosilcev y ZnO in TiO₂ nanodelci s pomočjo Sclenkove linije ni zelo učinkovita glede izkoristka. V vseh produktih smo namreč našli le približno 30 % Zn oz. Ti glede na razmerje Zn/Si ali Ti/Si v reakcijskem gelu. Specifična površina kompozitov se značilno manjša z večanjem koncentracije ZnO nanodelcev. Specifična površina kompozitov s TiO₂ nanodelci je manjša vendar še vedno večja kot specifična površina samih TiO₂ nanodelcev. ZnO in TiO₂ kompozite bodo v Laboratoriju za anorgansko kemijo na Kemijskem inštitutu testirali v fotokatalitskih reakcijah za razbarvanje odpadnih barvil v vodi.

Rezultate raziskave sem skupaj s sodelavci objavila na Kemijskih dnevih v Portorožu septembra 2011 v prispevku z naslovom:

TiO₂ and ZnO nanoparticles on the porous silicate supports for the photocatalytic decomposition of dyes

Darja Maučec^{a,e}, Neža Milič, Matjaž Mazaj^a, Matejka Podlogar^b, Alenka Ristić^{a,f},

Venčeslav Kaučič^{a,c}, Nataša Novak Tušar^{a,d}

^a*Kemijski Inštitut, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana, Slovenija*

^b*Inštitut Jožef Štefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija*

^c*Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1001 Ljubljana, Slovenija*

^d*Univerza v Novi Gorici, Vipavska 13, 5001 Nova Gorica, Slovenija*

^e*EN-FIST center odličnosti, Dunajska cesta 156, 1000 Ljubljana, Slovenija*

^f*CO-NOT center odličnosti nizkooglične tehnologije, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana, Slovenija*

6 VIRI

- Bahnemann D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy* 77 (2004) 445
- Barrett E.P., Joyner L. G., Halenda P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemical Society* 73 (1951) 373
- Behnajady M.A., Modirshahla N. and Hamzavi R., Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 226
- Blanco-Galvez J., Fernandez-Ibanez P., Malato- Rodriguez S., *Journal of Solar Energy Engineering* 129 (2007) 4
- Block S.S., Goswami D.Y.: Chemically enhanced sunlight for killing bacteria, *Journal of Solar Energy Engineering* 119, (1997) 85
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemical Society* 60 (1938) 309
- Busuioc A.M., Meynen V., Beyers E., Mertens M., Cool P., Bilba N., Vansant E.F., Structural features and photocatalytic behaviour of titania deposited within the pores of SBA-15, *Applied Catalysis A: General* 312 (2006) 153
- Celer E. B., Kruk M., Zuzek Y., Jaroniec M., Hydrothermal stability of SBA-15 and related ordered mesoporous silicates with plugged pores, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 2824
- Černigoj U.: Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: novel routes towards higher efficiency, Dissertation, 2007
- Council Directive 96/61/EC, <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>
- Davis C. M. and Curran K. A., Manipulation of a Schlenk Line: Preparation of Tetrahydrofuran Complexes of Transition-Metal Chlorides (abstract page), *Journal of Chemical Education* 84 (2007) 1822
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., and Stucky G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of American Chemical Society* 120 (1998) 6024

- Directive 2000/60/EC, http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html
- Direktiva 67/548/EGS, = DD:13:01:31967L0548:SL:PDF
- Direktiva 91/271/EGS,
- European environment agency – Europe's environment: The fourth assessment, EEA, Copenhagen, 2007
- Fernàndez P., Blanco J., Sichel C., Malato S., Catalysis Today 101 (2005) 345
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Report 63 (2008) 515
- Hamdy M.S., Berg, Jansen,Th. Maschmeyer J. C., Moulijn, Mul G., TiO₂ nanoparticles in TUD-1 mesoporous material: synthesis, characterization and photocatalytic performance in propane selective oxidation, Chemistry - A European Journal 12 (2006) 620
- Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, Topics in Catalysis 34 (2005) 49
- Horning R. H., Characterisation and treatment of textile dyeing wastewaters, Texile Chemist and Colorist 9 (1977) 24
- Kruk M., Jaroniec M., Joo S.H., Ryoo R.,Characterization of regular and plugged SBA-15 silicas by using adsorption and inverse carbon replication and explanation of the plug formation mechanism, Journal Physical Chemistry B 107 (2003) 2205
- Kruk M., Jaroniec M., Ko C.H., Ryoo R., Characterization of the porous structure of SBA-15, Chemistry of Materials 12 (2000) 1961
- Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis—transition metal ions in photocatalytic systems, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89
- Lukens W.W., Schmidt-Winkel P., Zhao D., Feng J., Stucky G.D., Evaluating pore sizes in mesoporous materials: a simplified standard adsorption method and a simplified Broekhoff-de Boer method, Langmuir 15 (1999) 5403
- Marinšek, M.. Elektronska mikroskopija: uporaba vrstičnega elektronskega mikroskopa za opazovanje in analizo površine trdnih vzorcev. Kemija v šoli, 11 (1999), str. 15.

- Matsunaga T., Okochi M.: TiO₂-mediated photochemical disinfection of Escherichia coli using optical fibers, Environmental Science & Technology, 29 (1999) 501
- Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Wake H.: Photo-electrochemical sterilization system that uses photo-semiconductor powders, FEMS Microbiology Letters, 29 (1985) 211
- Mazaj M., Stevens W.J.J., Logar N.Z., Ristić A., Tušar N.N., Arčon I., Daneu N., Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Kaučič V., Synthesis and structural investigations on aluminium-free Ti-Beta/SBA-15 composite, Microporous and Mesoporous Materials 117 (2009) 458
- McIlwrick C. R. and Phillips C. S., The removal of oxygen from gas streams: applications in catalysis and gas chromatography, Journal of Physics E - Scientific Instruments, 6 (1973) 1208
- Meden A.. Rentgenski praškovni difraktogram- prstni odtis trdne snovi. Kemija v šoli, 15 (2003)
- Meynen V., Beyers E., Cool P., Vansant E.F., Martens M., Weyten H., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Post-synthesis deposition of V-zeolitic nanoparticles in SBA-15, Chemical Communications (2004) 898.
- Meynen V., Cool P., Vansant E.F., Kortunov P., Grinberg F., Karger J., Martens M., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Deposition of vanadium silicate-1 nanoparticles on SBA-15 materials, structural and transport characteristics of SBA-VS-15, Microporous and Mesoporous Materials, 99 (2007) 14
- Mihai G. D., Meynen V., Mertens M., Bilba N., Cool P., Vansant E. F., ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15: A comparative physicochemical and photocatalytic study, Journal of Materials Science45 (2010) 5786
- Mills A. in Soo-Keun Lee, A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commerical applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry; 152 (2002) 233
- Nakashima T., Ohko Y., Kubota Y., Fujishima A., Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 160 (2003) 115

- Novak Tušar N., Jank S., Gläser R., Manganese-Containing Porous Silicates: Synthesis, Structural Properties and Catalytic Applications, ChemCatChem, 3 (2011) 254
- Novak Tušar N., Ristić A., Mali G., Mazaj M., Arčon I., Arčon D., Kaučič V., Zabukovec Logar N., MnO_x Nanoparticles Supported on a New Mesosstructured Silicate with Textural Porosity Chemistry - A European Journal, 16 (2010) 5783
- Ohko Y., Ando I., Niwa C., Tatsuma T., Yamamura T., Nakashima T., Kubota Y., Fujishima A., Degradation of bisphenol A in water by TiO₂ photocatalyst, Environmental Science & Technology, 35 (2001) 2365
- Ollis D. F., Pezzetti E., Perpone N., Photocatalyzed destruction of water contaminants, Environmental Science & Technology, 25 (1991) 1522
- Oppenländer, T., Photochemical purification of water and air: Germany, Wiley-VCH, (2003) 368
- Özgür Ü., Alivov. Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoç H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of applied Physics, 98, (2005) 041301
- Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs: part II behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 15 (1986) 479
- Rincón A.G., Pulgarin C.: Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration, Applied Catalysis- B: Environ. 44, (2003) 263
- Robert D., Piscopo A., Heintz O., Weber J.V.: Photocatalytic detoxification with TiO₂ on glass-fibre by using artificial and natural light, Catalysis Today. 54, (1999) 291
- Robertson K.J., Bahnemann D.W., Robertson J.M.C., Wood F.: Photocatalytic detoxification of water and air, Environmental photochemistry (2005), Part II. Boule P., Bahnemann D.W., Robertson P. (eds.). Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 367
- Sayari A., Liu P., Kruk M., Jaroniec M., Characterization of Large- Pore MCM-42 Molecular Sieves Obtained via Hydrothermal Restructuring, Chemistry of Materials 9 (1997) 2499.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A., Moscou L., Pirrotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with

special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure and Applied Chemistry 57 (1985) 603.

- Soklič A., Kalister K., Milič N., Petrič A., Račič M., Nanomaterials in the environment : TiO₂ MATERIALS WITH PHOTOCATALYTIC ACTION, SCHOOL of environmental sciences, Group project 10/11
- Spanhel L., Anderson Marc A., Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantitized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids, Journal of American Chemical Society, Volume 113,(1991), 2826
- Tan B., Lehmler H.J., Vyas S.M., Knutson B.L., Rankin S.E., Large-and Small nanopore silica prepared with a short chain cationic fluorinated surfactants, Nanotechnology 16 (2005) 502.
- Tanev P.T., Vlaev L.T., An Attempt at a More Precise Evaluation of the Approach to Mesopore Size Distribution Calculations Depending on the Degree of Pore Blocking Colloid, Journal of Interfacial Sciences 160 (1993) 110
- Tasbihi M., Štangar U. L., Černigoj U., Kogej K.. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ powders from inorganic precursors, Photochemical & Photobiological Sciences, 8 (2009) 719
- Tasbihi M., Štangar U. L., Sever Škapin A., Ristić A., Kaučič V., Novak Tušar N., Titania-containing mesoporous silica powders: Structural properties and photocatalytic activity towards isopropanol degradation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 216 (2010) 167
- Wei C., Lin W.Y., Zainal Z., Williams N.E., Zhu K., Kruzic A.P., Smith R.L., Rajeshwar K.: Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous-media – toward a solar-assisted water disinfection system, Environmental Sciences and Technolgies, 28 (1994) 934
- 2006-2010 Oddelek za biologijo, urednik Aleš Kladnik (pregledano 16/09/2011)
<http://web.bf.uni-lj.si/bi/mikroskopija/mikroskop-sem.php>
- 20. 12. 2006, »Jožef Štefan« Institute, stran vzdržuje dr. Janez Kovač (pregledano 16/09/2011)
<http://www.ijs.si/ijs/dept/f4/>