

# Poluvodička fotokataliza i metode imobilizacije TiO<sub>2</sub> katalizatora

---

Šlogar, Krunoslav

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:842579>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-18**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Krunoslav Šlogar

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujna 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Krunoslav Šlogar

POLUVODIČKA FOTOKATALIZA I METODE IMOBILIZACIJE  $\text{TiO}_2$   
KATALIZATORA

ZAVRŠNI RAD

Mentor rada: Prof. dr. sc. Sanja Papić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Papić

Dr. sc. Zvonimir Katančić, znan. novak

Dr. sc. Jozefina Katić, znan. novak

Zagreb, rujna 2015.

*Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, akademske godine  
2014./2015.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Papić na predloženoj temi, stručnom i pravom vodstvu, korisnim savjetima, potpori te na velikoj strpljivosti i susretljivosti tijekom izrade ovog rada. Hvala na motivaciji i prenesenom znanju tijekom čitavog preddiplomskog studija.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima i porodici na ukazanom povjerenju i motivaciji te svojim prijateljima koji su uvijek bili podrška u teškim trenucima kao i kolegama koji najbolje znaju kako ohrabriti i pomoći.*

## SAŽETAK

Nedostatak korištenja  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora je njegovo teško taloženje nakon fotokatalitičkog procesa. Ovaj problem može se riješiti vezanjem  $\text{TiO}_2$  čestica na nosače. U ovom radu uz osnove poluvodičke fotokatalize opisane su neke od metoda imobilizacije (lijevanje otopine i termička obrada, sol-gel i *dip coating*, hladno raspršivanje)  $\text{TiO}_2$  na različite supstrate (polimere, staklene kuglice, metale). Pri tom su pokazane i izvedbe fotoreaktora, karakteristike izvora UV zračenja te istaknuta djelotvornost fotokatalitičke razgradnje organskih spojeva u pojedinim sustavima.

**Ključne riječi:** poluvodička fotokataliza,  $\text{TiO}_2$ , fotokatalitički reaktor, imobilizacija, razgradnja organskih spojeva

## **SUMMARY**

The disadvantage in using TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst is its difficulty for sedimentation after photocatalytic process. This problem can be solved by mounting of TiO<sub>2</sub> particles on some supports. In this paper, along with the basics of semiconductor photocatalysis some of the methods of immobilization (solution-casting and heat treatment, sol-gel and dip coating, cold spraying) of TiO<sub>2</sub> on different substrates (polymers, glass beads, metals) are described. Design of photoreactors and the characteristics of the sources of UV irradiation are shown and the effectiveness of the photocatalytic degradation of organic compounds in certain systems is emphasised.

**Keywords:** semiconductor photocatalysis, photocatalytic reactor, TiO<sub>2</sub>, immobilization, degradation of organic compounds

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD.....  | 1  |
| 2. OSNOVE PROCESA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE.....   | 2  |
| 2.1. Poluvodički fotokatalizatori.....  | 5  |
| 3. MEHANIZAM I KINETIKA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE .....                                      | 5  |
| 4. PRIMJENA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE U OBRADI OTPADNIH VODA.....                            | 10 |
| 5. IMOBILIZACIJA S, N – KODOPIRANOG TiO <sub>2</sub> NA STAKLENE KUGLICE <sup>2</sup> ..... | 13 |
| 5.1. Sol-gel metoda.....  | 13 |
| 5.2. Dip-coating metoda.....  | 13 |
| 5.3. Fotoreaktor.....   | 14 |
| 5.4. Reakcijska otopina.....  | 15 |
| 5.5. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje.....  | 16 |
| 6. IMOBILIZACIJA TiO <sub>2</sub> NANOČESTICA U POLIMERNIM SUBSTRATIMA.....                 | 18 |
| 6.1. Priprema PVA/TiO <sub>2</sub> hibridnih filmova.....                                   | 19 |
| 6.2. Fotoreaktor.....   | 19 |
| 6.3. Reakcijska otopina.....  | 20 |
| 6.4. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje.....  | 21 |
| 7. IMOBILIZACIJA TiO <sub>2</sub> NA METALNIM NOSAČIMA <sup>4</sup> .....                   | 22 |
| 7.1. Tehnika hladnog raspršivanja.....  | 22 |
| 7.2. Fotoreaktor.....   | 23 |
| 7.3. Reakcijska otopina.....  | 25 |
| 7.4. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje.....  | 25 |
| 8. ZAKLJUČAK.....   | 28 |
| 9. LITERATURA.....  | 29 |
| 10. ŽIVOTOPIS.....  | 30 |

## 1.UVOD

Posljednjih godina, poluvodička fotokataliza pokazala je velik potencijal kao jeftina, prijateljska za okoliš i održiva tehnologija obrade otpadnih voda. Primjenom ove napredne oksidacijske tehnologije može se postići potpuna ili djelomična mineralizacija organskih spojeva u vodi.

U poluvodičkoj fotokatalizi poluvodički materijal apsorbira svjetlo. Elektronsku strukturu većine poluvodičkih materijala čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te dvije vrpce odvojene su energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe, a naziva se zabranjena zona ( $E_{bg}$ ). Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Ako se površina poluvodiča, koji se koristi kao fotokatalizator, zrači svjetlom energije veće ili jednake od njegove  $E_{bg}$ , pobuđuju se elektroni valentne vrpce i prelaze u vodljivu vrpcu što rezultira formiranjem parova elektron-šupljina ( pozitivne šupljine  $h^+$  u VB i elektroni  $e^-$  u CB). Potom slijede tri moguća puta: rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina uz oslobađanje topline (1) ili nakon difuzije do površine poluvodiča fotogenerirani elektroni reagiraju s elektronakceptorima (2) i fotogenerirane šupljine reagiraju s elektrondonorima (3) adsorbiranim na površini poluvodiča. Putovi 2 i 3 potrebni su fotokatalizi, dok je put 1 kontraproduktivan i trebao bi se inhibirati. U procesu poluvodičke fotokatalize primijenjenom za obradu otpadnih voda organski spojevi mineraliziraju se direktno u reakciji s  $h^+$  ili  $OH^{\cdot}$  radikalima nastalim reakcijama na površini fotokatalizatora.

Poluvodički materijal s fotokatalitičkom aktivnosti određuje veličina čestica, energija zabranjene zone, aktivna površina, vrijeme trajanja parova elektron-šupljina, stabilnost i druga fizikalno kemijska svojstva. Velik broj poluvodiča, kao što su  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $GaP$  i  $ZnS$ , pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost. Među njima, nano  $TiO_2$  je najpopularniji fotokatalizator zbog svojih nekoliko prednosti kao što su visoka fotoosjetljivost, kemijska stabilnost, netoksičnost, dostupnost, niska cijena i prihvatljivost za okoliš. Energija zabranjene zone,  $E_{bg}$ ,  $TiO_2$  je 3,2 eV (anatas) odnosno 3,0 eV (rutil), a valna duljina svjetla koja odgovara ovoj energiji fotona je u području  $300\text{ nm} < \lambda < 390\text{ nm}$  (UV svjetlo).

U konvencionalnim procesima obrade otpadnih voda,  $TiO_2$  nanočestice se općenito koriste u suspenziji zbog velike slobodne površine katalizatora dostupne za visoku fotokatalitičku



aktivnost. Ipak, filtracija radi odvajanja i recikliranja  $\text{TiO}_2$  praha suspendiranog u obrađenoj vodi povećava troškove i stvara sekundarni otpad. Alternativno, da bi se riješio problem, mnogi naponi uloženi su u imobilizaciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  na različite substrate kao što su staklo, nehrđajući čelik, ugljična vlakna, polimeri i drugi. Pri tome se koriste sol-gel metoda, termička obrada, kemijska depozicija iz pare (CVD) i elektroforetska depozicija. Privlačenje između supstrata i  $\text{TiO}_2$  nanočestica često se temelji na fizikalnoj adsorpciji, elektrostatskoj interakciji, interakciji vodikovom vezom i interakciji kemijskom vezom. Za industrijske primjene od fotokatalizatora se uvijek očekuje da se može koristiti u više ciklusa. Zbog toga je potrebna jaka interakcija između supstrata i  $\text{TiO}_2$  nanočestica da bi se izbjegao gubitak  $\text{TiO}_2$  nanočestica tijekom dugotrajnog procesa recikliranja.

U ovom radu uz osnove poluvodičke fotokatalize opisane su neke od metoda imobilizacije  $\text{TiO}_2$  na različite supstrate (nosače). Pri tom su pokazane i izvedbe fotoreaktora, karakteristike izvora UV zračenja te istaknuta djelotvornost fotokatalitičke razgradnje organskih spojeva u pojedinim sustavima.

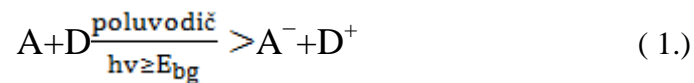
## 2. OSNOVE PROCESA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE <sup>1</sup>

U poluvodičkoj fotokatalizi tvar koja apsorbira svjetlost je poluvodički materijal. Elektronska struktura većine poluvodičkih materijala se sastoji od najviše zauzete vrpce pune elektrona nazvane valentna vrpca (VB) i najniže nezauzete vrpce nazvane vodljiva vrpca (CB). Ove dvije vrpce odvojene su područjem koje je bez energetskih nivoa, a razlika u energiji između dviju vrpca naziva se energija zabranjene zone,  $E_{bg}$ .

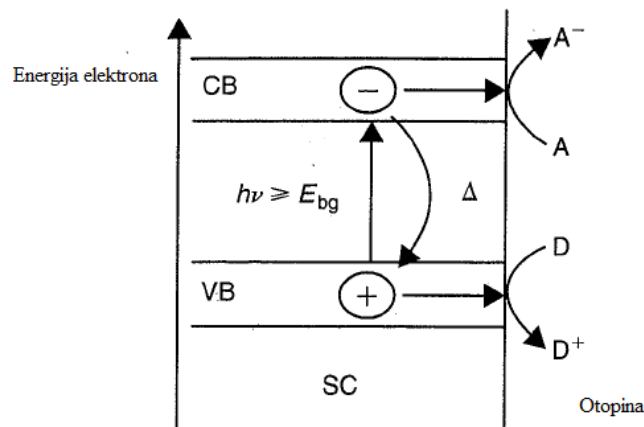
Osvjetljavanjem energijom fotona većom ili jednakom energiji zabranjene zone, takav poluvodički materijal stvara parove elektron-šupljina,  $h^+ e^-$ , koji se mogu ili rekombinirati uz oslobađanje topline,  $\Delta$ , ili stvoriti svoje izdvojene puteve do površine poluvodičkog materijala, gdje imaju mogućnost reagiranja s adsorbiranim vrstama na površini. Rekombinacija, bilo na površini ili unutar poluvodičkog materijala, je uobičajeno ponašanje fotogeneriranih parova elektron-šupljina. Dakle, učinkovitost većine procesa, koji uključuju fotosenzibilizirane poluvodiče je niska; obično  $<1\%$ . Ovo je, naime, točno u slučaju amorfnih poluvodičkih materijala, budući da je rekombinacija elektron-šupljine promicana nedostatcima. Kao rezultat, u mnogim aktualnim radovima koji govore o fotokatalizi,

poluvodič se sastoji od mikrokristaličnih ili nanokristaličnih čestica, i upotrebljiva u obliku tankog filma ili u obliku disperzije praha.

Fotogenerirani elektroni koji mogu naći put do površine poluvodičkih čestica mogu reagirati direktno ili indirektno (kroz površinske centre hvatanja neznatno niže energije), s adsorbiranim vrstama. Prema tome, ako postoji elektron donor D, adsorbiran na površini poluvodičkih čestica, tada fotogenerirane šupljine mogu s njim reagirati (direktno ili indirektno) kako bi stvorile oksidirani produkt  $D^+$ . Slično, ako postoji elektron akceptor A prisutan na površini, tada fotogenerirani CB elektroni mogu s njim reagirati (direktno ili indirektno) generirajući reducirani produkt,  $A^-$ . U takvoj situaciji, cjelokupna reakcija može biti sumirana kako slijedi:



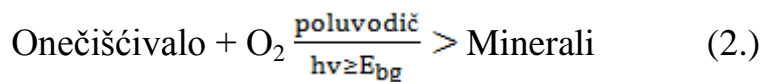
Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize u energetsom dijagramu s različitim procesima uključenim u reakciju (1.) prikazani su na slici 1.



**Slika 1.** Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize u energetsom dijagramu

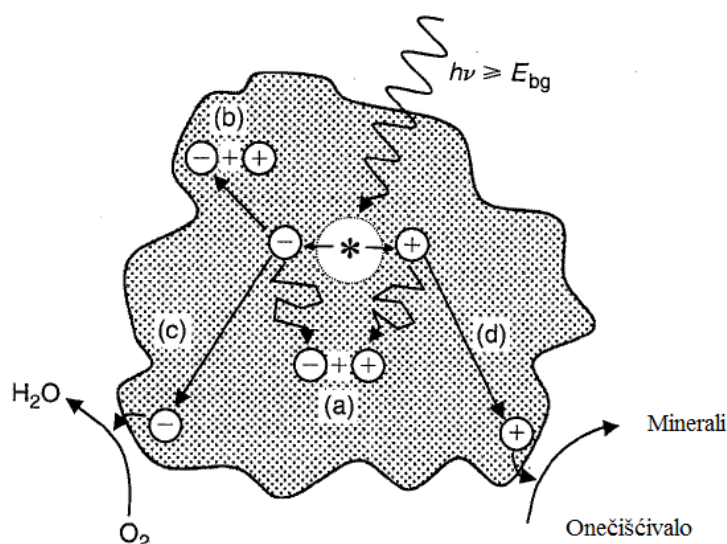
U reakciji (1.) poluvodič djeluje kao fotosenzibilizator, ali se češće navodi kao fotokatalizator; to znači da nakon apsorpcije svjetla veće ili jednake energije od energije zabranjene zone, može promicati termodinamički moguće reakcije bez bilo kakvih promjena na sebi.

U primjeni poluvodičke fotokatalize za pročišćavanje voda, elektron akceptor A je uvijek otopljeni kisik, a elektron donor je onečišćivalo. Pod ovakvim okolnostima, cjelokupni proces je poluvodičem fotokatalizirana oksidativna mineralizacija onečišćivala otopljenim kisikom, koja je opisana jednačbom (2.):



Shematski prikaz različitih procesa povezanih s reakcijom (2.) koji se odvijaju na česticama poluvodičkog fotokatalizatora je na slici 2.

Iz slike 2. vidljivo je da se rekombinacija može odvijati u masi fotokatalizatora (proces a) ili na površini (proces b). Fotogenerirani elektroni koji dođu do površine poluvodiča mogu reducirati adsorbirani kisik do vode (proces c); i fotogenerirane šupljine mogu oksidirati bilo koje adsorbirano onečišćivalo do njegovog mineralnog oblika, a to je obično  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (proces d).



**Slika 2.** Shematski prikaz glavnih procesa koji se odvijaju na čestici poluvodičkog fotokatalizatora pod pobuđivanjem svjetlom ( $h\nu \geq E_{bg}$ ) u vodenoj otopini koja sadrži otopljeni kisik i oksidabilno onečišćivalo. Proces uključuje i (a) rekombinaciju elektron-šupljina u masi, (b) rekombinaciju elektron-šupljina na površini, (c) direktnu ili indirektnu (kroz centre

hvatanja) redukciju kisika, ili oksidirajućih intermedijera fotogeneriranim elektronima na površini poluvodiča, (d) direktnu ili indirektnu (kroz centre hvatanja) oksidaciju onečišćivala, ili oksidirajućih intermedijera fotogeneriranim šupljinama na površini poluvodiča, što dovodi eventualno do mineralizacije onečišćivala.

## 2.1. Poluvodički fotokatalizatori

Idealni poluvodički fotokatalizator za pročišćavanje voda, trebao bi biti kemijski i biološki inertan, fotokatalitički aktivan, jednostavno proizveden, dostupan, i da se aktivira Sunčevim svjetlom. Iznenadujuće je, da ni jedan poluvodič ne udovoljava navedenim zahtjevima. Poluvodič  $\text{TiO}_2$  udovoljava svim navedenim zahtjevima, osim što ne apsorbira vidljivo svjetlo.  $\text{TiO}_2$  ima veliku energiju zabranjene zone  $E_{bg} = 3.2 - 3.0 \text{ eV}$ , i zbog toga jedino može apsorbirati fotone UV zračenja ( $< 380 \text{ nm}$ ), što predstavlja male frakcije, cca. 6 % solarnog spektra. Međutim, mnoge pozitivne značajke  $\text{TiO}_2$  kao poluvodičkog fotokatalizatora mogu premostiti ograničenje njegovog spektralnog profila i stoga je  $\text{TiO}_2$  postao poluvodički materijal za istraživanja u području poluvodičke fotokatalize za pročišćavanje vode.  $\text{TiO}_2$  se javlja u tri kristalna oblika, anatas, rutil i brukit. Najčešće upotrebljavani oblik u poluvodičkoj katalizi je anatas, jer je najviše fotokatalitički aktivan i najlakši za proizvesti. Budući da je pokazao široki raspon atraktivnih značajki kao poluvodički fotokatalizator, gotovo bez iznimaka,  $\text{TiO}_2$  u obliku anatasa, najčešći je poluvodič upotrebljavan u komercijalnim fotokatalitičkim sustavima za pročišćavanje voda.

## 3. MEHANIZAM I KINETIKA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE

Kao što je ranije navedeno, kod fotomineralizacije onečišćivala senzibilizirane s  $\text{TiO}_2$  (reakcija 2.), fotogenerirani elektroni reduciraju kisik do vode i fotogenerirane šupljine mineraliziraju onečišćivalo. Ovaj proces uključuje početnu oksidaciju površinskih hidroksilnih grupa ( $>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ ) na  $\text{TiO}_2$ , do hidroksilnih radikala ( $> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet}$ ), koji tada oksidiraju onečišćivalo, i bilo koji sljedeći intermedijer ili intermedijere. Eventualni konačni produkt, obično je mineralni oblik onečišćivala, a to je obično  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , a mineralna

kiselina, ako je heteroatom prisutan u ispitivanom onečišćivalu. Fotogenerirani elektroni mogu biti uhvaćeni na površinskim mjestima, kao što je  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ , i formirati  $\text{Ti}^{\text{III}}$  vrste, kao što je  $\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$  koji reagira s otopljenim kisikom formirajući superoksidi  $\text{O}_2^-$ . Ova vrsta može dalje biti reducirana do vodikovog peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), kao intermedijera u cjelokupnoj redukciji kisika do vode.  $\text{H}_2\text{O}_2$  je također mogući izvor hidroksil radikala i vjerojatno nastaje tijekom reakcije (2.). Dio mineralizacije onečišćivala provode oksidacijske vrste kao što su hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ), koji su nastali u procesu redukcije kisika. Primarni procesi i njihovo karakteristično vrijeme za  $\text{TiO}_2$  poluvodičku fotokatalizu dani su u tablici 1.

Iz danih podataka, vidljivo je da je u cjelokupnom fotokatalitičkom procesu korak koji određuje brzinu reakcije redukcija otopljenog kisika zarobljenim fotogeneriranim elektronima, a to je s  $\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$ . Sigurno je da snabdijevanje kisika do čestice  $\text{TiO}_2$  može kontrolirati cjelokupnu kinetiku procesa [4; 5]. Međutim, direktni ili indirektni oksidacijski korak koji uključuje onečišćivalo i fotogenerirane šupljine također je spori korak i pod određenim okolnostima može određivati brzinu. Prema tome kinetika poluvodičke fotokatalize za pročišćavanje vode može biti kompleksna i varirati od jednog onečišćivala do drugog. Prema tome, u obradi otpadnih voda primjenom poluvodičke fotokatalize, raznolikost onečišćivala nađena u većini otpadnih tokova, najvjerojatnije će prouzročiti i raznolikost opažene kinetike.

**Tablica 1.** Primarni procesi i pripadajuća karakteristična vremena za TiO<sub>2</sub> senzibiliziranu fotomineralizaciju organskih onečišćivala

| Primarni proces   | Karakteristična vremena   |
|---|---|
| <p><i>Stvaranje nosioca naboja, elektrona i šupljina</i></p> $\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$  | fs (veoma brzo)   |
| <p><i>Hvatanje nosioca naboja</i></p> $\text{h}^+ + > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \longrightarrow \{ > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+} \}$ $\text{e}^- + > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \longleftrightarrow \{ > \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH} \}$ $\text{e}^- + > \text{Ti}^{\text{IV}} \longrightarrow > \text{Ti}^{\text{III}}$ | <p>10 ns (brzo)</p> <p>100 ps (plitka zamka, dinamička ravnoteža)</p> <p>10 ns (duboka zamka)</p> |
| <p><i>Rekombinacija nosioca naboja</i></p> $\text{e}^- + \{ > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+} \} \longrightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ $\text{h}^+ + > \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH} \longrightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$  | <p>100 ns (sporo)</p> <p>10 ns (brzo)</p>   |
| <p><i>Površinski prijenos naboja</i></p> $\{ > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+} \} + \text{organsko onečišćivalo} \longrightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{oksidirano onečišćivalo}$ $\{ > \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH} \} + \text{O}_2 \longrightarrow > \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{O}_2^{\bullet-}$       | <p>100 ns (sporo)</p> <p>ms (veoma sporo)</p>   |

Kinetika razgradnje najjednostavnijih sustava s jednim onečišćivalom upotrebom poluvodičke fotokatalize pokazuje vrlo slične karakteristike. Početna kinetika fotomineralizacije onečišćivala P kisikom, senzibiliziranog s TiO<sub>2</sub>, pod stalnim intenzitetom osvjetljenja, općenito prati Langmuir- Hinshelwood-ovu kinetičku shemu koja je (3.) :

$$R_i = \frac{-d[P]_i}{dt} = \frac{k(P)K(P)[P]_i}{1+K(P)[P]_i} \quad (3.)$$

gdje je  $R_i$  početna brzina uklanjanja onečišćivala,  $[P]_i$  je početna koncentracija ispitivanog onečišćivala,  $K(P)$  je Langmuirova adsorpcijska konstanta u mraku vrste P na površinu  $TiO_2$ . Međutim, općenito je nađeno da konstanta  $K(P)$  nije direktno ekvivalentna Langmuirevoj adsorpcijskoj konstanti u mraku za P na poluvodiču (vrijednosti za posljednji parametar su obično mnogo manje). Umjesto toga, poluvodička fotokataliza pokazuje zasićeni tip kinetike koja pokazuje jednake tendencije kao i Langmuir- Hinshelwood-ova kinetika, ali obično ne slijedi tradicionalni mehanizam povezan s jednažbom.

Parametar  $k(P)$  je konstanta proporcionalnosti koja daje mjeru stvarne reaktivnosti fotoaktivirane površine s P.  $k(P)$  je obično proporcionalna s  $I_a^\theta$ , gdje je  $I_a$  brzina apsorpcije svjetla i  $\theta$  izražava snagu koja je 0.5 na visokom ili na niskom intenzitetu svjetla. Vrijednost 0.5 za  $\theta$  na visokom intenzitetu svjetla pripisana je dominantnosti rekombinacije elektron-šupljina kao vjerojatnom ponašanju fotogeneriranih elektrona i šupljina. Pod ovim uvjetima, koncentracije elektrona i šupljina u stacionarnom stanju (osvjetljenje konstante intenziteta) su proporcionalne s  $I_a^{0.5}$  i tako nije iznenađujuće naći da je  $R_i$  proporcionalan s  $I_a^{0.5}$ . Kod vrlo niskog intenziteta ulaznog svjetla, vjerojatnost rekombinacije elektron-šupljina je zanemariva i koncentracije elektrona i šupljina u stacionarnom stanju proporcionalna je s  $I_a$  i tako  $R_i$  je proporcionalan s  $I_a$ . Potrebno je imati na umu da kao posljedica varijacije  $\theta$  s intenzitetom svjetla, reakcija postaje manje foton djelotvorna što je veći intenzitet svjetla. Kod vrlo visokog intenziteta svjetla, kinetika postaje kontrolirana prijenosom mase i neovisna o intenzitetu svjetla koji odgovara zabranjenoj zoni; tako  $R_i$  postaje neovisan o  $I_a$ .

Parametar  $k(P)$  je također proporcionalan udjelu kisika adsorbiranog na  $TiO_2$ , to je  $f(O_2)$  dana sljedećom jednažbom (4.):

$$f(O_2) = \frac{K(O_2)[O_2]}{1+K(O_2)[O_2]} \quad (4.)$$

gdje se  $K(O_2)$  obično uzima kao Langmuir-ov adsorpcijski koeficijent za kisik na poluvodiču.

Grub, ali koristan vodič za učinkovitost u pluvodičkim fotokatalitičkim sustavima je fotonska učinkovitost,  $\delta$ , koja je definirana izrazom (5.):

$$\delta = \frac{\text{ukupna brzina fotokatalitičkog procesa}}{\text{intenzitet ulazne svjetlosti}} \quad (5.)$$

U poluvodičkoj fotokatalizi, vrijednost  $\delta$ , često je nađena, da je blizu jedinice na niskom intenzitetu svjetla. Međutim, na visokom intenzitetu dobivenom germicidnim lampama (oko 1 m W cm<sup>-2</sup> za lampu od 8 W ), vrijednost  $\delta$  je obično oko 0.01 za većinu poluvodičkih fotokatalitičkih sustava. Ova mala djelotvornost je zbog velikog broja faktora, koji uključuju gubitke refleksijom i raspršivanjem, te značajnu rekombinaciju elektron-šupljina na intenzitetu svjetla tipično nađenom u većini fotoreaktora.

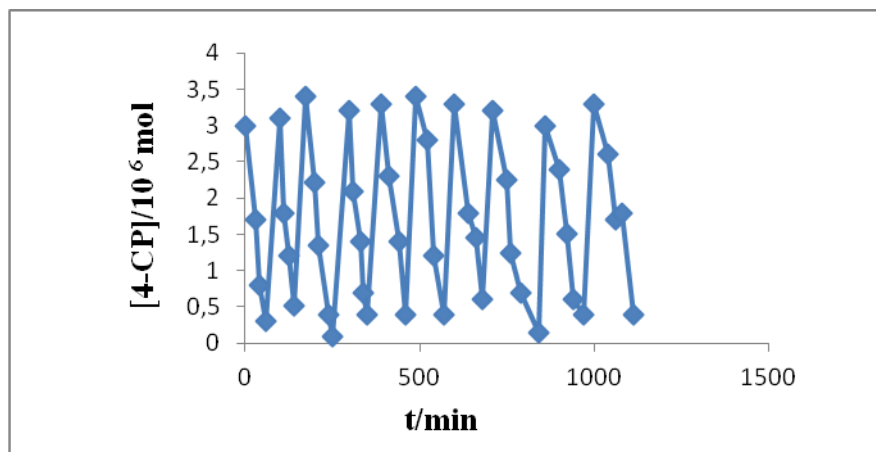
Nekoliko kinetičkih modela poluvodičke fotokatalize je razvijeno s jednadžbama za početnu brzinu poluvodičke fotokatalize koji su u skladu s jednadžbama (3.) i (4.) Dvije od najfavoriziranih mehanističkih shema uključuju ili napad adsorbiranog hidroksilnog radikala na adsorbirano onečišćivalo, ili reakciju adsorbiranog hidroksilnog radikala sa slobodnom molekulom onečišćivala kao korak koji određuje brzinu reakcije. Međutim, noviji radovi su pokazali da su parametri K (P) i K (O<sub>2</sub>) u jednadžbama (3). i (4.) ovisni o intenzitetu svjetla, što je (6.):

$$K(P)=K(P)' I^\beta \quad (6.)$$

gdje je  $\beta$  obično -1

TiO<sub>2</sub>, kada je upotrebljavan kao poluvodički fotokatalizator u reakciji (2.), obično pokazuje male ili neznatne gubitke u aktivnosti s ponavljajućom upotrebom. Ovo svojstvo fotokemijske izdržljivosti i dugovječnosti je dobro ilustrirano podacima na slici 3. koji pokazuju rezultate uzastopnih kinetičkih mjerenja u kojima je 4-CP mineraliziran kisikom korištenjem TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizatora. Iz ovih rezultata vidi se da čak nakon deset uzastopnih ciklusa, TiO<sub>2</sub> poluvodički fotokatalizator pokazuje malo ili nikakvo trošenje.





**Slika 3.** [4-CP] u ovisnosti o vremenu za deset uzastopnih mineralizacijskih ciklusa korištenjem iste disperzije  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Vertikalne linije odgovaraju ponovnom podešavanju [4-CP] na  $1.55 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , praćeno s 2 min u mraku, da se postigne adsorpcijska ravnoteža

Važno je naglasiti da rezultati eksperimenata provedenih u uvećanom mjerilu mogu biti dosta različiti od onih u laboratoriju. Najvažnije je to da  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator neće dobro funkcionirati ako ispitivana voda sadrži bilo kakva onečišćivala koja jako apsorbiraju UV svjetlo, kao što su bojila i humična kiselina. Niti će fotokatalizator funkcionirati ako su prisutni metalni ioni (kao npr. fero i feri ioni) koji se mogu istaložiti kao netopljivi, inertni oksidi i hidroksidi, na površinu poluvodičkog materijala i tako stvoriti pasivni sloj. Iako se to može riješiti kiselim pranjem, ipak predstavlja ograničenje ovoj tehnologiji. Kao posljedica toga, poluvodička fotokataliza, kao metoda obrade vode, je ograničena u primjeni na vode koje su prije filtrirane da se uklone čvrste tvari koje će se lako taložiti na površinu poluvodiča i tvari koje jako apsorbiraju UV svjetlo koje mogu biti prisutne, te deionizirana da se uklone slobodni metalni ioni koji mogu formirati netopljive okside i hidrokside na površini poluvodiča.

## 4. PRIMJENA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE U OBRADI OTPADNIH VODA

Istraživanje poluvodičke fotokatalize uglavnom je usmjereno na uklanjanje organskih onečišćenja iz vode, jer se mnogi organski spojevi mogu brzo i potpuno mineralizirati otopljenim kisikom, fotosenzibiliziranim s TiO<sub>2</sub>.

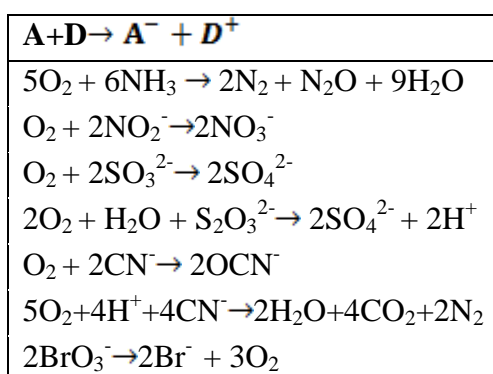
**Tablica 2.** Neki primjeri TiO<sub>2</sub> senzibilizirane fotomineralizacije organskih spojeva

| GRUPA SPOJEVA                  | PRIMJERI   |
|--------------------------------|--|
| Alkani                         | Metan, izo-butan, pentan, heptan, cikloheksan  |
| Haloalkani                     | Mono-, di-, tri- i tetraklormetan, tribrometan i 1,1,1-trifluor-2,2,2-trikloreten  |
| Alifatski alkoholi             | Metanol, etanol, izo-propil alkohol  |
| Alifatske karboksilne kiseline | Mravlja kiselina, octena kiselina, propionska i oksalna kiselina   |
| Alkeni                         | Propen, cikloheksen  |
| Haloalkeni                     | Perkloreten, dikloreten, i 1,1,2-trikloreten   |
| Aromatski spojevi              | Benzen i naftalen  |
| Haloaromatski spojevi          | Klorbenzen, 1,2-diklorbenzen i brombenzen  |
| Nitrohaloaromatski spojevi     | Diklornitrobenzen  |
| Fenoli                         | Fenol, hidrokinon, katehol, 4-metil katehol, rezorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> - i <i>p</i> -kresol   |
| Halofenoli                     | 2-,3- i 4-klorfenol, pentaklorfenol, 4-fluorfenol i 3,4-difluorfenol   |
| Aromatske karboksilne kiseline | Benzojeva kiselina, 4-aminbenzojeva kiselina, salicilna kiselina, <i>m</i> - i <i>p</i> -hidroksibenzojeva kiselina i klorhidroksibenzojeva kiselina |
| Polimeri                       | Polietilen i polivinilklorid   |
| Tenzidi                        | Polietilen glikol, trimetil fosfat i tetrabutil amonijev fosfat  |
| Herbicidi                      | Atrazin, simazin, prometron, bentazon  |
| Pesticidi                      | DDT, paration, lindan  |
| Bojila                         | Metilenska plava, Rodamin B, Metil oranž, Fluorescin, Reactive Black 5   |

U tablici 2. naveden je veliki broj grupa spojeva, kao i primjeri iz svake grupe, za koje je pokazano da mogu biti potpuno mineralizirani primjenom poluvodičke TiO<sub>2</sub> fotokatalize. Navedeni spojevi u tablici 2., uključuju i haloalkane poput kloroforma i tetraklormetana, koji imaju kancerogena svojstva, i često su nađeni u malim, ali mjerljivim vrijednostima u vodi za piće, koja je pročišćavana kloriranjem. Čini se da poluvodička fotokataliza može pronaći

svoju komercijalnu primjenu u proizvodnji vode za piće kao korak poslije kloriranja. Ostali spojevi navedeni u tablici 2., kao npr. tenzidi, hormoni, herbicidi, pesticidi i bojila vrlo su česta onečišćivala, koja u vodu mogu dospjeti sa farmi, domaćinstava i/ili industrije. Jedna od atraktivnih značajki poluvodičke fotokatalize je njena učinkovitost za razgradnju velikog broja onečišćivala, uključujući i ona koja se ne mogu lako razgraditi drugim procesima obrade vode, uključujući kloriranje. Poluvodička fotokataliza idealna je za obradu postojanih, opasnih, toksičnih i/ili nebiološki razgradivih onečišćivala.

**Tablica 3.** TiO<sub>2</sub>- senzibilizirani fotosustavi za uklanjanje toksičnih anorganskih spojeva



Osim uklanjanja organskih onečišćivala, poluvodička fotokataliza koristi se za senzibilizaciju fotokonverzije toksičnih anorganskih spojeva u bezopasne ili manje toksične. Nekoliko primjera takvih fotoreakcija senzibiliziranih s TiO<sub>2</sub> prikazane su u tablici 3. Takva poluvodička fotokataliza se može koristiti za oksidaciju nitrata, sulfita i cijanida i stvoriti relativno bezopasne produkte kao što su : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i CO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> također može fotosenzibilizirati razgradnju bromata do bromida i kisika, čak ako je razina bromatnih iona niža od 50 ppb. Bromat je kancerogen i nađen je u ppb koncentracijama u vodi za piće koja je bila pročišćena kloriranjem. Uklanjanje bromatnih iona u ppb koncentracijama predstavlja glavni problem za industriju koja se bavi proizvodnjom pitke vode, ali poluvodička fotokataliza može ponuditi jednostavna i učinkovita rješenja.

Poluvodička fotokataliza je također u mogućnosti razgraditi biološki materijal poput bakterija, virusa i plijesni.

## **5. IMOBILIZACIJA S, N – KODOPIRANOG TiO<sub>2</sub> NA STAKLENE KUGLICE<sup>2</sup>**

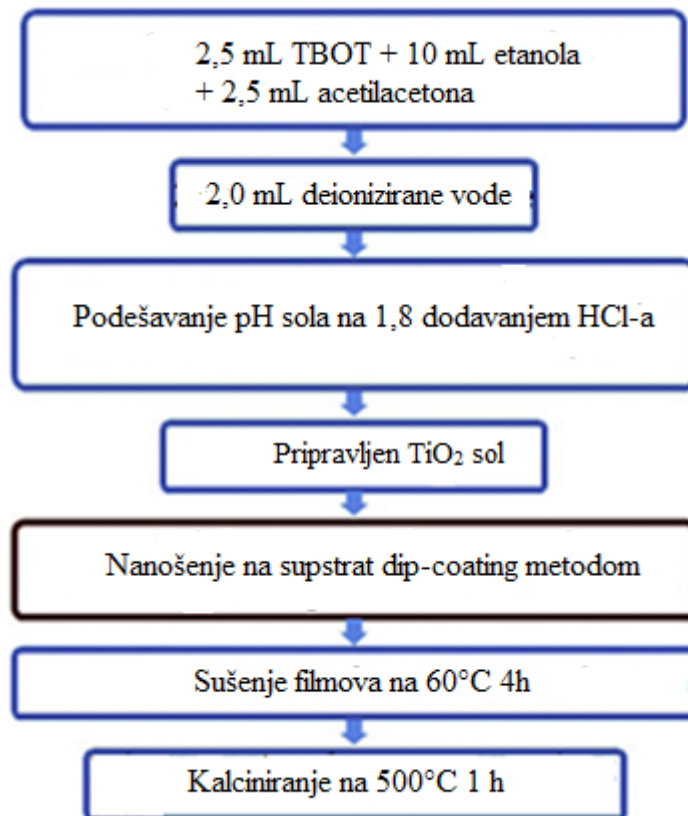
Imobilizacija TiO<sub>2</sub> kodopiranog sumporom i dušikom provedena je sol-gel i dip-coating metodom. Fotokatalitička aktivnost određena je na temelju razgradnje bojila metil oranža (MO) u vodi.

### **5.1. Sol-gel metoda**

TiO<sub>2</sub> sol je dobiven hidrolizom tetrabutil orto titanata (TBOT) u kiselim uvjetima. U ovom postupku, 2,5 mL TBOT-a, 10 mL etanola i 2,5 mL acetilacetona (acac) se pomiješaju. Acac koji ima ulogu kelirajućeg sredstva u otopini dodaje se kako bi se spriječilo taloženje TBOT-a. Magnetsko miješanje provodi se u trajanju od 30 minuta, dok se ne postigne bistra žuta otopina. Potom se doda 2,0 mL deionizirane vode u gornju otopinu, a uzorak se miješa više od 10 minuta. pH sola je podešen na 1,8 dodavanjem otopine HCl-a. CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (tiourea) je korištena kao izvor dušika i sumpora koji proširuju fotokatalitičku aktivnost TiO<sub>2</sub> na vidljivo svjetlo. Nakon miješanja sola u trajanju od 2 sata, dobiva se stabilni sol. Ova otopina je pripremljena za nanošenje na podlogu. Za usporedbu aktivnosti, čisti TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> dopiran s CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S priređeni su na isti način. Priprava TiO<sub>2</sub> otopine sol-gel metodom prikazana je shematski na slici 4.

### **5.2. Dip-coating metoda**

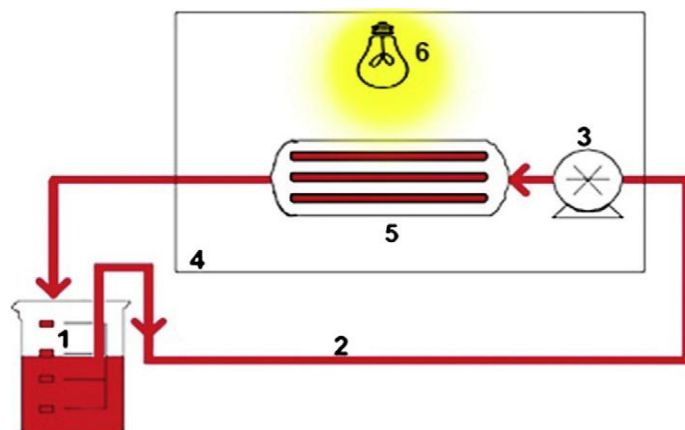
Prije samog oblaganja, staklene kuglice promjera 0,5 mm su očišćene deterdžentom i obrađene su razrijeđenom klorovodičnom kiselinom u vremenu od 24 sata, a potom su potpuno isprane deioniziranom vodom te su osušene na temperaturi od 105°C u vremenu od 2 sata. Oblaganje dip-coating tehnikom korišteno je za imobilizaciju TiO<sub>2</sub> na staklene kuglice. Nakon toga su se kuglice sušile u sušioniku na temperaturi od 60°C u vremenu od 4 sata, a potom su kalcinirane na temperaturi od 500°C u vremenu trajanja od jednog sata.



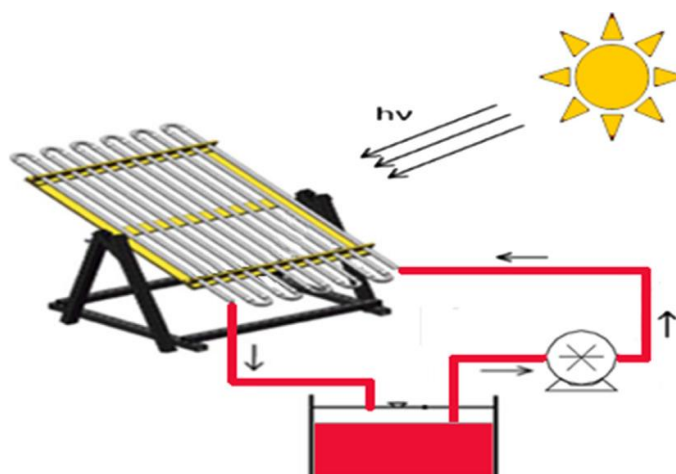
**Slika 4.** Priprema  $\text{TiO}_2$  otopine sol-gel metodom

### 5.3. Fotoreaktor

Eksperimenti su provedeni u laboratorijskom fotoreaktoru i u fotoreaktoru u uvećanom mjerilu. Sheme reaktora prikazane su na slikama 5 i 6. Laboratorijski reaktor sastoji se od 3 cilindrična stakla duljine 7,5 cm, a uvećani reaktor od 18 cilindričnih stakala duljine 200 mm. Stakla su napunjena s  $\text{TiO}_2$  premazanim kuglicama i smještene su iznad ogledala. Protok onečišćene vode volumena 200 mL, odnosno 4000 mL bio je 1,2 mL/s. Izvor zračenja je lampa koja emitira vidljivo svjetlo udaljena 12 cm od stakla odnosno sunčevo svjetlo kod uvećanog fotoreaktora.



**Slika 5.** Laboratorijski fotoreaktor: (1) čaša, (2) gumene cijevi, (3) pumpa, (4) solarna kutija, (5) fotoreaktor s ogledalom te (6) lampa.



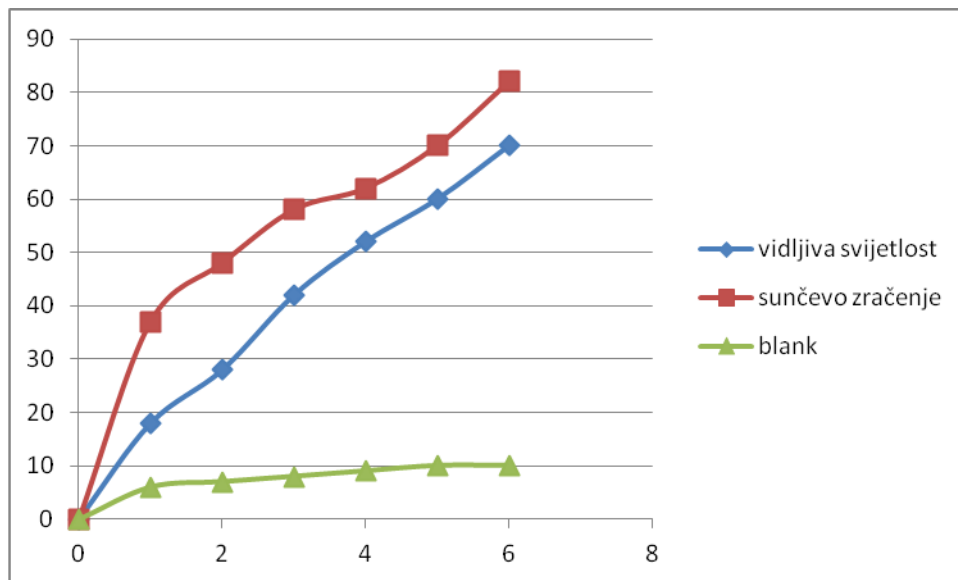
**Slika 6.** Fotoreaktor u uvećanom mjerilu

#### 5.4. Reakcijska otopina

Da se ocjeni fotokatalitička aktivnost S, N – kodopiranog  $\text{TiO}_2$  imobiliziranog na staklene kuglice provedena je solarna fotodegradacija bojila metil oranž (MO) u otopini koncentracije 7 mg/L.

## 5.5. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje

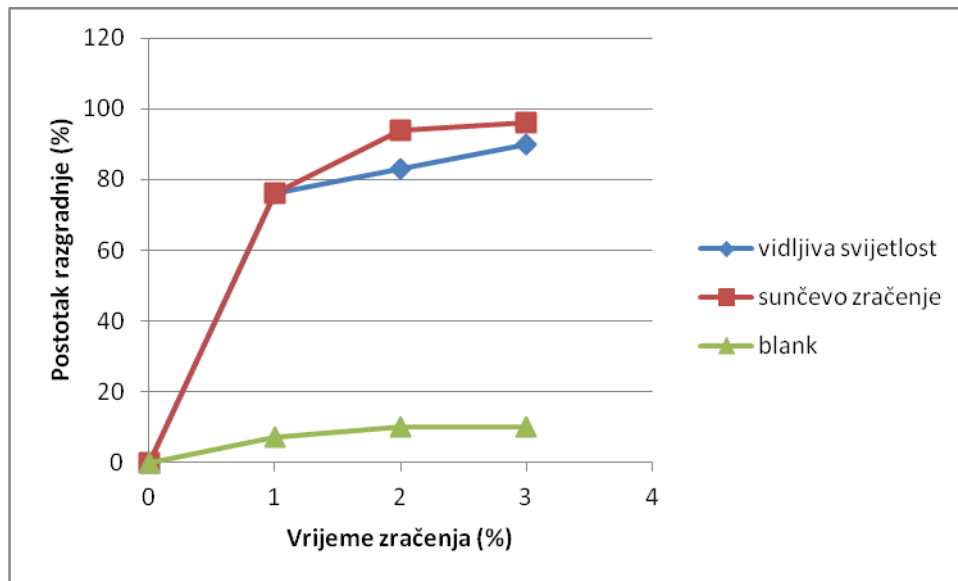
Na slici 7 prikazana je vremenska ovisnost razgradnje metil-oranža u prisutnosti čistog  $\text{TiO}_2$  uz vidljivu svjetlost i uz sunčevo zračenje.



**Slika 7.** Stupanj razgradnje metil oranža (MO) u prisutnosti čistog  $\text{TiO}_2$  uz vidljivo i sunčevo zračenje i bez prisutnosti fotokatalizatora (blank)

Jasno je vidljivo da je djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metil oranža uz sunčevo zračenje mnogo veća nego uz vidljivo svjetlo u istom vremenskom periodu.

Na slici 8 prikazana je vremenska ovisnost razgradnje metil oranža u prisutnosti  $\text{TiO}_2$  dopiranog tioureom uz vidljivo zračenje i sunčevo zračenje.



**Slika 8.** Stupanj razgradnje metil oranža (MO) u prisutnosti S, N – TiO<sub>2</sub> uz vidljivo i sunčevo zračenje i bez prisutnosti fotokatalizatora (blank)

Slika 8 pokazuje jednaku razgradnju metil oranža i uz sunčevo zračenje i uz vidljivu svjetlost u vremenu zračenja od jednog sata, a potom povećanu razgradnju uz sunčevo zračenje u odnosu na vidljivu svjetlost u daljnjem zračenju od 3 sata.

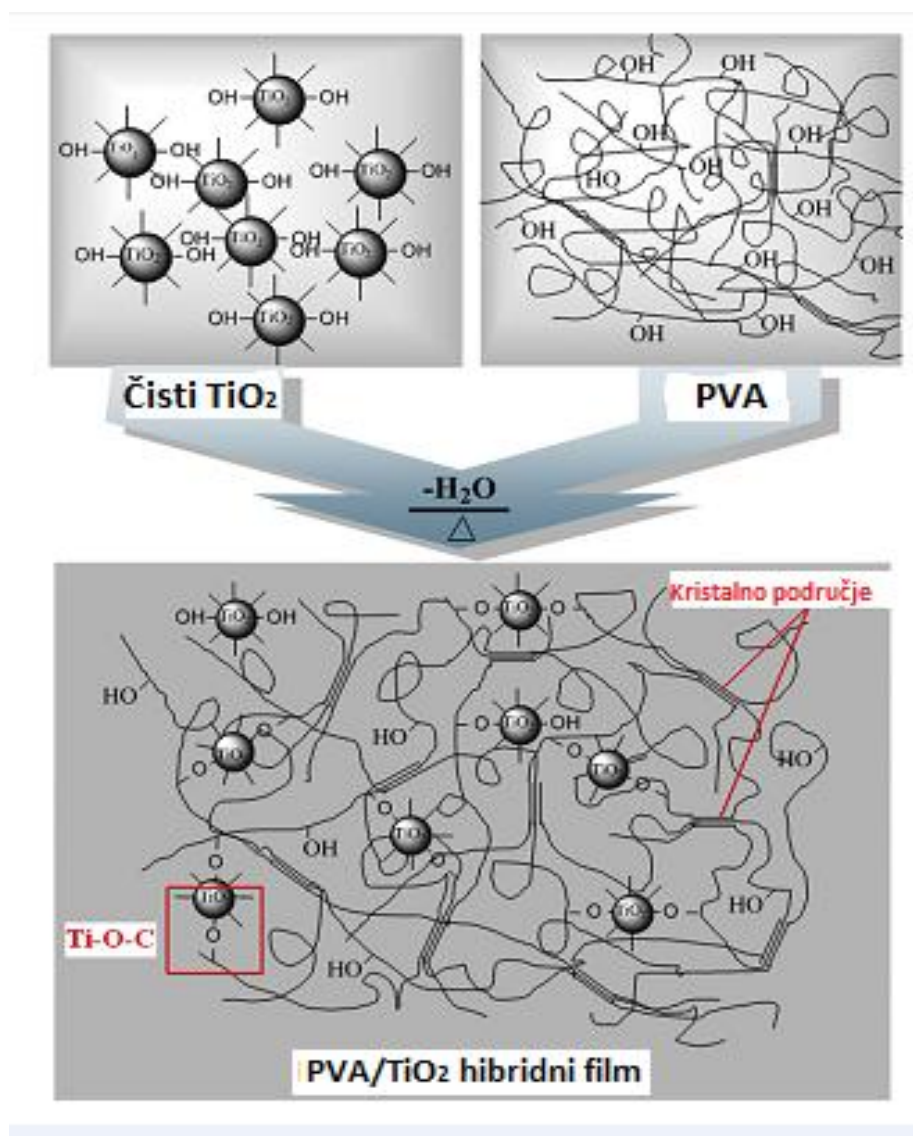
Usporedbom slike 7 i 8 očito je da imobilizirani S, N-TiO<sub>2</sub> film ima veću fotokatalitičku aktivnost uz vidljivo i sunčevo svjetlo.

S,N-kodopirani TiO<sub>2</sub> pokazao je dobru fotokatalitičku aktivnost u području vidljivog zračenja. Metil oranž (MO) je 96% razgrađen pod sunčevom zračenju nakon 3 h uz S, N-TiO<sub>2</sub> fotokatalizator imobiliziran na staklene kuglice.



## 6. IMOBILIZACIJA TiO<sub>2</sub> NANOČESTICA U POLIMERNIM SUBSTRATIMA<sup>3</sup>

TiO<sub>2</sub> nanočestice imobilizirane su u matrici polivinil-alkohola (PVA) metodom lijevanja otopine u kombinaciji s postupkom termičke obrade. Formira se Ti-O-C kemijska veza reakcijom dehidracije između TiO<sub>2</sub> i PVA tokom procesa termičke obrade te se TiO<sub>2</sub> nanočestice kemijski imobiliziraju u matrici PVA. Fotokatalitička aktivnost imobiliziranog TiO<sub>2</sub> ocijenjena je na temelju razgradnje bojila metil oranža (MO) u vodi. Shematski prikaz imobilizacije TiO<sub>2</sub> u PVA matrici Ti-O-C kemijskom vezom prikazan je na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz imobilizacije TiO<sub>2</sub> u PVA matrici Ti-O-C kemijskom vezom

## 6.1. Priprema PVA/TiO<sub>2</sub> hibridnih filmova

PVA/TiO<sub>2</sub> hibridni filmovi pripravljeni su u dva koraka: lijevanjem otopine i termičkom obradom

### *Lijevanje otopine*

TiO<sub>2</sub> nanočestice se raspršuju u deioniziranoj vodi pod ultrazvukom u trajanju od 2 sata. PVA je potom dodan u TiO<sub>2</sub> suspenziju, nakon čega slijedi mehaničko miješanje pri 95°C u trajanju od jednog sata. Zatim se otopina PVA/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O neprekidno miješa na 60°C tijekom 3 sata. Nakon toga, tikvica koja sadrži smjese otapala se ostavi na zraku kako bi se uklonili zračni mjehurići i kako bi se otopina ohladila do sobne temperature. Nastala viskozna smjesa bez mjehurića se stavi na čistu staklenu ploču da bi se dobio sloj debljine od 1 cm. Otapalo ispari preko noći na sobnoj temperaturi. Na kraju, skupljena suha hibridna prevlaka debljine je oko otprilike 60 μm. Težinski udio TiO<sub>2</sub> u odnosu na PVA je varirao (1, 3, 5, 7, 10 i 12 wt%), a dobiveni hibridni filmovi označeni su kao M1, M3, M5, M7, M10 i M12.

### *Termička obrada*

Regenerirani hibridni filmovi koji su izrezani u kvadratni oblik 20 mm x 20 mm su toplinski obrađeni u vakuumu pri prazličitim temperaturama za različita vremena. Slijedi se nomenklatura filmova MX-Y-Z gdje je: M=PVA/TiO<sub>2</sub> hibridni film, X=maseni udio (1, 3, 5, 7, 10, 12) TiO<sub>2</sub> u PVA u početnom sustavu otopine izražen jedinicom wt%, Y=temperatura obrade (140, 160, 180, 200) u °C, Z=vrijeme termičke obrade (0,5, 2, 4, 6, 10) iskazano u satima, h.

## 6.2. Fotoreaktor

Fotokatalitička reakcija se provodi u UV analizatoru (UV-3000) prikazanom na slici 10. Niz lampi (8 W x 6) nalazi se ispod prozirne ploče s izvorom UV svjetlosti valne duljine od 300 nm. Prije zračenja svaki uzorak filma kvadratnog oblika sadržava 10 mg TiO<sub>2</sub> nanočestica koji su uronjeni u 10 mL otopine metil oranža u spremniku. Potom se ti spremnici stave paralelno na prozirnju ploču, a UV svjetlo osvjetli dno spremnika. Prosječan intenzitet UV

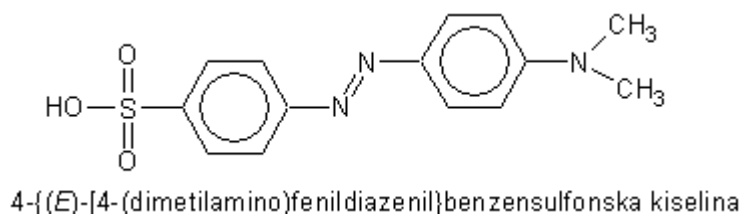
svijetla mjeri se UV radiometrom ( $90 \pm 10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ). Kako bi izbjegli promjenu koncentracije uzrokovanu isparavanjem otopine tokom ozračivanja posude se zatvore parafinskim filmom..



**Slika 10.** Prikaz UV-3000 analizatora u kojem se određivala fotokatalitička aktivnost

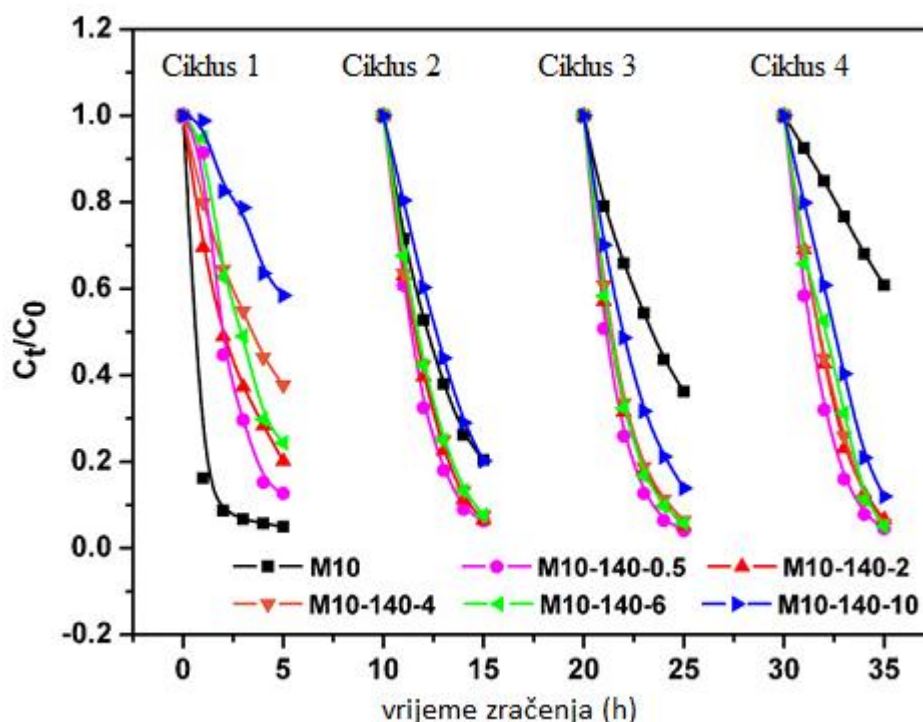
### 6.3. Reakcijska otopina

Fotokatalitička aktivnost uzoraka PVA/TiO<sub>2</sub> hibridnih filmova ustanovljena je na temelju stupnja razgradnje metil oranža (MO) u vodenoj otopini početne koncentracije 15 mg/L. Kemijska struktura bojila metil oranž prikazana je na slici 11.



**Slika 11.** Kemijska struktura bojila metil oranž

#### 6.4. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje



**Slika 12.** Promjena koncentracije metil oranža tijekom četiri ciklusa u prisutnosti PVA/TiO<sub>2</sub> hibridnih filmova termički obrađenih na 140°C u različitim vremenima

Promjena koncentracije metil oranža tijekom četiri ciklusa u prisutnosti PVA/TiO<sub>2</sub> hibridnih filmova termički obrađenih na 140°C u različitim vremenima prikazana je na slici 12. Usporedbom s termički neobrađenim uzorkom M10 uzorci filmova od M10-140-0,5 do M10-140-10 pokazuju sličnu i stabilnu fotokatalitičku aktivnost kada dosegnu ravnotežu bubrenja nakon prvog ciklusa. To je zbog činjenice da temperatura više nego vrijeme utječe na stupanj kristalnosti PVA/TiO<sub>2</sub> hibridnih filmova. Prema tome može se zaključiti da na fotokatalitičku aktivnost PVA/TiO<sub>2</sub> hibridnih filmova uglavnom utječe temperatura termičke obrade, a manje vrijeme

Pripremljeni PVA/TiO<sub>2</sub> hibridni filmovi pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost i nakon više ciklusa fotokatalitičke razgradnje metil oranža (MO) u vodenoj otopini. Rezultati su pokazali kako hibridni filmovi s 10 wt% TiO<sub>2</sub> obrađeni na temperaturi od 140°C u vremenu

od 2 sata imaju najveću fotokatalitičku aktivnost. To se može pripisati Ti-O-C kemijskoj vezi između  $\text{TiO}_2$  i PVA matrice koja je čvrsto vezala  $\text{TiO}_2$  nanočestice za hibridni film. Ova metoda je prikladna za pripravu materijala s visokom fotokatalitičkom aktivnosti koji se može koristiti u više ciklusa što je vrlo važno za korištenje u industrijskoj obradi otpadnih voda.

## **7. IMOBILIZACIJA $\text{TiO}_2$ NA METALNIM NOSAČIMA <sup>4</sup>**

Fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  imobiliziranog na tri različita metalna nosača (nehrđajućem čeliku, bakru i titanu) istraživana je korištenjem dikloroctene kiseline (DCA) i oksalne kiseline kao modelnih spojeva. Imobilizacija  $\text{TiO}_2$  provedena je novim procesom hladnog raspršivanja.

### **7.1. Tehnika hladnog raspršivanja**

Hladno raspršivanje je relativno nov termalni proces raspršivanja koji omogućuje proizvodnju premaza bez značajnijeg zagrijavanja praškaste sirovine. Zbog toga je u hladnom moguće izbjeći transformaciju faza iz anatasa u rutil i tako sačuvati fotokatalitički aktivnu fazu anatasa. Nasuprot konvencionalnim tehnikama termalnog raspršivanja, temperature plina su dovoljno niske i vrijeme izlaganja vrućoj struji plina je dovoljno kratko da se izbjegne taljenje čestica. Budući da je posljednjih godina proces hladnog raspršivanja postao osnovni industrijski proces raspršivanja, proizvodnja velikih razmjera aktivnih površina na metalnim nosačima je obećavajući izazov. Nadalje, ovaj proces omogućava korištenje metalnih nosača s relativno niskom težinom kao što je npr. aluminij. Stoga ukupna težina sustava tako neće premašiti onu gdje je fotokatalizator imobiliziran na staklenom nosaču.

U istraživanju je hladno raspršivanje provedeno sustavom CGT Kinetiks 8000 koji je prikazan na slici 13 sa dušikom kao procesnim plinom, standardnom mlaznicom tipa 24 WC-Co i dozatorom praha CGT PF 4000. Brzina doziranja praha (0,22 g/s) i brzina pištolja za raspršivanje (320 mm/s) bile su konstantne. Procesni parametri hladnog raspršivanja  $\text{TiO}_2$  premaza bili su sljedeći: temperatura plina 800°C i tlak 4 MPa. Metalni nosači su fiksirani na udaljenosti od 60 mm. Premazi  $\text{TiO}_2$  su dobivani nakon jednog prolaza raspršivanja.

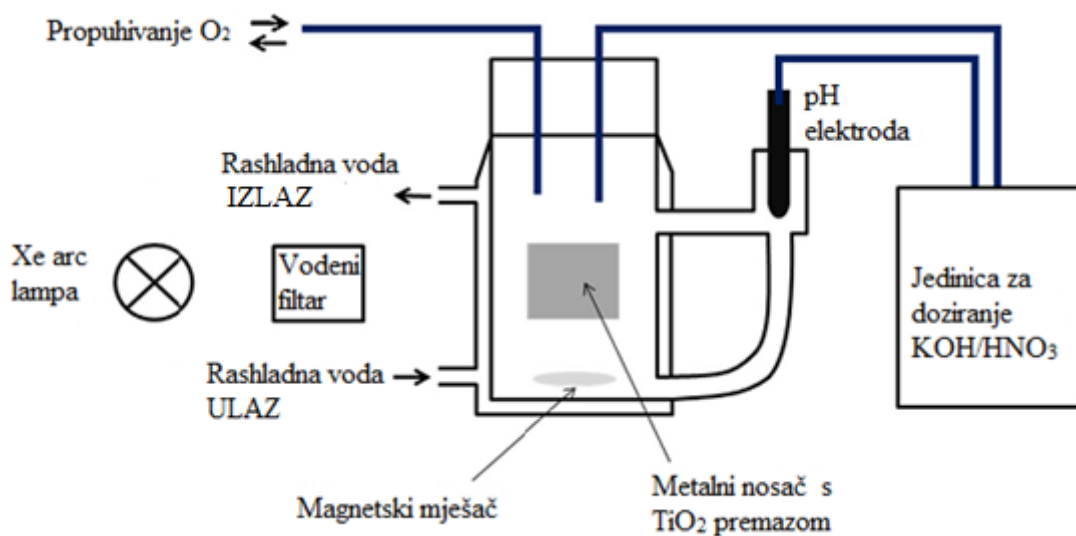
Raspršivani materijal bio je TS40 TiO<sub>2</sub> (Hombikat) koji se sastoji od anatasa s prosječnom veličinom čestica 15-20 nm i specifičnom površinom 50 m<sup>2</sup>/g. Količina deponiranog TiO<sub>2</sub> na svaki metal bila je oko 20 g/m<sup>2</sup>. Debljina pripremljenih filmova nije bila jednolična, varirala je između 5-6 μm s maksimumom oko 10 μm.



**Slika 13.** CGT Kinetiks 8000 ; tehnologija hladnog raspršivanja

## 7.2. Fotoreaktor

Fotokatalitička razgradnja odabranih organskih spojeva provedena je u staklenom reaktoru s rashladnim plaštem i uz magnetsko miješanje prikazana je na slici 14.



**Slika 14.** Shema postavljanja eksperimenta fotokatalitičke razgradnje

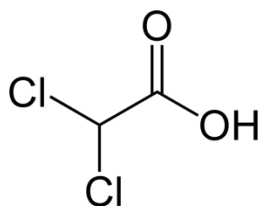
Radi održavanja konstantne vrijednosti pH tijekom provođenja fotokatalize reaktor je povezan s pH elektrodom i jedinicom za doziranje KOH i HNO<sub>3</sub>. Jedinica za svjetlosno zračenje prikazana je na slici 15 i sastoji se od ksenon lampe (Xe arc) od 450 W (Philips) , kućišta (LAX 1450) i izvora napajanja (SVX 1450). Između lampe i stakla reaktora smješten je vodeni filter da zaštiti reakcijsku otopinu od prekomjernog zagrijavanja uzrokovanog zračenjem. Tijekom eksperimenata temperatura je držana konstantnom na 25°C pomoću termostatisane kupelji. Propuhivanje kisikom je korišteno u svim eksperimentima. Fotokatalitička degradacija odabranih spojeva provedena je na TiO<sub>2</sub> premazu na nehrđajućem čeliku, bakru ili titanu praćena je kroz 160 minuta. Reakcijska otopina je radi postizanja adsorpcijske ravnoteže miješana u mraku 24 sata. Volumen reakcijske otopine bio je 230 ml. U određenim vremenskim intervalima uziman je 1 ml reakcijske otopine, a koncentracija spoja određena je pomoću visoko djelotvorne ionske kromatografije (HPIC).



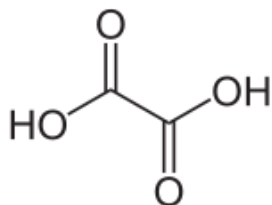
**Slika 15.** SVX 1450 i LAX 1450 : izvor napajanja i kućište lampe

### 7.3. Reakcijska otopina

Za ocjenu djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje korištena je dikloroetena kiselina (DCA) i oksalna kiselina (OA).  $\text{TiO}_2$  premaz na metalnim nosačima uronjen je u reaktor koji je sadržavao 230 ml otopine DCA ili OA. Obje otopine su pripravljene u 10 mM  $\text{KNO}_3$  da bi se ionska jakost održavala konstantnom. Početna koncentracija DCA bila je 1 mM, pH podešen na 3,0, dok je početna koncentracija OA bila 2 mM i pH podešen na 3,7.



dikloroetena kiselina,  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$



oksalna kiselina,  $\text{HOOC-COOH}$  ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )

### 7.4. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje

Fotokatalitička razgradnja dva modelna spoja OA i DCA s  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorom na metalnim nosačima pokazala je da se OA može djelotvornije fotokatalitički razgraditi nego DCA. Nađeno je da je bakar kao nosač fotokemijski aktivan i proizvodi kemijske vrste koje ulaze u vodeni medij, pa iako je pokazao najveću djelotvornost, zbog toga nije prikladan za primjenu u fotokatalizi u zaštiti okoliša. Nehrdajući čelik i titan su u tu svrhu pogodniji materijali. Djelotvornost fotokatalize za razgradnju OA i DCA s  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorom imobiliziranim na različite metalne nosače u opisanom fotoreaktoru kod predhodno navedenih uvjeta prikazana je u tablici 4.



**Tablica 4.** Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje OA i DCA s TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom imobiliziranim na metalne nosače

| Nosač TiO <sub>2</sub> | Razgradnja,%<br>(1 - c/c <sub>0</sub> ) 100 |     |
|------------------------|---|-----|
|                        | OA  | DCA |
| nehrđajući čelik       | 60  | 30  |
| bakar                  | 70  | 30  |
| titan                  | 40  | 20  |

Različita fotokatalitička aktivnost TiO<sub>2</sub> na različitim metalnim nosačima može se objasniti temeljem izračunatih vrijednosti fotonske djelotvornosti što je prikazano u tablici 5. Fotonska djelotvornost ( $\xi$ ) opisuje broj molova transformiranih molekule reaktanta (ili formiranih molova molekula produkta) podijeljenih sa brojem fotona (nf) na danoj valnoj duljini koja ulazi u reaktor.

U ovom istraživanju fotonska djelotvornost  $\xi$  izračunata je korištenjem jednadžbi 7 i 8.

$$\xi = \frac{\text{brzina razgradnje (mol/s)}}{\text{tok fotona (molh v/s)}} = \frac{V \cdot \Delta c}{I_0 \cdot A \cdot \Delta t} \quad (7)$$

$$I_0 = \frac{I \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot N_A} \quad (8)$$

, gdje je V volumen reaktora,  $\Delta c/\Delta t$  brzina razgradnje, A osvijetljena površina (8,04 cm<sup>2</sup>), I<sub>0</sub> fluks fotona, I intenzitet svjetla,  $\lambda = 365$  nm, N<sub>A</sub> Avogadrova konstanta, h Plancova konstanta i c brzina svjetlosti.

**Tablica 5.** Fotonska djelotvornost u % za fotokatalitičku razgradnju OA i DCA na TiO<sub>2</sub> premazima na različitim metalima

| Metalni nosač    | Fotonska djelotvornost, $\xi$ (%) |      |
|------------------|-----------------------------------|------|
|                  | OA                                | DCA  |
| nehrđajući čelik | 2,28                              | 0,66 |
| bakar            | 2,62                              | 1,03 |
| titan            | 1,62                              | 0,49 |

## **8. ZAKLJUČAK**

Prikazana je metoda lijevanja otopine praćena termičkom obradom za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  na polimere, sol-gel metoda s dip coating tehnikom za nanošenje  $\text{TiO}_2$  na staklene kuglice i metoda hladnog raspršivanja za imobilizaciju  $\text{TiO}_2$  na metale. Fotokatalitička aktivnost imobiliziranih  $\text{TiO}_2$  nano čestica u sva tri slučaja, uspoređena sa onom za suspenziju  $\text{TiO}_2$ , je djelotvorna za razgradnju ispitivanih organskih spojeva. Ove metode su prikladne za pripremu materijala s visokom fotokatalitičkom aktivnosti koji se može koristiti u više ciklusa što je vrlo važno za primjenu  $\text{TiO}_2$  katalizatora u industrijskoj obradi otpadnih voda.

## 9. LITERATURA

- [1] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Iw a Publishing, London, 2004.
- [2] H. Khalilian, M. Behpour, V. Atouf and S. N. Hosseini, Immobilization of S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation, *Solar Energy* 112 (2015) 239-245.
- [3] P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, J. Zhao and S. Liu, Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 227-228 (2012) 185-194.
- [4] I. Ivanova, J. Schneider, H. Gutzmann, J. O. Kliemann, F. Gartner, T. Klassen, D. Bahnemann, C. B. Wendive, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Today* 209 (2013) 84-90.

## 10. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Krunoslav Šlogar

Adresa: Gundulićeva 41, 10000 Zagreb

E-mail: krunoslavslogar8@gmail.com

Datum rođenja: 25.07.1991.

Školovanje:

Osnovna škola: Ivana Gundulića (1998.-2006.)

Srednja škola : Prirodoslovna škola Vladimira Preloga (2006.-2010.)

Strani jezici: Engleski jezik

Tehničke vještine: Poznavanje rada na računalu u Microsoft Office programu

Stručnu praksu odradio sam u INA-industrija nafte d.d u Zagrebu.