

Priprema i ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora aktivnih pod Sunčevim zračenjem

Piškor, Dorotea

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:189749>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dorotea Piškori

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujari 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dorotea Piškor

**Priprema i ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora aktivnih pod Sunčevim
zračenjem**

Mentor: izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

2. doc. dr. sc. Marin Kovačić

3. prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2020.

Zahvaljujem svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću na uloženom trudu pri izradi diplomskog rada. Veliko hvala doc. dr. sc. Marinu Kovačiću na brojnim savjetima, prenesenom znanju i uloženom vremenu prilikom izrade diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem mojim roditeljima, bratu, obitelji i prijateljima na ukazanoj podršci i razumijevanju tijekom cijelog školovanja.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, u okviru istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Nanokatalizatori aktivirani Sunčevim zračenjem u tehnologijama zaštite okoliša“ (HRZZ-IP-2018-1982).



SAŽETAK

Sve veća prisutnost farmaceutika u okolišu izaziva zabrinutost istraživača, stoga se pokušava pronaći adekvatan način smanjenja takvog onečišćenja. Jedan od razloga za zabrinutost uslijed prisutnosti antibiotika u okolišu općenito je razvoj rezistentnih sojeva patogenih bakterija. Napredne oksidacijske tehnologije, a osobito fotokatalitički procesi, su perspektivno rješenje za uklanjanje farmaceutskih onečišćivala iz otpadnih voda.

Titanijev dioksid (TiO_2) kao fotokatalizator intenzivno se istražuje za primjenu u procesima pročišćavanja otpadnih voda. U takvim procesima koristi se kao fotokatalizator, za fotokatalitičku razgradnju brojnih onečišćivala. TiO_2 se pojavljuje u trima kristalnim oblicima: anatas, rutil i brukit; pri čemu fotokatalitičku aktivnost pokazuju anatas i rutil. Zbog svoje velike zabranjene zone TiO_2 apsorbira samo UV svjetlost, koja čini svega oko 5% ukupnog Sunčevog zračenja. Kako bi se povećala aktivnost TiO_2 u vidljivom dijelu spektra Sunčevog zračenja TiO_2 se modificira dopiranjem metalima i nemetalima te stvaranjem heterojunkcijskih kompozita. U ovome radu prikazan je literaturni pregled postupaka modifikacije TiO_2 s ciljem smanjenja širine zabranjene zone i povećanjem aktivnosti pod vidljivim zračenjem.

Ključne riječi: fotokataliza, farmaceutska mikroonečišćivala, višekomponentni fotokatalizator, titanijev dioksid.

ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals in the environment is a reason for concern for researchers, therefore an adequate method for reducing this type of pollution needs to be discovered. One of the reasons for concern about the presence of antibiotics in the environment generally, is the development of resistant strains of pathogen bacteria. Advanced oxidation processes, especially photocatalytic processes are prospective solution for the removal of pharmaceuticals from waste waters.

Titanium dioxide (TiO_2), as a photocatalyst, is being researched intensively in the operations of waste water treatment. In these processes, it is being used as photocatalyst, for photocatalytic degradation of many pollutants. TiO_2 is present in three main crystal forms: anatase, rutile and brookite; while anatase and rutile showing photocatalytic activity. However due to its prohibitively large band gap, TiO_2 absorbs only UV light, which makes only 5% of total sunlight. In order to increase the activity of TiO_2 in the visible part of the spectrum, it needs to be doped with metals and nonmetals or heterojunctions composites need to be generated. In this work, a literature overview of TiO_2 modifications for band gap narrowing and enhancement of activity under visible light is presented.

Keywords: photocatalysis, pharmaceutical micropollutants, multicomponent photocatalyst, titanium dioxide.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Onečišćenje voda farmaceuticima	2
3. PREGLEDNI DIO	7
3.1. Fotokataliza	7
3.1.1. Heterogena fotokataliza	9
3.2. Fotokataliza s titanijevim dioksidom	11
3.2.1. Imobilizacija fotokatalizatora	14
3.2.2. Regeneracija fotokatalizatora	16
3.3. Kompozitni fotokatalizatori	17
3.3.1. Dopiranje metalnim kationima	18
3.3.1.1. Manganom dopiran TiO ₂	19
3.3.1.2. Željezom dopiran TiO ₂	19
3.3.1.3. Kobaltom dopiran TiO ₂	20
3.3.1.4. Bakrom dopiran TiO ₂	20
3.3.1.5. Molibdenom dopiran TiO ₂	21
3.3.1.6. Rutenijem dopiran TiO ₂	22
3.3.1.7. Srebrom dopiran TiO ₂	22
3.3.2. Dopiranje nemetalnim anionima	22
3.3.2.1. Ugljikom dopiran TiO ₂	23
3.3.2.2. Dušikom dopiran TiO ₂ (N-TiO ₂)	24
3.3.3. Heterojunkcijski kompoziti	30
3.3.3.1. Konvencionalni heterojunkcijski sustavi	30
3.3.3.2. Nova generacija heterojunkcijskih sustava	31
3.4. Fotokatalitička obrada farmaceutskih mikroonečišćivala	36
4. RASPRAVA	39
5. ZAKLJUČAK	42
POPIS SIMBOLA I KRATICA	43
LITERATURA	45
ŽIVOTOPIS	54

1. UVOD

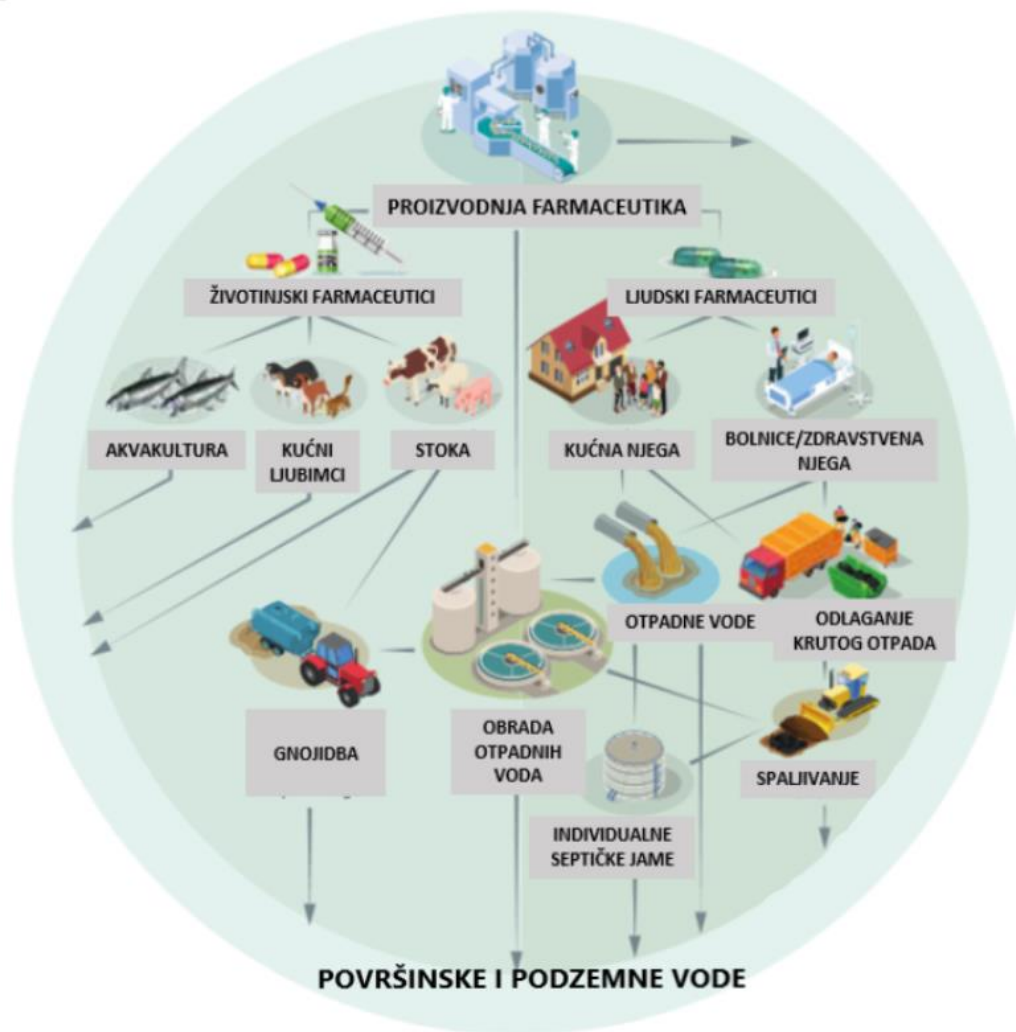
Iscrpljivanje svjetskih rezervi fosilnih goriva kako bi se dobila energija uvelike utječe na okoliš, a prirodni izvor energije, Sunčevo zračenje danas je prioritet u razvoju tehnologije i industrije. Kako je kemijski sastav otpadnih voda kompleksan sve je veća potreba za razvojem novih tehnologija obrade kako bi se omogućilo smanjenje koncentracije mikroonečišćujućih tvari primjenom bioloških, fizikalnih i kemijskih postupaka. Međutim, danas se najviše istražuju napredni oksidacijski procesi jer su se konvencionalni pokazali nedostatnim, posebice za uklanjanje metabolički aktivnih tvari iz okoliša prisutnih u mikro- i nano- koncentracijama. Rastuća svijest o opasnosti od kroničnog izlaganja takvim tvarima potakla je razvoj naprednih oksidacijskih procesa. Među naprednim oksidacijskim procesima ističu se fotokatalitički procesi, posebice oni koji se odvijaju pod djelovanjem Sunčevog zračenja. Fotokatalitički procesi odlikuju se jednostavnošću, efikasnošću i relativno niskom cijenom. Dugoročno gledano, ukoliko se farmaceutici, osobito antibiotici ne uklanjaju iz otpadnih voda, može doći do razvitka bakterijske rezistentnosti, genotoksičnosti te endokrinih poremećaja organizama u vodenom okolišu. U okoliš dospijevaju raznim putevima, a neki od njih su ispuštanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda te nepropisno odlaganje neiskorištenih farmaceutika. Svoje mjesto u primjeni za fotokatalitičku razgradnju mikroonečišćivala pronašao je titanijev dioksid (TiO_2). On se najčešće koristi zbog svoje kemijske i termičke stabilnosti, niske toksičnosti, visoke katalitičke aktivnosti i niske cijene. Iako je TiO_2 djelotvoran katalizator, nedostatak mu je velika širina zabranjene zone, koja uvjetuje zračenje ultraljubičastog dijela spektra za adekvatnu aktivnost. Stoga su razvijeni i drugi sustavi za učinkovito uklanjanje farmaceutika iz vodenog medija. Primjerice nemetalima dopirani, posebice dušikom dopiran titanijev dioksid (N- TiO_2), pokazuje još veću učinkovitost uklanjanja. Posljednjih nekoliko godina istražuju se heterojunkcijski višekomponentni kompoziti koji su također pokazali učinkovitost uklanjanja i širu primjenu u budućnosti.

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje voda farmaceuticima

Istraživanjem okoliša posljednjih nekoliko desetljeća, osim konvencionalnih onečišćivala kao što su poliklorirani, bifenili i policiklički aromatski ugljikovodici čije je unošenje regulirano zakonskim propisima, pozornost se skreće na tzv. nova onečišćivala, odnosno mikroonečišćivala. Nova onečišćivala podrazumijevaju spojeve koji se ispuštaju u okoliš te ne postoji zakonska regulativa kojom bi se takvi postupci regulirali. Jednu od najvažnijih skupina novih onečišćivala predstavljaju farmaceutici ili farmaceutski aktivni spojevi [1]. Koncentracija farmaceutika u okolišnim vodama (ng- μ g/L) smatra se netoksičnima izravno za ljudsko zdravlje, no nije takav slučaj u biljnom i životinjskom svijetu. Farmaceutici nisu sintetizirani kao bioakumulativne tvari ali zbog stalnog priljeva u okoliš iz različitih izvora i učestaloj otpornosti ka abiotičkoj razgradnji, stvaraju veći problem za okoliš u odnosu na druge onečišćivače. Zbog štetnih učinaka na vodeni okoliš, okvirna direktiva EU o vodama je uključila farmaceutike na *watch*-listu. Ovaj popis uključuje insekticide, herbicide, kreme za sunčanje, nekoliko antibiotika, neke prirodne hormone i farmaceutike [2], [3].

Farmaceutici su kompleksne molekule, namijenjene sprječavanju bolesti, za liječenje i dijagnostiku s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima, koje se svakodnevno koriste u medicini i veterini. Sadrže aktivni farmaceutski sastojak, odnosno tvar koja se koristi u završnom farmaceutskom proizvodu te je odgovoran za njegovu farmakološku aktivnost i ostvarivanje direktnog učinka u dijagnozi, liječenju ili prevenciji bolesti, a isto tako utječe i na obnavljanje, ispravljanje i modificiranje fizioloških funkcija ljudi i životinja [4]. Farmaceutici se unose u okoliš putem izlučevina, nepropisnim odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutika ili farmaceutika kojima je istekao rok trajanja. Najvećim izvorom farmaceutika u okoliš smatraju se postrojenja za obradu otpadnih voda, pri čemu učinkovitost njihova uklanjanja ovisi o procesu obrade vode, kao i o uvjetima primijenjenim tijekom procesa (Slika 2.1.). Neučinkovitim uklanjanjem u postrojenjima za obradu otpadnih voda farmaceutici dospijevaju u okoliš putem vodenih tokova kao i putem aktivnog mulja.



Slika 2.1. Ispuštanje farmaceutika u okoliš [5].

Industrijske otpadne vode predstavljaju posebnu opasnost za okoliš, budući da sadrže štetne i toksične tvari organskog i anorganskog podrijetla koje imaju negativan utjecaj na prijemnike takvih otpadnih voda. Osim što prilikom razgradnje troše kisik iz vode, onečišćivala organskog podrijetla mogu uzrokovati i kronično trovanje živih organizama, što za posljedicu ima narušavanje osjetljive ravnoteže ekosustava.

Kako bi se smanjilo onečišćenje vode najčešće se koriste konvencionalni procesi obrade (Tablica 2.1.). Konvencionalni procesi u obradi otpadnih voda mogu se podijeliti na:

- Kemijske procese – odnose se na obrađivanje otpadnih voda različitim kemijskim procesima, mogu se podijeliti na klasične i napredne.

- Fizikalne procese – prvi korak u procesu pročišćavanja otpadnih voda, a podrazumijevaju prenošenje onečišćenja iz jednog u drugi medij. Temelje se na procesima miješanja, sedimentacije, filtracije.
- Biološke procese – primjenjuju kako bi se iz otpadne vode uklonile otopljene organske tvari, odnosno uklonio organski ugljik i smanjila količina fosfora i dušika. Biološki procesi obrade temelje se na primjeni mikroorganizama u aerobnim i anaerobnim uvjetima. Najveća prednost bioloških procesa obrade je njihova ekonomska prihvatljivost jer ne zahtijevaju složenu procesnu opremu [6].

Tablica 2.1. Metode pročišćavanja otpadnih voda [7].

PROCESI OBRAD E OTPADNIH VODA		
Kemijski	Fizikalni	Biološki
neutralizacija dezinfekcija ionska izmjena koagulacija, zgrušavanje, kloriranje, ozonacija, nitrifikacija – denitrifikacija	rešetanje pjeskolov sedimentaciju flotaciju koagulaciju flokulaciju, filtriranje, membranske procese adsorpcija	aerobni anaerobni

Mnoga istraživanja pokazuju da je uklanjanje većine farmaceutskih spojeva konvencionalnim metodama često nepotpuno te dolazi do onečišćenja prirodnih vodotokova [8]. Glavni nedostatak konvencionalnih procesa obrade otpadne vode je nastanak sekundarnog otpada kojeg je potrebno obraditi i zbrinuti na odgovarajući način. Dosadašnja iskustva pokazala su da povećanjem broja izgrađenih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda raste problem konačne dispozicije mulja te se mora voditi računa o načinu zbrinjavanja nastalog mulja. Najveće količine sekundarnog otpada nastaju kod biološke obrade otpadne vode gdje nastaje otpadni mulj koji može sadržavati razne onečišćujuće tvari te ga se u tom slučaju ne može koristiti niti odlagati na odlagalište, već se treba zbrinuti i obraditi odgovarajućim metodama.

Konvencionalnim metodama ne uklanjaju se sva onečišćivala prisutna u otpadnoj vodi već neka onečišćivala zaostaju u efluentu te tako dospijevaju u prirodne prijarnike. Najveću potencijalnu opasnost od zaostalih onečišćivala predstavljaju pesticidi i farmaceutici, te se pronalaze učinkovite, jeftine i okolišno prihvatljive tehnike za uklanjanje istih.

U svrhu pronalaska pogodnijih metoda obrade, predložene su i ispitane razne napredne tehnologije obrade te se primjenjuju kako bi zadovoljile zahtjevne uvjete.

Napredni oksidacijski procesi (AOP) pokazali su sposobnost u pročišćavanju otpadnih voda koje sadrže prirodne toksine, organska i anorganska onečišćenja, pesticide i druga štetna onečišćenja poput nanomaterijala. U takvim procesima, koristeći visoko reaktivne hidroksilne radikale dolazi do potpune mineralizacije onečišćujućih tvari i pretvorbu u CO₂ i H₂O. Glaze i suradnici su 1987. godine prvi koristili takve procese za stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode [9]. Od 1990-ih, klasifikacija i razvoj AOP-a rastu i uključuju mnoge metode za proizvodnju hidroksilnih radikala i drugih reaktivnih oblika kisika (ROS), uključujući superoksidni anionski radikal, vodikov peroksid i singlet kisika. AOP uključuju UV/H₂O₂, UV/O₃, Fenton, foto-plazme, ne termalne procese, radiolizu, sonolizu, fotokatalizu i superkritične procese oksidacije vode. U procesima kao što su sonoliza i radioliza dolazi do proizvodnje hidroksilnih radikala bez sudjelovanja kemijskih oksidansa u vodenom mediju, dok je za fotokemijske metode potreban katalizator ili prekursor [10]. Glavni nedostatak karakterističan za sve AOP procese su visoki troškovi održavanja, što limitira širu praktičnu primjenu ovih izuzetno učinkovitih tehnologija. Posljednjih se godina intenziviraju istraživanja temeljena na primjeni elektrokemijskih metoda obrade koje imaju značajnu prednost u odnosu na biološke i kemijske metode. S obzirom na kompleksnost sastava otpadnih voda, često je potrebno primijeniti kombinirani pristup obrade kako bi se postigao najviši stupanj detoksifikacije te udovoljilo zakonskim propisima [11].

U tablici 2.2. je prikazana usporedba konvencionalnih i naprednih oksidacijskih procesa u odnosu na učinkovitost uklanjanja farmaceutika. Rezultati pokazuju da tretman aktivnim muljem postiže najveću učinkovitost uklanjanja u odnosu na ostale konvencionalne procese. Količine uklonjenih farmaceutika mogu varirati ovisno o čimbenicima kao što su dob mulja, temperatura te hidrauličko vrijeme zadržavanja.

Napredni postupci obrade otpadnih voda, kao što su ozonacija, fotooksidacija, reverzibilna osmoza i ultrazvuk postižu veće stope uklanjanja farmaceutika (do 100%) u usporedbi s konvencionalnim procesima [12].

Tablica 2.2. Usporedba konvencionalnih i naprednih oksidacijskih procesa u odnosu na učinkovitost uklanjanja farmaceutika [12].

	Proces obrade	Učinkovitost uklanjanja farmaceutika, %
Konvencionalni procesi	Aktivni mulj	7-100
	Biološka filtracija	6-71
	Primarno taloženje	3-45
	Koagulacija, filtracija i taloženje	5-36
Napredni oksidacijski procesi	Ozonacija	1-100
	Ozonacija i katalitička ozonacija	9-100
	Fotoliza	29
	Fotooksidacija (UV/H ₂ O ₂)	52-100
	Fotokataliza (UV/TiO ₂)	> 95
	Biomembrana	23-99
	Mikrofiltracija i reverzna osmoza	91-100
	Reverzna osmoza	62-97
	Ultrazvuk	24-100

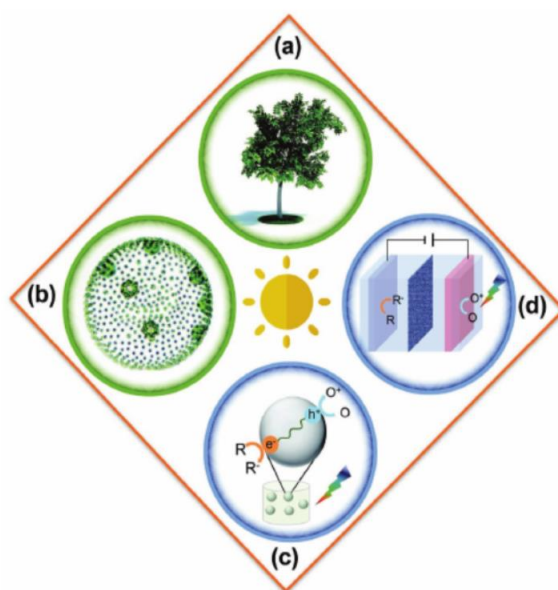
3. PREGLEDNI DIO

3.1. Fotokataliza

Fotokataliza se definira kao promjena brzine kemijske transformacije pod djelovanjem svjetlosti u prisutnosti katalizatora koji apsorbira svjetlost [13]. Prema prirodi procesa katalize razlikujemo homogenu i heterogenu katalizu. Homogena kataliza je tip katalize gdje se fotokatalizator i reaktant nalaze u istoj fazi, dok su kod heterogene katalize fotokatalizator i reaktant u različitim fazama. Moderne metode homogene i heterogene katalize temelje se na oksidaciji molekularnim kisikom, ozonom, vodikovim peroksidom pod utjecajem UV ili vidljive svjetlosti u prisutstvu otopljenih, suspendiranih ili imobiliziranih tvari. Prednost takvih metoda su jednostavnost, efikasnost i mogućnost korištenja sunčeve svjetlosti [14].

Katalizirana fotoliza ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije fotokemijski aktivnih reaktanata, reakcijom reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori kemijskih pretvorbi. Fotoaktivacija se zbiva na katalizatoru, te takav fotoaktivirani katalizator reagira s adsorbiranom molekulom i dolazi do aktivirane fotoreakcije. U tom slučaju, heterogena fotokataliza izravno upućuje na poluvodičke fotokatalizatore ili na poluvodičke “fotoaktivatore” [15].

Općenito, fotokatalitičke reakcije se mogu podijeliti na četiri vrste reakcija prikazanih na slici 3.1.



Slika 3.1. Tipovi fotokatalitičkih reakcija. a) prirodna fotosinteza u biljkama, b) fotosinteza pomoću mikroalgi, c) fotokataliza pomoću nanočestica, d) fotoelektrokataliza [16].

Fotosinteza je prva vrsta fotokatalitičkih reakcija. Opisuje se kao prirodni proces gdje se Sunčeva energija apsorbira u klorofilu u biljkama te dolazi do nastanka kisika i ugljikohidrata. Također, biljna fotosinteza predstavlja glavni mehanizam smanjivanja CO₂, te balansiranja učinka globalnog zatopljenja. Učinkovitost biljaka u pretvaranju i skladištenju solarne energije je tek 1% što predstavlja mnogo prostora za poboljšanje u vidu umjetne fotosinteze. Varijacija takvog prirodnog procesa fotosinteze je reakcija gdje mikroalge obavljaju reakcije slične onima koje se odvijaju u biljkama, ali sintetiziraju produkte kao što su vodik, etanol, butanol, glicerol, izopren, itd. Međutim, fotosintetski mikroorganizmi ne mogu omogućiti proizvodnju velikih razmjera i ekonomičnih biogoriva. Također, prisutni su problemi poput relativno uske apsorpcije unutar Sunčevog spektra. Nadalje, izazov predstavlja učinak zasićenja mikroorganizama, pri čemu se učinkovitost pretvorbe ne podudara s povećanjem koncentracije mikroorganizama, čime se ograničava ukupna učinkovitost sustava [17].

Ukoliko govorimo o kemijskim metodama pretvorbe Sunčeve energije, postoje mnoge varijacije procesa, stoga su grupirani u dvije opće vrste reakcija. Jedan od jednostavnijih načina fotokatalize je otapanjem fotokatalizatora u obliku nanočestica u vodi, te osvjjetljavanje Sunčevom svjetlošću. Nanočestica se može smatrati integriranim sustavom koji se sastoji od fotokatode i fotoanode. Jednostavnost procesa omogućuje niske troškove, ali i nisku učinkovitost koji uključuju tešku rekombinaciju. Budući da mjesta redukcije i oksidacije u takvom integriranom sustavu često nisu dobro definirana, mehanizmi separacije naboja nisu optimizirani, što rezultira separacijom naboja unutar ili na površini pojedinačnog fotokatalizatora. Blizina mjesta redukcije i oksidacije pruža dovoljno mogućnosti za redukciju intermedijera i/ili oksidaciju produkata i obrnuto. Osim toga, mješavina oksidirajućih i reducirajućih proizvoda (npr. O₂ i H₂) izaziva zabrinutost zbog sigurnosti. Odvajanje smjese kasnije donosi dodatne troškove [18].

Fotoelektroliza (engl. *photoelectrolysis*, PEC) je nastala kombinacijom fotokatalitičkog i elektrolitičkog procesa. Fotoelektrokemijske pretvorbe zasnivaju se na istom fizičko-kemijskom djelovanju kao i u slučaju fotokatalize, samo što ulogu fotokatalizatora u fotoelektrokemijskim pretvorbama ima fotoelektroda, koja je poluvodič. Fotoinducirani procesi intenzivno su proučavani s obzirom na velike mogućnost njihove praktične primjene. Unatoč razlikama u njihovim temeljnim značajkama i područjima primjene imaju ista obilježja. Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron/šupljina. Ta se energija upotrebljava kao električna energija (solarne

ćelije), kemijska (fotokemijska kataliza) ili se njome mijenja aktivna površina samog katalizatora (superhidrofilnost) [19].

Ovaj pristup nudi nekoliko različitih prednosti. Prije svega, dolazi do odvajanja mjesta redukcije i oksidacije Kao rezultat toga, očekuje se mnogo veća djelotvornost od jednostavne praškaste fotokatalize. [20] PEC nije samo inženjerski dizajn za praktičnu fotokatalizu, već služi i kao alat za karakterizaciju fotokatalizatora.

Faktori koji utječu na fotokatalitičku razgradnju su:

- katalizator
 - količina – proporcionalna je razgradnji, nakon zasićenja dolazi do pada efikasnosti katalizatora;
 - veličina i struktura fotokatalizatora – potrebno je osigurati što veću površinu;
- pH otopine – kako bi došlo do efikasne razgradnje, u slučaju za TiO_2 , otopina mora biti blago kisela, ukoliko je koncentracija vodikovih iona prevelika, može doći do smanjenja brzine reakcije;
- temperatura – za najveću učinkovitost razgradnje organskih onečišćivača fotokatalizatorom, potrebna je temperatura u rasponu od 20–80 °C;
- koncentracija i vrsta onečišćivala – prevelike koncentracije dovode do zasićenja površine TiO_2 , što dovodi do smanjene efikasnosti;
- anorganski ioni – mogu se adsorbirati na površinu katalizatora, što smanjuje efikasnost reakcije [21].

3.1.1. Heterogena fotokataliza

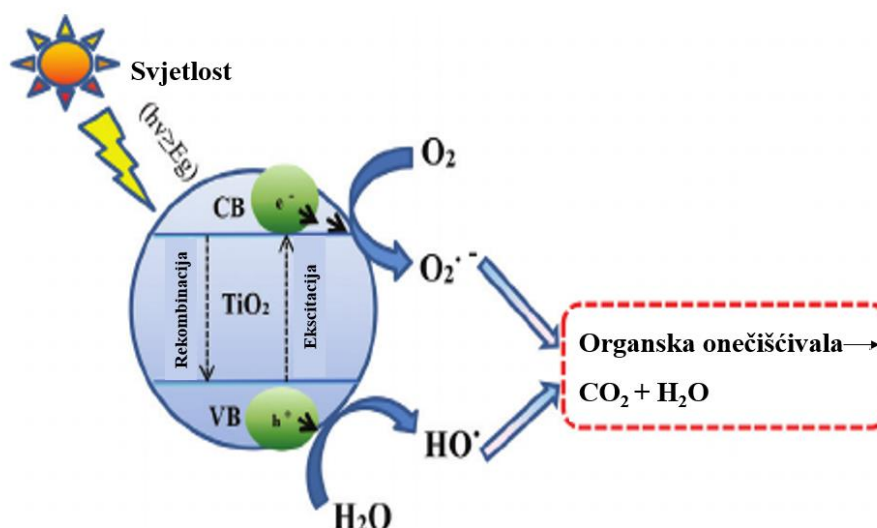
Heterogena fotokataliza uključuje širok raspon reakcija: blage ili potpune oksidacije, dehidrogenacije, prijenos vodika, taloženje metala, detoksikaciju vode, uklanjanje plinovitih onečišćenja itd. Koristi se također i za umjetnu fotosintezu, te se razvijaju metode skladištenja energije Sunčeve svjetlosti Stoga se smatra jednom od novih naprednih oksidacijskih tehnologija za pročišćavanje zraka i vode [14], [22].

Fotokatalitička oksidacija (Slika 3.2.) temelji se na upotrebi poluvodičkog materijala kao katalizatora koji se aktivira pod utjecajem energije zračenja ($h\nu$). Elektronsku strukturu

poluvodiča čine popunjena valentna vrpca i prazna vodljiva vrpca. Vrpce su odijeljene pojasom u kojem se ne nalaze elektroni te se naziva zabranjena zona (E_g). Za učinkovitu fotokatalizu, energija zabranjene zone trebala bi biti manja od 3 eV kako bi se apsorpcija svjetla proširila u vidljivo područje kako bi učinkovito iskoristila solarnu energiju. Osim zahtjeva za maksimalnu energiju E_g , minimalna E_g poluvodičkog fotokatalizatora za cijepanje vode trebala bi biti 1,23 eV, a pokazalo se da je najveća učinkovitost fotokatalizatora kod E_g veće od 2 eV. [23]. Uslijed osvjetljavanja površine poluvodičkog katalizatora fotonima, čija je energija jednaka ili veća od energije zabranjene zone katalizatora ($h\nu \geq E_g$), dolazi do pobuđivanja elektrona i prelaska iz valentne u vodljivu vrpca, dok u valentnoj vrpca zaostaje prazno mjesto tzv. šupljina (h^+). Razdvajanje električnog naboja, te nastanak parova elektron/šupljina (e^-/h^+) u poluvodičkom materijalu su osnovni preduvjet heterogenih fotokatalitičkih reakcija. Nastali parovi elektron-šupljina zbog svojeg naboja pokreću redoks reakcije na površini katalizatora s adsorbiranim molekulama vode i O_2 prilikom čega dolazi do nastajanja hidroksilnih radikali ($\bullet OH$) i superoksidnih ioni ($O_2^{\bullet -}$) [24].



Jednadžbama 1-7 prikazan je mehanizam heterogene fotokatalize, koji podrazumijeva kompleksan slijed reakcija tipičnih za heterogene katalitičke sustave. U prvom koraku dolazi do prijenosa reaktanata (onečišćivala) iz mase fluida kroz granični sloj na površinu katalizatora, slijedi adsorpcija onečišćivala na površinu katalizatora, te reakcija oksidacije na aktivnom mjestu. Nastali produkt se desorbira s površine fotokatalizatora i otpušta se u masu fluida [24]. Onečišćena struja zraka ulazi u fotoreaktor gdje se onečišćivala adsorbiraju na površini fotokatalizatora te se postupno oksidiraju, a nastali produkti (H_2O , CO_2 , međuprodukti) se desorbiraju i otpuštaju u zrak koji izlazi iz fotoreaktora.



Slika 3.2. Mehanizam reakcije fotokatalize [25].

Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 , ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori. U literaturi se navode dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini. Prema Langmuir-Hinshelwoodovi mehanističkom modelu do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča, dok prema Eley-Ridealovom mehanističkom modelu se pretpostavlja da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju [26].

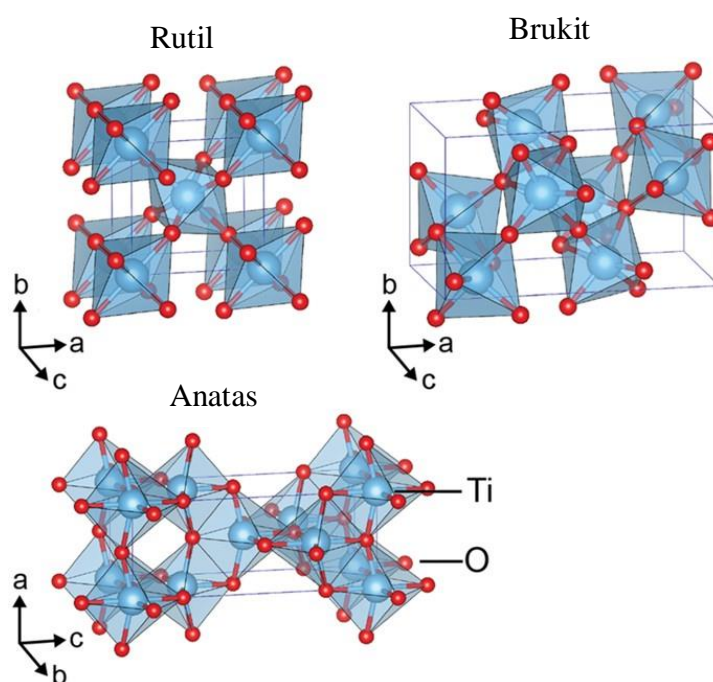
3.2. Fotokataliza s titanijevim dioksidom

Posljednjih nekoliko godina povećan je interes za upotrebu poluvodičkih materijala kao fotokatalizatora za uklanjanje organskih i anorganskih vrsta iz okoliša u sustavu čišćenja okoliša, obrade pitke vode, industrijske i zdravstvene primjene. U tu svrhu, ispitana je nekolicina fotokatalizatora, te se pokazalo da je TiO_2 jedan od najsofisticiranijih materijala za primjenu u homogenoj i heterogenoj fotokatalizi [27].

Heterogeni fotokatalitički proces pomoću TiO_2 kao katalizatora je jedan od najperspektivnijih AOP-ova. Radikali koji nastaju ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{HOO}\cdot$) mogu neselektivno mineralizirati veliki

raspon organskih onečišćujućih tvari koje je teško eliminirati [28]: farmaceutski spojevi, boje, pesticidi, fenoli [29], [30], [31], [32]. Titanijev dioksid je široko korišten zbog svoje fotokemijske stabilnosti, snažne oksidacijske sposobnosti i relativno niske cijene [33], [34]. Međutim, glavni nedostatak praktične uporabe TiO_2 je odvajanje TiO_2 praha od vode. Filtracija je skupa i ograničava industrijski razvoj tih fotokatalitičkih procesa. Stoga, kako bi se riješio ovaj problem, razvijene su tehnike za imobilizaciju TiO_2 katalizatora na površini krutine.

Titanijev dioksid se prirodno pojavljuje kao rutil, anatas i brukit (Slika 3.3.). Međutim, najčešće se koristi u obliku anatasa zbog najveće fotokatalitičkoj aktivnosti i jednostavnosti proizvodnje [25], [35].



Slika 3.3. Alotropne modifikacije TiO_2 [36].

TiO_2 ima veliku energiju zabranjene zone, $E_g = 3,2$ eV, zbog čega može apsorbirati fotone UV zračenja (< 380 nm), koji predstavljaju vrlo mali dio solarnog spektra (oko 4%). Međutim, mnoge pozitivne značajke TiO_2 kao poluvodičkog fotokatalizatora mogu premostiti ograničenje njegovog spektralnog profila [37]. Kako bi se postigla potpuna fotoaktivacija TiO_2 pod vidljivim zračenjem proveden je velik broj modifikacija poluvodiča [38].

Fotokatalitička svojstva TiO_2 ovise o širini zabranjene zone unutar koje se stvaraju fotogenerirani nosači naboja djelovanjem UV svjetlosti. Fotogenerirane šupljine u valentnom pojasu difundiraju na površinu TiO_2 i reagiraju s adsorbiranim molekulama vode, tvoreći hidroksilne radikale. Fotogenerirane šupljine i hidroksilni radikali oksidiraju obližnje organske

molekule na površini TiO_2 . Elektroni koji se nalaze u vodljivoj vrpci sudjeluju u redukcijskom postupku s molekularnim kisikom u zraku kako bi se dobili anioni superoksidnih radikala.

Pokazalo se da na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora uvelike utječe veličina čestica, odnosno njihova specifična površina. Smanjenjem veličine čestica, odnosno povećanjem specifične površine, povećava se broj aktivnih centara, odnosno količina supstrata koja okružuje parove elektron/šupljina što utječe na povećanje fotokatalitičke aktivnosti. Ukoliko je manja veličina čestica, kraći je put koji nosioci naboja moraju prijeći da bi dospjeli do površine čestice. Time se smanjuje i mogućnost njihove rekombinacije. Postoji ograničenje veličine čestica prilikom kojeg dolazi do poboljšane fotokatalitičke aktivnosti, do suprotnog efekta može doći zbog povećanja površinskih defekata. Tako nastali površinski defekti djeluju nepovoljno na fotokatalitičku aktivnost jer povećavaju mogućnost rekombinacije [39].

Amorfne čestice TiO_2 ne pokazuju značajnu fotokatalitičku aktivnost, zbog brojnih defekata u unutrašnjosti. Kako bi se razvili katalizatori s zadovoljavajućom fotokatalitičkom aktivnošću amorfne čestice TiO_2 se modificiraju pomoću novih procesa sinteze. Tako je razvijen nanostrukturirani TiO_2 velike aktivnosti i izvrsnih svojstava koji se može koristiti u zaštiti okoliša [40].

Nanostrukturni i mikrostrukturni TiO_2 s zanimljivim morfologijama i svojstvima privukli su znatnu pozornost istraživača. Napravljeni su mnogi nanostrukturni materijali poput sfera, vlakana, cijevi, limova i međusobno povezanih arhitektonskih struktura. Nanostrukturni TiO_2 materijali naširoko se koriste ne samo u fotokatalizi, već i u solarnim ćelijama osjetljivim na boje, te elektrokromatskim zaslonima [41].

Svojstvo površine TiO_2 djelovanjem UV zračenja je superhidrofilnost, odnosno kontaktni kut manji od 5° . Superhidrofilnost nastaje zbog promjena kemijske konformacije na površini. Većina šupljina naknadno se troši direktnom reakcijom s adsorbiranom organskom vrstom ili adsorbiranom vodom, stvarajući OH radikale, kao što je opisano. Međutim, jedan dio šupljina zarobljen je na mrežnim mjestima s kisikom i može reagirati sa samim TiO_2 , što slabi veze između titana i kisikovih iona. Molekule vode tada mogu prekinuti te veze, tvoreći nove hidroksilne skupine. Pojedinačno koordinirane OH grupe dobivene UV zračenjem su termodinamički manje stabilne i imaju visoku površinsku energiju, što dovodi do stvaranja superhidrofilne površine.

3.2.1. Imobilizacija fotokatalizatora

Imobilizacija TiO_2 na različitim podlogama primjenjuje se kako bi se izbjegle poteškoće razdvajanja praškastog oblika TiO_2 od vode. Imobilizirani sustav ima i neke druge prednosti, kao što su: bolja adsorpcijska svojstva i povećanje koncentracije hidroksilnih radikala na površini te smanjenje rekombinacije naboja.

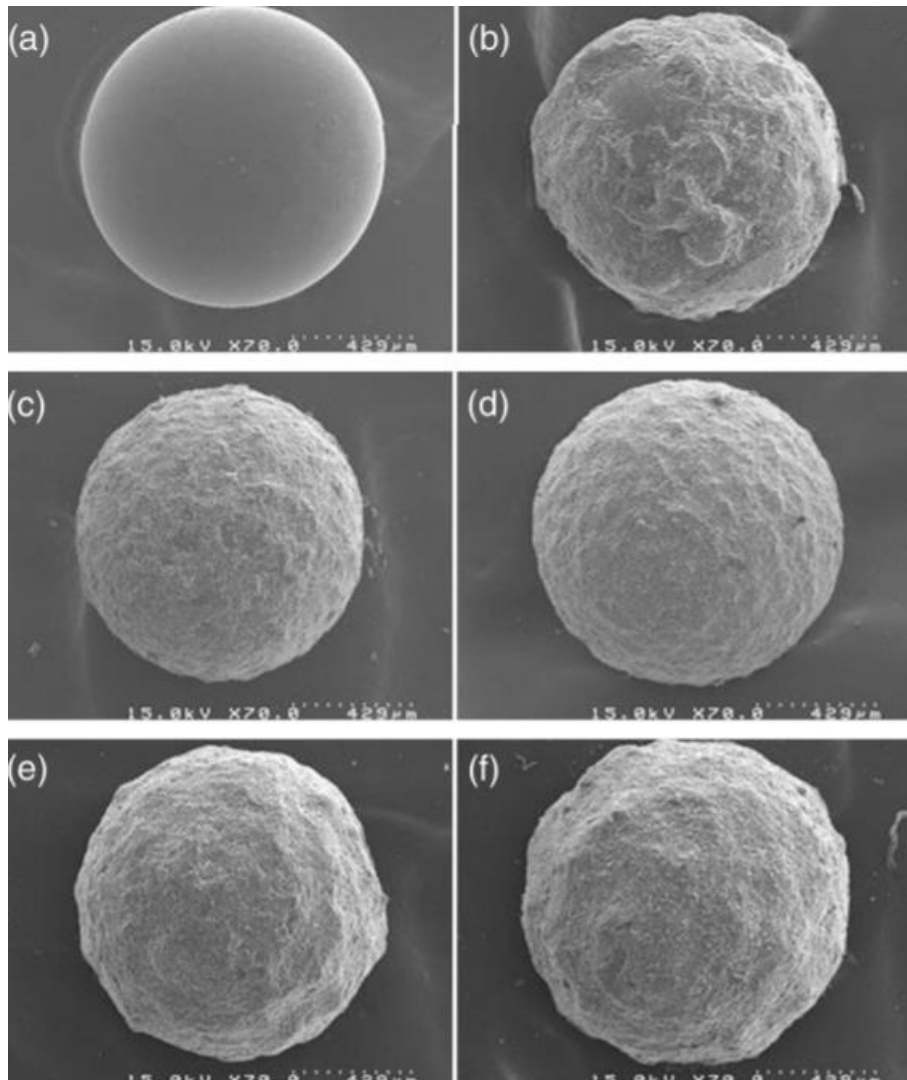
Imobilizacija se može primijeniti na mekim/tankim materijalima, krutim/debelim materijalima, te na supstratima praha/peleta. Potporni materijali općenito predloženi za razgradnju organskih spojeva u vodi su materijali kao što su silicijev dioksid, aluminijski oksid, zeoliti ili gline, staklo, kvarc ili čelik, aktivni ugljen. Imobilizacija na krutim/debelim supstratima najčešće se provodi na staklu. Glavna prednost staklene podloge je transparentnost sustava i nakon imobilizacije što omogućuje dublji prodor svjetlosti pa tako i poboljšanu fotokatalitičku aktivnost

Najčešći načini imobilizacije su: *dip coating*, *spin coating*, elektropredenje, kemijska depozicija para i druge.

- *Dip coating* – jednostavna tehnika koja se može koristiti za imobilizaciju TiO_2 na staklenoj podlozi. Debljinu filma moguće je povećati ponavljanjem ciklusa uranjanja. Neovisno o količini slojeva, filmovi TiO_2 ostaju transparentni [42].
- *Spin coating* – tehnika nanošenja jednolikog filma na čvrstu površinu pomoću centrifugalne sile. U tipičnom postupku, suspenzija se postavlja u središte kružne površine te se prilagodi brzina vrtnje za proizvodnju jednolikih filmova debljine od 1–10 μm . Centrifugalna sila uzrokuje da se suspenzija proširi u film i prekrije površinu supstrata [43].
- Elektropredenje – proces elektropredenja koristi visokonaponsko električno polje za proizvodnju električno nabijenog mlaza iz polimerne otopine ili taljevine, koji sušenjem i isparavanjem otapala dolazi do nastanka nanovlakana. Visoko nabijena vlakna su usmjerena prema nabijenom kolektoru koji može biti ravna površina ili rotirajući bubanj te prikuplja vlakna. U normalnim konvencionalnim tehnikama, vlakna se podvrgavaju skupini vlačnih, gravitacijskih, aerodinamičkih i inercijskih sila. Kod elektropredenja, sakupljanje vlakana postiže se prvenstveno vlačnim silama stvorenim u aksijalnom smjeru protoka polimera induciranim nabojem u prisutnosti električnog polja [44].
- Kemijska depozicija para (CVD) – priprema katalizatorom obloženih supstrata s visoko katalitičkom površinskom aktivnosti i niskim volumenom katalizatora. Vrlo čest

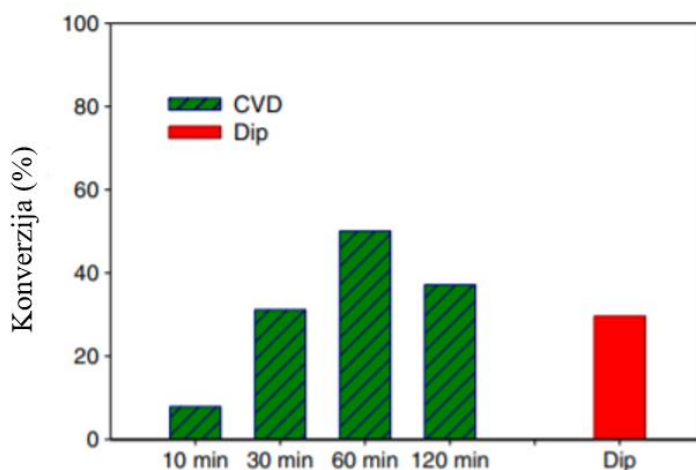
postupak poluvodičke industrije za proizvodnju tankih filmova na supstratima. Dobiveni proizvodi najčešće se koriste za uklanjanje onečišćujućih tvari u otpadnim vodama.

Lee i sur. su proučavali utjecaj načina imobilizacije na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 . U tu svrhu imobiliziran je TiO_2 pomoću CVD tehnike i *dip coatinga* (Slika 3.4.). Debljina TiO_2 pohranjenog na supstrat kontrolirana je vremenom nanošenja. TiO_2 imobiliziran na staklenim kuglicama metodom *dip coatinga*-a pokazuje područja prekrivenih katalizatorom, ali ima i područja koja su ne prekrivena. Staklene kuglice obložene CVD metodom imale su relativno ujednačenu površinu prekrivenu katalizatorom. Rezultati su također pokazali da su obložene kuglice održale globularni oblik s povećanjem vremena premaza [45].



Slika 3.4. SEM mikrografija TiO_2 imobiliziranog na staklenoj kuglici a) bez nanosa, b) metodom *dip coatinga*-a, c) CVD metodom tijekom 10 min, d) CVD metodom tijekom 30 min, e) CVD metodom tijekom 60 min, f) CVD metodom tijekom 120 min [45].

Test katalitičke aktivnosti proveden je pomoću TiO_2 obloženih kuglica kao fotokatalizatora za razgradnju acetaldehida (Slika 3.5.). Uzorak s vremenom premaza od 60 minuta ima najveći učinak na razgradnju acetaldehida. Kod imobilizacije *dip coating*-om količina premaza nije bila kontrolirana, ali poznato je da je masa premaza slična kao kod imobilizacije CVD-om tijekom 60 min. Rezultati pokazuju da je učinkovitost fotokatalizatora imobiliziranog metodom *dip coating*-a manja za 20% od one u slučaju imobilizacije CVD-om tijekom 60 min [45].



Slika 3.5. Grafički prikaz fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 fotokatalizatora imobiliziranog na staklenim kuglicama metodom CVD metodom tijekom različitih vremena i metodom *dip coating*-a [45].

3.2.2. Regeneracija fotokatalizatora

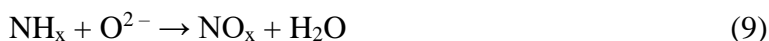
Regeneracija fotokatalizatora je proces obnavljanja fotokatalizatora, čiji je cilj učiniti ga pogodnim za višekratnu uporabu nakon što se na njegovoj površini nakupe nusprodukti reakcije. Do akumulacije nusprodukata i produkata reakcije dolazi zbog bolje adsorpcije na površini katalizatora u odnosu na reaktante. Regeneracija vraća katalizatoru puni potencijal, stoga iz ekonomskih razloga, ali i praktične primjene je vrlo bitan aspekt dizajniranja fotokatalizatora. Budući da se pad aktivnosti katalizatora često pripisuje akumulaciji nusprodukata na površini katalizatora, većina tehnika regeneracije fotokatalizatora usredotočena je na uklanjanje tih vrsta. To su u najvećem broju slučajeva anorganski ioni, ugljikovi spojevi i metali [46].

Eksperimentalno je utvrđeno da nakon učestale upotrebe TiO_2 katalizatora dolazi do djelomičnog ili potpunog pada njegove aktivnosti, odnosno do njegove deaktivacije na što ukazuje promjena boje katalitičkog sloja, od bijele do blijede žuto-smeđe. Tijekom reakcije TiO_2 može biti deaktiviran zbog vezanja određenih molekula na površini katalizatora. Pojedini

autori uspješni su djelomično reaktivirati TiO₂ na 70 – 75 % početne aktivnosti izlaganjem struji zraka i vodene pare u trajanju od 6 sati i UV zračenju u trajanju od 16 sati. Pritom nije dobivena početna bijela boja katalizatora. Nađeno je da su učinkovitiji procesi reaktivacije koji se temelje na obradi katalizatora u kapljevinama, kao što su uvođenje spreja H₂O₂ ili H₂O uz UV-zračenje, od procesa koji se provode u plinovitoj fazi, uz povećani udjel vlage ili O₂. Smatra se da različiti anioni, kao npr. sulfat ili klorid mogu usporiti deaktivaciju katalizatora. Također se dodatkom oksida, silicija ili cirkonija može poboljšati otpornost TiO₂ prema deaktivaciji i produljiti vijek njegove katalizatora. Reaktivacija katalizatora podrazumijeva oksidaciju tvari koji blokiraju aktivne centre na površini katalizatora ili regeneraciju hidroksilnih radikala.

Reaktivacija se može ostvariti na različite načine:

- termičkom reaktivacijom, tj. zagrijavanjem katalizatora na temperaturu nužnu za razgradnju međuprodukata, Termička reaktivacija se koristi kao uobičajeni postupak za otklanjanje djelomično oksidiranih intermedijera u razgradnji organskih spojeva iz aktivnih mjesta fotokatalizatora. Spojevi koji sadrže ugljik i NH⁺ lako se razlože na CO₂ ili NO₂ i H₂O pomoću termičkog tretmana. Navedene kemijske reakcije prikazane su jednadžbama 8-9 :



Ponavljanjem termičkih procesa reaktivacije može doći do promjena u kristalnoj strukturi katalizatora te time negativno utjecati na katalitičku aktivnost [46];

- fotokatalitičkom reaktivacijom primjenjujući istodobno UV-zračenje i izlaganje vlažnom zraku ili čistom zraku – strujom vlažnog zraka preko katalitičke površine (onečišćenja izazvana spojevima dušika i sumpora);
- reaktivacijom ozonom u atmosferi vodene pare;
- ispiranjem alkalnim otopinama [47].

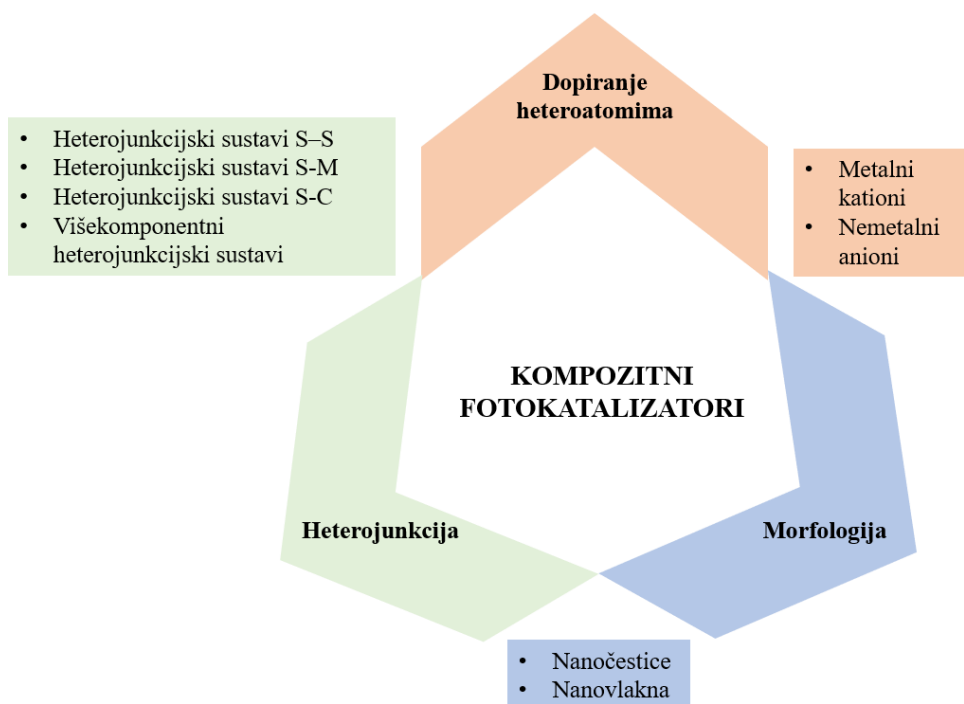
3.3. Kompozitni fotokatalizatori

Kako bi se poboljšala razgradnja onečišćujućih tvari u vodi predloženi su glavni kriteriji za dizajn učinkovitog fotokatalizatora:

1. Potreban je poluvodič s nižom *E_g* kako bi bilo olakšano stvaranje elektron-šupljina.

2. Sposobnost katalizatora da apsorbira foton mora biti što veća, kako bi se stvorilo više parova elektron šupljina.
3. Potrebno je inhibirati postupak rekombinacije parova elektron-šupljina kako bi se postigla najveća efikasnost fotokatalize.
4. Površina katalizatora mora bit velika kako bi se osiguralo više reakcijskih mjesta.
5. Kemijska i fizikalna struktura fotokatalizatora moraju biti stabilne.

Kako bi se poboljšala apsorpcija vidljivog svjetla korišteno je uvođenje heteroatoma u kristalnu rešetku poluvodiča te reguliranje zabranjene zone poluvodiča. Najčešće korišteni dopanti u poluvodičima su kationi metala i nemetalni elementi [48].



Slika 3.6. Shematski prikaz podjele kompozitnih katalizatora [48].

3.3.1. Dopiranje metalnim kationima

Najčešće korišteni metalni kationi za dopiranje poluvodiča uključuju prijelazne metale kao što su: Fe^{3+} , Co^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Rb^+ , Cr^{3+} , V^{4+} . U većini slučajeva energetska stanja metalnih kationa nalaze se u pojasu zabranjene zone odgovarajućih poluvodiča. Pomak elektrona apsorpcijom u poluvodičima dopiranih metalnim kationima doprinosi migraciji naboja između d elektrona kationa dopanta i valentne (ili vodljive) vrpce poluvodiča. Metalni kationi također mogu djelovati kao zamke za elektron šupljine regulirajući ravnotežu

koncentracije naboja. Iako bi neki kationi prijelaznih metala mogli djelovati kao elektron donori ili akseptori te poboljšati kapacitet apsorpcije vidljive svjetlosti odgovarajućih poluvodiča poznato je da ovaj pristup ima mnogo nedostataka, poput loše toplinske stabilnosti, značajnog porasta rekombinacijskih centara, te visokih troškova.

3.3.1.1. Manganom dopiran TiO_2

Manganom dopirani TiO_2 u radu Chauhan-a i sur. sintetiziran je sol-gel metodom. Ioni mangana zamjenjuju titanij u rešetci što je potvrđeno povećanjem vrijednosti parametra rešetke. Pomoću apsorpcijskih spektara uzoraka TiO_2 dopiranih manganom u koncentracijama 3, 5, 10 % vidljiv je neznatno povećani crveni pomak koji ukazuje na smanjenje zabranjene zone u usporedbi s ne dopiranim TiO_2 ($E_{g\text{dopiran}} = 2,95$ eV; $E_{g\text{ne dopiran}} = 3,2$ eV). Do te pojave dolazi uslijed povećanja kristalnosti ili pojavom novih stanja unutar zabranjene zone TiO_2 . Proveden je eksperiment u kojem se ispitala fotokatalitička aktivnost dopiranog fotokatalizatora u odnosu na ne dopirani fotokatalizator. Djelovanjem vidljivog svjetla uočena je poboljšana fotokatalitička aktivnost, odnosno u slučaju ne dopiranog TiO_2 uklanjanje je iznosilo 85% te dodatkom 10% mangana dolazi do 88% uklanjanja onečišćivala metilen plavog (MB) unutar 300 minuta. Dodatkom 3 i 5 % mangana došlo je potpunog uklanjanja metilen plavog unutar 240 minuta. Dopiranjem manjih koncentracija mangana (3 mol%) povećava se životni vijek pobuđenih nosača naboja, što rezultira pojačanom fotokatalitičkom aktivnošću. Kada koncentracija dopanata postane previsoka, nastaju defekti u kristalnoj rešetci koji mogu poslužiti kao rekombinacijski centri te dolazi do smanjenja fotoaktivnosti [49].

Pretpostavljeno je da djelovanjem vidljive svjetlosti manganom dopiran TiO_2 stvara parove elektron/šupljina. Elektron se prenosi na adsorbiranu molekulu MB na površini čestica. Pobuđeni elektron iz vodljive vrpce fotokatalizatora ulazi u molekularnu strukturu MB i dolazi do potpune razgradnje MB. Šupljine u valentnoj vrpici stvaraju hidroksilni radikal koji reagirajući s vodom koristi za oksidaciju drugih organskih spojeva [49], [50].

3.3.1.2. Željezom dopiran TiO_2

Željezom dopiran TiO_2 pokazuje vrhunsku fotokatalitičku aktivnost zbog svoje jedinstvene polu-ispunjene elektroničke konfiguracije u odnosu na druge metalne dopante. Teorijske i eksperimentalne studije pokazuju da dopiranje željezom može učinkovito smanjiti rekombinaciju naboja, što rezultira drastično poboljšanom adsorpcijom.

Željezo je posebice zanimljivo za modifikaciju TiO₂ fotokatalizatora, obzirom da se primjenjuje u tzv. foto-Fenton naprednim oksidacijskim procesima. Fotokemijskom redukcijom Fe³⁺ u Fe²⁺ djelovanjem UV/VIS zračenja prisutnih u otpadnim vodama može se znatno ubrzati razgradnja organskih onečišćivala.

Lezner i suradnici ispitali su svojstva željezom dopiranog TiO₂ u fotokatalitičkoj razgradnji fenola pod vidljivim zračenjem. Fe-TiO₂ fotokatalizatori pripremljeni sol-gel metodom dobiveni su hidrolizom titanijeva (IV) izopropoksida u vodi, s dodatkom otopine željezova oksida u etanolu. Uzorci s različitim udjelom dopanta podvrgnuti su simuliranom Sunčevom zračenju. Uzorak s 0,5 % željeza pokazao je najveću aktivnost pod simuliranim Sunčevim zračenjem kod fotokatalitičke razgradnje fenola (61%) [48].

Buddee i sur. sintetizirali su željezom i kromom dopirani TiO₂. Dopiranjem se smanjila energija zabranjenih zona u oba slučaja što je rezultiralo većom fotokatalitičkom aktivnošću katalizatora pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja kod razgradnje boje - metilen plave [51].

3.3.1.3. Kobaltom dopiran TiO₂

Utjecaj dopiranja TiO₂ kobaltom na fotokatalitičku aktivnost proučavali su Baraket i sur. povećavajući koncentraciju dopanta od 0,004 do 0,14 mol %. Fotokatalizator je pripremljen sol-gel metodom, pri različitim temperaturama kalciniranja i pH otopine. Pri pH = 9 postignuta je najveća razgradnja, daljnjim povećanjem pH nije došlo do veće razlike u razgradnji. Utvrđeno je da fotokatalitička aktivnost navedenog spoja uvelike ovisi o koncentraciji dopanta. Pri koncentraciji dopanta od 0,036 % postiže se maksimalno uklanjanje 2-klorfenola od 93,4 %. Mogući mehanizam povećanja učinkovitosti fotokatalizatora je sljedeći, osvjetljavanjem Co dopiranog TiO₂, kobaltovi ioni djeluju kao hvatači elektrona te mogu reagirati sa superoksidnim vrstama i spriječiti rekombinaciju elektron/šupljina što dovodi do povećanja učinkovitosti fotokatalizatora. Osim toga, što je veća koncentracija kobalta dolazi do smanjenja temperature fazne transformacije anatasa u rutil i stvaranja CoTiO₃ što također dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti jer je poznato da čestice s anatasnom strukturom imaju bolju fotokatalitičku aktivnost [52], [53].

3.3.1.4. Bakrom dopiran TiO₂

Turkten i sur. su u istraživanju pripremili sol-gel metodom bakrom dopirani TiO₂ s koncentracijama Cu od 0,25 i 0,5 %. Prema XRD difraktogramima pretpostavlja se da se Cu

preselio na supstitucijska mjesta kristalne strukture TiO₂. Supstitucija Ti⁴⁺ kationa s Cu²⁺ ionima uzrokovala je lagana iskrivljenja stvaranjem kristalografskih točkastih defekata. Zbog manjeg ionskog radijusa (0,58 Å) Cu²⁺ iona od iona Ti⁴⁺ (0,66 Å), supstitucija Cu u kristalnoj rešetci TiO₂ rezultirala je smanjenjem međuplanarne udaljenosti.

Prema UV-DRS spektrima ne dopiranih uzoraka koji imaju apsorpcijski rub oko 410 nm; prag apsorpcije uzoraka dopiranih s Cu pomaknuo se prema vidljivom području (420 nm – 600 nm). To ukazuje da su Cu²⁺ ioni lokalizirani u TiO₂ rešetki zauzimajući položaje Ti⁴⁺. Dopiranjem je došlo do smanjenja energije zabranjene zone što ukazuje na crveni pomak prema vidljivom dijelu spektra. Pri koncentraciji od 0,25% došlo je do smanjenja energije zabranjene zone na 2,98 eV. Povećanjem koncentracije Cu, smanjuje se površina što je objašnjeno agregacijom manjih kristalita koji stvaraju manje pore ili umetanjem Cu²⁺ iona u pore čistog TiO₂, što je u skladu sa SEM mikrografijama.

3.3.1.5. Molibdenom dopiran TiO₂

Prema radu Wang-a i sur. pripremljen je molibdenom dopiran TiO₂. Mo ioni zauzimaju supstitucijsko mjesto u rešetci TiO₂ zbog sličnog radijusa atoma ($r_{Mo}=0,62$ nm; $r_{TiO_2}=0,68$ nm). Djelovanjem svjetlosti dolazi do fotoekscitacije, prelaska elektrona iz O 2p valentnog pojasa (VB) TiO₂ u razinu dopanta Mo⁶⁺/Mo⁵⁺, zatim na CB TiO₂. Inducirani elektroni mogu pokrenuti redukciju Ti⁴⁺ iona u Ti³⁺ stanja na površini. Dopant u kristalnoj rešetki TiO₂ može snažno utjecati na broj slobodnih mjesta za kisik zbog kompenzacije naboja. Stvaranje površinskih defekata Ti³⁺ i slobodnih mjesta kisika može pojačati fotokatalitičku učinkovitost Mo-TiO₂ stvaranjem novih razina energije i hvatanjem CB elektrona na površina nakon procesa opuštanja. Fotokatalitičku razgradnju pripremljenih fotokatalizatora s različitim količinama dopinga Mo. Vidljivo je da se s povećanjem količine dopanta Mo s 0 na 2,0%, brzina razgradnje metilen plavog povećala za 36%, što ukazuje na to da je Mo dopiran u TiO₂ rešetku i pojačao fotokatalitičku aktivnost. Međutim, povećanjem količine dopanta Mo na 3,5%, učinkovitost razgradnje se smanjila. To bi se moglo pripisati činjenici da se koncentracija šupljina na valentnom vrpici povećavala s porastom koncentracije iona Mo⁶⁺ koji mogu uzrokovati rekombinaciju naboja i smanjenje fotokatalitičke aktivnosti [54], [55].

3.3.1.6. Rutenijem dopiran TiO_2

Rutenij je prijelazni metal koji se često koristi za metalno dopiranje zbog cjenovne pristupačnosti u odnosu na duge prijelazne metale. Senthilnathan i sur. izvijestili su da nanočestice TiO_2 dopirane Ru pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost za uklanjanje bojila u usporedbi s nedopiranim TiO_2 , a pripisana je veća aktivnost na povećanu elektronsku vodljivost, smanjujući tako vjerojatnost rekombinacije nosača naboja. Varijacija koncentracija fotokatalizatora utječe na učinkovitost uklanjanja tijekom postupka fotooksidacije. Koncentracije rutenijem dopiranog TiO_2 varirale su od 0,2 do 1,0 g/L radi optimizacije koncentracije fotokatalizatora. Učinkovitost uklanjanja metilsulfuron metil-a (MSM) bila je proporcionalna rastućem dodavanju dopanta pod vidljivim svjetlom. Najveća učinkovitost uklanjanja primijećena je kod koncentracije dopanta ispod 0,5 g/L te iznosi 80%. Međutim, povećanjem koncentracije iznad 0,5 g/L, uočeno je malo poboljšanje razgradnje MSM-a. Prekomjerna koncentracija dopanta može oslabiti prodor svjetlosti prema fotokatalizatoru što rezultira manjom učinkovitošću fotokatalitičke reakcije [56].

3.3.1.7. Srebrom dopiran TiO_2

Ali i sur pripremili su srebrom dopiran TiO_2 sol-gel metodom [57]. Dodatak iona srebra u rešetku TiO_2 rezultira smanjenjem energije zabranjene zone na 2,9 eV. Kako se povećava koncentracija iona Ag (od 0-8 mol %), veći broj fotona se apsorbira u višem rasponu valnih duljina. Kao posljedica, dolazi do značajnog poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti srebrom dopiranog TiO_2 . Kod koncentracije od 2 i 4 mol % Ag dolazi do uklanjanja metilen plavog (MB) od 98 % unutar 60 minuta. Ukoliko je koncentracija Ag 4,0 mol% dolazi do učinkovitog suzbijanja rekombinacije naboja na površini fotokatalizatora te se povećava fotokatalitička aktivnost [57], [58].

3.3.2. Dopiranje nemetalnim anionima

Dopiranje poluvodiča s odgovarajućim nemetalnim anionima dokazao se kao lagan način reguliranja unutarnje elektroničke strukture poluvodiča te konstruiranja različite heteroatomske površinske strukture. Zbog takvih karakteristika, nemetalno anionski dopirani poluvodiči pokazuju poboljšane fotokatalitičke performanse pod Sunčevim zračenjem [59], [60].

U tu svrhu najčešće se koriste: C, N, F, P i S kao zamjena za O u TiO_2 .

3.3.2.1. Ugljikom dopiran TiO_2

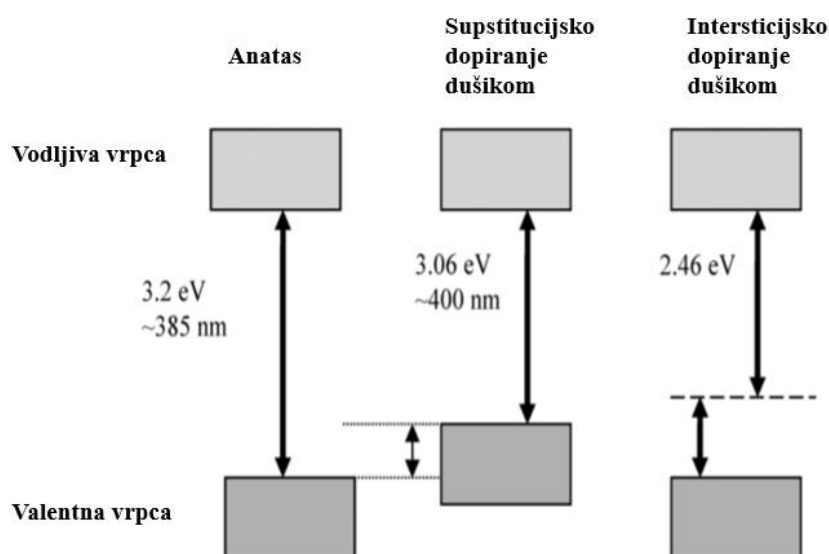
Ekperimentalni podaci otkrili su da uvođenjem ugljika u TiO_2 rešetku te djelovanjem svjetlosti dolazi do poboljšane fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora. Postupci sinteze koji su opisani u literaturi najčešće uključuju oksidaciju plamenom, visokotemperaturno sinteriranje prekursora TiO_2 , kemijsko taloženje para (CVD), hidrotermalne metode i metode na temelju otopine. Mnoge od metoda uključuju više faza, nestabilne i skupe reagense. Sinteza ugljikom dopiranog TiO_2 (C- TiO_2) je komplicirana te ima malo područje primjene. Učinkoviti mehanizam fotoaktivnosti dopanta ugljika i dalje nije u potpunosti shvaćen. Ta poteškoća uglavnom proizlazi iz činjenice da dobiveni materijali mogu biti vrlo različiti, zbog uvjeta sinteze [61]. Prema dosadašnjim istraživanjima postoji tri oblika ugljikovih vrsta u C- TiO_2 : (1) elementarni ugljik koji je smješten unutar tetraedarskih i oktaedarskih intersticija; (2) karbonatne vrste adsorbirane na površini; (3) atomi ugljika koji zamjenjuju atome u rešetci TiO_2 [62].

Kavitha i sur. su predstavili teoriju da kod ugljikom dopiranog TiO_2 dolazi do pomicanja valentne vrpce prema gore, porastom koncentracije ugljika. Izvijestili su da rezultirajuća razina koja se nalazi iznad valentne vrpce TiO_2 uzrokuje smanjenje zabranjene zone [63].

Shayegan i sur. pripremili su C dopirani TiO_2 sol-gel metodom s različitim koncentracijama dopanta od 0,04 do 0,13 %. Utvrđeno je da je da uvođenjem ugljika u kristalnu rešetku TiO_2 ne dolazi do promjene parametara rešetke. Specifična površina se smanjila, ali je došlo do porasta fotokatalitičke aktivnosti što se objašnjava smanjenjem rekombinacije elektron/šupljina što produljuje vijek pobuđenih nosača naboja. Fotokatalizator koji sadrži 0,01 % ugljika pokazao je najbolja svojstva. Širina zabranjene zone je 2,53 eV, dok djelovanjem vidljivog svjetla dolazi do uklanjanja onečišćivala od 77% [64].

3.3.2.2. Dušikom dopiran TiO₂ (N-TiO₂)

Dopiranje dušikom je najintenzivnije proučavan među svim nemetalnim dopantima. Jedan od najčešćih postupaka dopiranja fotokatalizatora je toplinska obrada komercijalnog P25-TiO₂ u NH₃ u svrhu pripreme N-dopiranog TiO₂, a proizvod je karakteriziran nizom tehnika. Rezultati su pokazali da N-TiO₂ posjeduje apsorpciju vidljivog svjetla valne duljine od 400–520 nm, koji su pripisani stvaranjem vakancija kisika s jednim elektronom u određenom kemijskom okruženju. Dušik pokazuje najveću učinkovitost za poboljšanje fotokatalize TiO₂ jer 2p stanja N mogu suziti zabranjenu zonu u TiO₂, no točan mehanizam nije u potpunosti definiran (Slika 3.7.). Štoviše, zahvaljujući usporedivoj veličini atoma s kisikom, maloj energiji ionizacije i visokoj stabilnosti, dušik je jedan od najperspektivnijih elemenata za proces fotokatalize [65]. Općenito, dušik kao dopant u TiO₂ može biti: supstitucijski, te intersticijski. Male koncentracije dušika dopiranog u blagim uvjetima dovode do intersticijskog dopiranja, kojim dolazi do stvaranja vakancija kisika. Mnogi vjeruju da takve vakancije potiču fotokatalizu. Povećavanjem koncentracije dušika, povećava se broj vakancija kisika te dolazi do popunjavanja vakancija, odnosno do supstitucijskog dopiranja [60].



Slika 3.7. Shematski prikaz smanjenja zabranjene zone dopiranjem TiO₂ dušikom [60].

Do sada su istraženi načini dobivanja N-dopiranog poluvodiča pomoću tehnika kao što su: magnetsko raspršivanje, ionska implantacija, kemijsko taloženje para, taloženje atomskog sloja i sol-gel metoda [48].

Magnetsko raspršivanje je tehnika za raspršivanje metala, legura, i spojeva na širok raspon materijala debljine do milimetra. Ona pokazuje nekoliko važnih prednosti u odnosu na druge tehnike vakuum premaza. Jednostavnost raspršivanja bilo kojeg materijala, legura ili spoja, nastali filmovi su visoke čistoće, iznimno velika adhezija filmova, homogenost filmova na velikim podlogama, jednostavnost automatizacije [66]. Metoda se naširoko koristi za pripremu raznih kompozitnih poluvodiča. Kitano i sur. proizveli su metodom magnetskog raspršivanja tanki film dušikom dopiranog TiO_2 . Za raspršivanje je korištena mješavina plina N_2/Ar s različitim koncentracijama N_2 . Istraživan je utjecaj dušika na svojstvima dobivenih tankih filmova N-TiO_2 reguliranjem koncentracije N_2 u plinovima. Rezultati pokazuju kako je kapacitet apsorpcije svjetlosti dobivenog N-TiO_2 povećan do 550 nm, a utvrđeno je da je razlog tome supstitucija dušika u rešetki TiO_2 [67].

Ionska implantacija je tehnika ubrizgavanja iona na površinu čvrstog materijala u svrhu promjene kemijskog sastava na površini materijala. Metoda implantacije ionom kao tipična strategija inženjeringa materijala može učinkovito regulirati fizikalna, kemijska i elektronička svojstva poluvodiča, a proces ne uključuje nikakve druge elemente osim odabranog elementa, čime se osigurava čistoća dopanta.

Tang i sur. su izradili N-dopirani TiO_2 s makrosporama na supstratu titana pomoću metode implantacije iona na bazi plazme. Proces izrade uključuje četiri koraka:

- i) helij za ionsku implantaciju potreban je za generiranje mjehurića He na površinskom sloju supstrata;
- ii) kisik za ionsku implantaciju i žarenje na zraku korišteni su za kontrolu formiranja faza TiO_2 ;
- iii) metoda raspršivanja argona korištena je za izlaganje mjehurića He na površini;
- iv) uzorci su dopirani dušikom metodom ionske implantacije [68].

Nadalje, metodom implantacije iona može se ostvariti dopiranje poluvodičkog fotokatalizatora s dva ili više nemetalnih aniona.

Song i sur. pripremili su nanocjevčice TiO_2 s C/N koristeći snopove ugljikovih i dušikovih iona. Dobiveni C/N dopirani TiO_2 pokazao je aktivnost vidljivog dijela zračenja koja je pripisana sinergijskom efektu dvaju dopanata. Osim što C i N u rešetki TiO_2 uvelike poboljšava sposobnost apsorpcije vidljivog dijela svjetlosti, uočeno je da poboljšava odvajanje i prijenos parova elektron/šupljina [69].

Kemijsko taloženje para (CVD) – metoda proizvodnje izuzetno čistih, izdržljivih i homogenih nanomaterijala. Postupak se vrlo često koristi u poluvodičkoj industriji za proizvodnju tankih filmova. Međutim, budući da se tanki filmovi ne mogu upotrebljavati u industrijskim procesima, potrebni su alternativni materijali supstrata. U tu svrhu se koriste različiti supstrati kao što su ploče, saće, vlakna, cijevi, perle. CVD tehnika nudi mogućnost priprema katalizatorom obložene kuglice, s visoko katalitičkom površinom aktivnosti i niskim volumenom katalizatora. CVD ima niz prednosti kao način taloženja tankih filmova. Jedna od primarnih prednosti je ujednačenost CVD filmova, odnosno da je debljina filma na bočnim stranama usporediva s debljinom na vrhu. Ostale prednosti uključuju relativno visoke stope taloženja, te činjenica da CVD često ne zahtijeva visok vakuum kao PVD procesi.

Lee i sur. su pripremili kompozitni materijal, TiO_2 dopiran s C (TiOC) i N (TiON) te titanijevim tetraizopropoksidom (TTIP), kisikom i NH_3 kao prekursorom metodom CVD. Rezultati su pokazali učinkovitost fotokatalize djelovanjem vidljivog zračenja kompozitnog TiO_2 u usporedbi s komercijalnim katalizatorom TiO_2 (P25, Degussa) [70].

Taloženje atomskog sloja (ALD) - kemijska metoda taloženja tankog filma koji se mogu koristiti za nanošenje različitih materijala (oksida, metala, sulfida, nitrída, itd.). Samoograničavajući rast postiže se pulsiranjem para prekursora u reakcijskoj komoru. Nakon svakog prekursorskog pulsa slijedi razdoblje u kojim se uklanjaju molekule prekomjernog prekursora i plinoviti nusproizvodi iz plinske faze i ostaje samo zasićeni monosloj prekursora na površini podloge. Taj jedinstveni mehanizam rasta omogućuje taloženje visokokvalitetnih tankih filmova s uniformiranim strukturama i izazovnim morfologijama [71].

Lee i sur. izradili su film N- TiO_2 ALD metodom koja je uključivala četiri glavna koraka:

- i) pulsiranje TiCl_4 pare na površinu supstrata za proizvodnju monosloja;
- ii) uklanjanje preostalog neizreagiranog TiCl_4 i odgovarajućeg nusproizvoda, HCl koristeći dušik;
- iii) NH_4OH kao izvor dušika naknadno pulsiran kako bi se stvorila mješavina plinovitih H_2O i NH_3 koje reagiraju s pripremljenim vrstama TiCl_x kako bi se dobio N- TiO_2 ;
- iv) uklanjanje neizreagiranog prekursora i HCl-a [72].

Sol-gel metoda – postupak (Slika 3.8.) se sastoji od raspršivanja koloidnih čestica suspendiranih u tekućem mediju te prevođenje tih čestica u viskozne gelove i zatim u čvrste materijale. Koloidne čestice nastaju iz prekursora koji se sastoji od metalnih iona okruženih

reaktivnim ligandima kao što su alkoksidi ili oksikloridi. Dodatkom vode dolazi do hidrolize prekursora, zamjene alkoksidne skupine (-OR) sa hidroksilnom (-OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko M-OH gdje nastaje veza M-O-M i nusprodukt H₂O. Dolazi do rasta broja veza M-O-M, pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Gel karakteriziraju dobro uređene lamelarne strukture, kovalentne polimerne mreže, te manjak potpunog uređenja (amorfnost). Nakon faze geliranja slijedi sušenje pri kojem dolazi do isparavanja otapala (voda, alkohol, itd.) i formiranja kserogela. Daljnjom termičkom obradom kserogel u potpunosti gubi otapalo i umrežuje se [73].

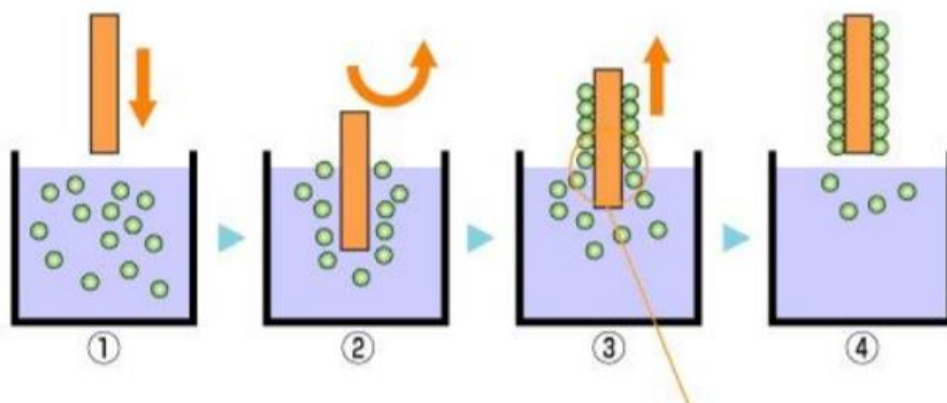


Slika 3.8. Sol-gel metoda [74].

Nanošenje sol-gel filmova postupkom uranjanja je postupak u kojem se podloga uranja u sol i nakon toga izvlači definiranom brzinom izvlačenja. Debljina filma određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću kapljevine [75].

Postupak uranjanja sastoji se od tri faze (Slika 3.9.) :

- i) uranjanje nosača u sol
- ii) formiranje vlažnog sloja(filma) izvlačenjem nosača
- iii) geliranje filma isparavanjem otpala



Slika 3.9. Postupak imobilizacije katalizatora sol-gel metodom.

Prednosti sol-gel metode:

- jednostavan i jeftin postupak;
- ne zahtijeva sofisticiranu opremu;
- ekološki je prihvatljiv, štedi energiju;
- poboljšava svojstva i prerađljivost konvencionalnih materijala;
- omogućava podešavanje veličine čestica, debljine slojeva, promjera vlakana;
- mogućnost sinteze punih tijela, vlakna, tankih filmova, ploča, membrana, čestica;
- niske temperature sinteze;
- mogućnost dobivanja čestica jednolike raspodjele veličina;
- sinteza čestica nanometarskih dimenzija.

Nedostatci sol-gel metode:

- visoka cijena polaznog materijala (prekursora);
- ograničenost postupka na oksidne i polimerne materijale;
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida;
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu homogenosti;
- skupljanje te moguće pucanje gela tijekom sušenja [73], [76].

Sol-gel postupak je često primjenjivan proces pripreme N-TiO₂. Ugradnja aktivnog dopanta u sol tijekom stadija geliranja omogućuje izravnu interakciju elementa kojim se dopira s nosačem koji daju kompozitni sustav poboljšanih fotokatalitičkih svojstva. Zhou i suradnici izradili su mezoporozni N-TiO₂ fotokatalizator korištenjem sol-gel metodu s amonijevim nitratom kao

izvorom dušika. Istraživanja apsorpcije pokazala su značajno poboljšanje apsorpcije u vidljivom području (400–550 nm), što je tipična značajka apsorpcije N-TiO₂ [77]

2.4.2.3. Fosforom dopiran TiO₂

Wu i sur pripremili su fosforom dopiran TiO₂ sol-gel tehnikom uz rastući udio fosfora kao dopanta (0–38,6 mol %) Istraživanja su potvrdila da dopiranjem dolazi do pomaka apsorpcije u vidljivi dio svjetla, odnosno, apsorpcijski rub se pomiče na 450 nm zbog miješanja P 3p i O 2p stanja. Parametar rešetke nanočestica TiO₂ dopiranih fosforom veći je od ne dopiranog TiO₂, što ukazuje na širenje rešetke duž osi c zbog prisutnosti dopanta. Povećanjem udjela dopanta povećava se fotokatalitička aktivnost fotokatalizatora do trenutka kada dolazi do stagnacije ili blagog pada. Zaključeno je da je koncentracija dopanta od 16,7 mol % optimalna kako bi se postigli najbolji rezultati [78].

Jin i sur. su pripremili hidrotermalnom metodom P dopiran TiO₂. Hidrotermalna metoda široko se primjenjuje za dobivanje metalnih oksida. Ovaj mokri kemijski postupak uključuje kristalizaciju metalnog oksida na relativno niskoj temperaturi. Izbjegavanjem kalcinacije na visokoj temperaturi, hidrotermalna sinteza pruža jednostavan put za pripremu čestica s dobrom kristaliničnošću. Prema literaturi, čest je problem koji P-dopiranja mogućnost smanjenog rasta kristala, što zahtijeva visoku temperaturu kalcinacije da bi se postigla dobra kristalnost. Dobiveni proizvodi imaju izvrsno fotokatalitičko djelovanje za razgradnju metil plavog [79].

2.4.2.4. Sumporom dopiran TiO₂

Umebayashi i sur. sintetizirali su sol-gel metodom sumporom dopiran TiO₂ koji je pokazao poboljšanu fotokatalitičku razgradnju metilen plavog djelovanjem vidljivog svjetla [80]. Prisutnost aniona S²⁻ i kationa S^{4+ / S⁶⁺} eksperimentalno je potvrđeno, što ovisi o uvjetima pripreme i prekursoru sumpora. U oba slučaja dopiranja dolazi do zamjene S²⁻ i S^{4+ / S⁶⁺} za O u TiO₂ rešetki, što dovodi do učinkovitog sužavanja zabranjene zone ($E_g = 2,94$). Kod kationa je moguće povezivanje na TiO₂ s površinskim sulfatnim skupinama, dok je dopiranje rjeđe. Utvrđeno je da se optička apsorpcija pomiče u vidljivo područje. Također, na fotokatalitičku aktivnost utječe i temperatura kalciniranja. Eksperiment je proveden pri temperaturama kalciniranja od 350, 400 te 500 °C. Povišenjem temperature dolazi do povećanja veličine kristalita i kristalnosti. Stoga je utvrđeno da pri nižim temperaturama (350 °C) je veća površina, te je bolja fotokatalitička aktivnost fotokatalizatora [81].

3.3.3. Heterojunkcijski kompoziti

Prema temeljnim načelima poluvodičke fotokatalize, rekombinacija elektrona i šupljina je odlučujući faktor koji nam govori o učinkovitosti poluvodičke fotokatalize. Za veću fotokatalitičku učinkovitost, potrebno je učinkovito odvojiti parove elektron šupljina, prijenos naboja preko površine bi trebao biti brz kako bi se inhibirala rekombinacija. Kako bi se poboljšala fotokatalitička učinkovitost, primjenjuje se formiranje heterojunkcijskih kompozita spajanjem sa sekundarnom tvari [37].

3.3.3.1. Konvencionalni heterojunkcijski sustavi

Općenito, postoje tri kategorije konvencionalnih heterojunkcijskih fotokatalizatora (Slika 3.10.):

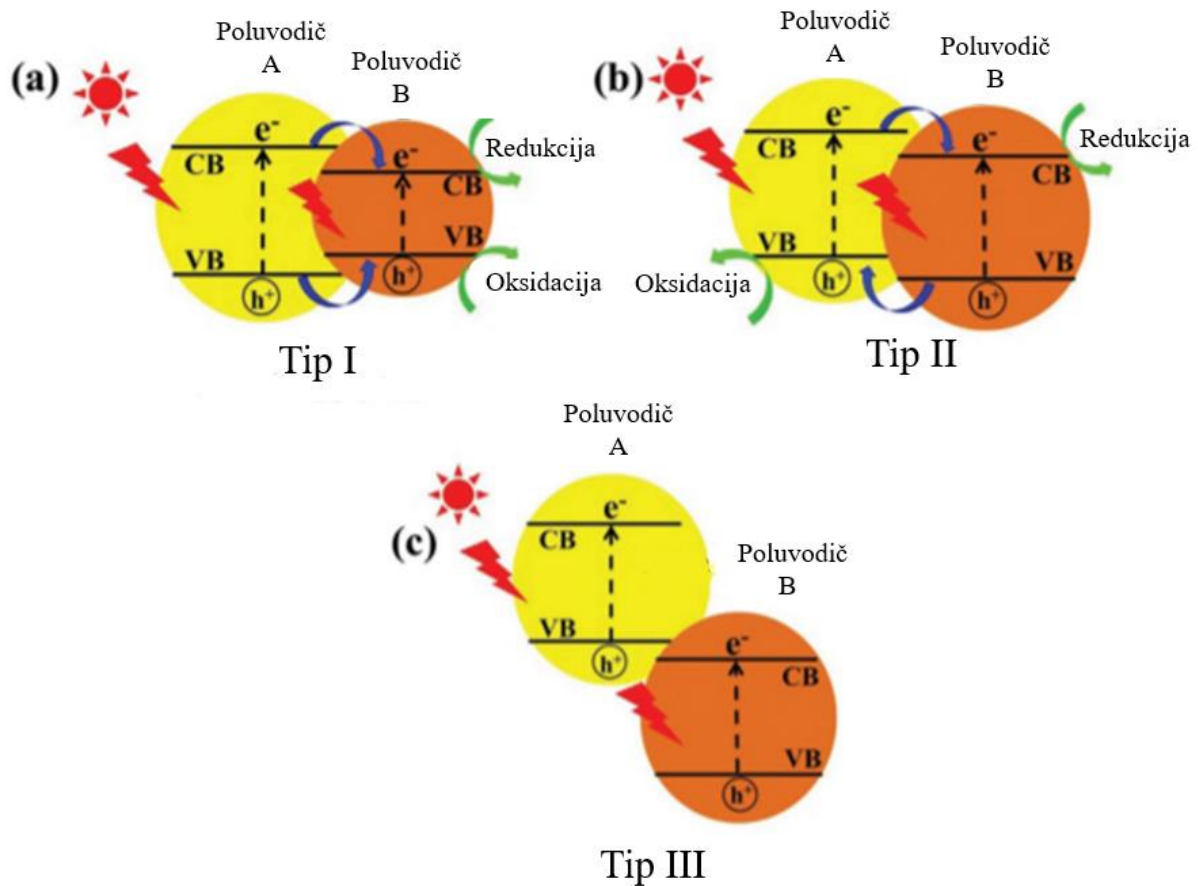
- Tip I, tzv. *straddling bandgap*;
- Tip II, tzv. *staggered gap*;
- Tip III, tzv. *broken gap*.

Kod heterojunkcijskog katalizatora tipa I vodljiva vrpca (CB) poluvodiča A je više dok je valentna vrpca (VB) niže od odgovarajućih razina poluvodiča B. Stoga će se djelovanjem svjetlosti elektroni i šupljine akumulirati u CB i VB poluvodiča B. Budući da se elektroni i šupljine nakupljaju se na istom poluvodiču, parovi elektron/šupljina se ne mogu učinkovito odvojiti. Nadalje, redoks reakcije se odvijaju na poluvodiču s nižim redoks potencijalom čime se značajno smanjuje redoks sposobnost heterojunkcijskog fotokatalizatora.

Kod heterojunkcijskog katalizatora tipa II, CB i VB poluvodiča A su više od odgovarajućih razina poluvodiča B. Dakle, djelovanjem svjetlosnog zračenja fotogenerirani elektroni će se migrirati na poluvodič B, dok će fotogenerirane šupljine migrirati prema poluvodiču A, što rezultira prostornim odvajanjem parova elektron/šupljina.

Slično kao kod tipa I, redoks sposobnost fotokatalizatora tipa II također će se smanjiti jer se reakcija redukcije odvijaju na poluvodiču B, odnosno na onom s nižim redukcijskim potencijalom, dok se reakcije oksidacije odvijaju na poluvodiču A koji ima niži oksidacijski potencijal.

Kod fotokatalizatora tipa III ne dolazi do preklapanja zabranjenih zona fotokatalizatora, što ga čini neprikladnim za poboljšanje odvajanja parova elektron/šupljina.



Slika 3.10. Shematski prikaz vrsta konvencionalnih heterojunkcijskih fotokatalizatora [82].

Među navedenim konvencionalnim heterojunkcijskim fotokatalizatorima, očito je da je tip II najučinkovitiji konvencionalni heterojunkcijski fotokatalizator koji se koristiti za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti jer omogućuje prostorno odvajanje parova elektron/šupljina [82].

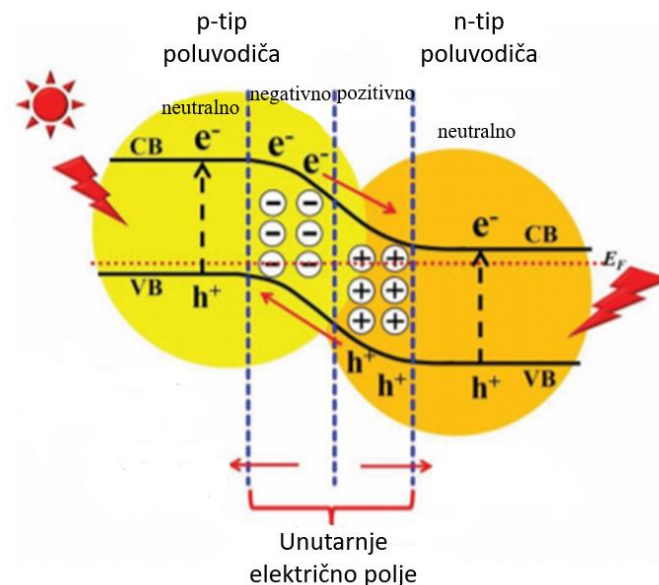
3.3.3.2. Nova generacija heterojunkcijskih sustava

Iako konvencionalni heterojunkcijski fotokatalizatori tipa II imaju sposobnost prostornog odvajanja parova elektron/šupljina, odvajanje nije dovoljno kako bi se prevladala brzinu rekombinacije elektron/šupljina. Kako bi se prevladala navedena ograničenja razvijena je nova generacija heterojunkcijskih fotokatalizatora.

Razlikujemo:

- p-n heterojunkcija;
- površinska heterojunkcija;
- Z-shema heterojunkcijski sustav;
- heterojunkcijski sustav poluvodič/ugljik.

P-n heterojunkcija (Slika 3.11.) je dizajnirana kako bi se ubrzale migracije elektron/šupljina i poboljšala fotokatalitička aktivnost djelovanjem dodatnog električnog polja.



Slika 3.11. Shematski prikaz p-n heterojunkcije [82].

Naime, učinkovit p-n heterojunkcijski sustav dobiva se kombiniranjem p-tipa i n-tipa poluvodiča. Prije primjene svjetlosnog zračenja, elektroni na n-tip poluvodiča koji se nalaze u blizini p-n sučelja imaju tendenciju difuzije u poluvodič p-tipa, ostavljajući pozitivno nabijene vrste. U međuvremenu, šupljine na p-tipu poluvodiča u blizini p-n sučelja imaju tendenciju difuzije u n-tip poluvodiča, ostavljajući negativno nabijene vrste. Difuzija elektron/šupljina nastavit će se sve dok se ne postigne ravnoteža Fermijevih nivoa u sustavu. Kao rezultat toga, stvara se unutarnje električno polje. Fotogenerirani elektroni i šupljine u p-tipu i n-tip poluvodiča migrirati će pod utjecajem unutarnjeg električnog polja na CB n-tipa poluvodiča i VB p-tipa poluvodiča, što rezultira prostornom odvajanju parova elektron/šupljina.

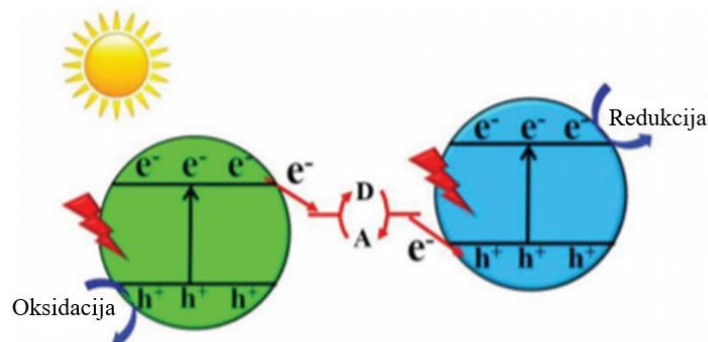
Površinska heterojunkcija je osmišljena 2014. godine kako bi se objasnio fenomen odvajanja elektrona i šupljina koji je uočen na kristalnim aspektima poluvodiča. Fotokatalitički

heterojunkcijski sustav nastaje kombiniranjem dva poluvodiča, moguće je stvoriti heterojunkcijski sustav između dva kristalna aspekta poluvodiča, odnosno površinsku heterojunciju. U radu Lova-a i sur. pripremljen je niz uzoraka TiO₂ s različitim omjerima (001) i (101) aspekata TiO₂. Uzorci su pripremljeni hidrotermalnom metodom potpomognutom F⁻ ionom. Fotokatalitička aktivnosti uzorka pripremljenih u omjeru 55:45, (001) i (101) mnogo je veća od aktivnosti (001) ili (101) aspekata. Poboljšanje fotokatalitičkog djelovanja posljedica je formiranja površinskih heterojunkcija.

Z sheme heterojunkcija je nastala kako bi se prevladalo ograničenje nižih redoks potencijala heterojunkcijskih sustava. Općenito, heterojunkcija Z-sheme heterojunkcija se sastoji od dva različita poluvodiča i para akceptora/donora (Slika 3.12.). Tijekom reakcije poluvodiči nisu u kontaktu. Tijekom fotokatalitičke reakcije fotogenerirani elektroni migriraju iz CB fotokatalizatora II u VB fotokatalizatora I preko para akceptora/donora prema reakcijama 9 i 10.



Naime, A se reducira na D reagirajući s fotogeneriranim elektronima CB fotokatalizatora II. Nakon toga, dolazi do oksidacije D u A fotogeneriranim šupljinama iz VB.



Slika 3.12. Shema Z-sheme heterojunkcije [82].

Budući da se elektroni akumuliraju na fotokatalizatoru I, s većim redukcijskim potencijalom, a šupljine na fotokatalizatoru II, koji ima viši oksidacijski potencijal, dolazi do prostornog odvajanja parova elektron/šupljina. Do sada je Z-shema heterojunkcije dobro razvijena te se koriste za pročišćavanje otpadnih voda.

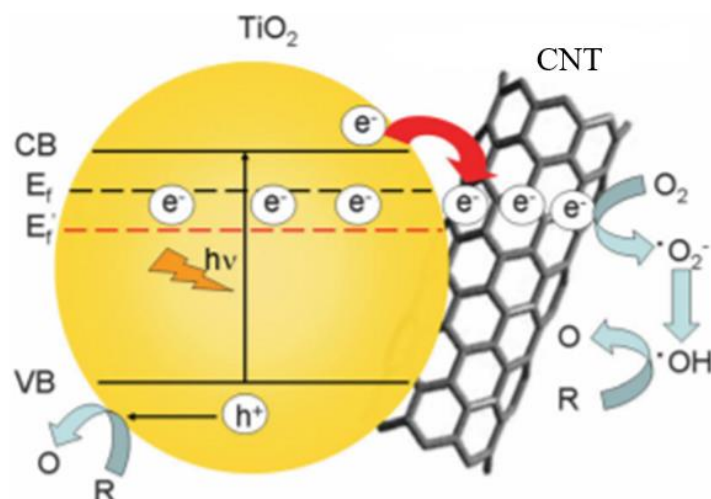
Međutim, konvencionalni fotokatalizatori Z-scheme mogu se konstruirati samo u tekućoj fazi, čime se ograničava njihova široka primjena u fotokatalize [82].

Heterojunkcijski sustav poluvodič/ugljik

Za izgradnju heterojunkcijskog sustava poluvodič/ugljik koriste se različite vrste ugljika, uključujući aktivni ugljen, ugljikove nanocijevčice (CNT) i grafen. Zbog svoje velike specifične površine povećava se adsorpcija onečišćujućih tvari te se poboljšava fotokatalitička aktivnost poluvodiča [37].

Ugljikove nanocijevčice su tipični nanokarbonatni materijali koji se odlikuju izvrsnom metalnom vodljivošću, koja bi mogla formirati Schottky-ovu barijeru (gdje se postiže separacija naboja) između CNT i poluvodiča te učinkovito povećati vrijeme rekombinacije parova elektron/šupljina. Nadalje, CNT-ovi bi mogli prihvatiti elektrone u kompozitnom sustavu s poluvodičem zbog velikog kapaciteta za pohranu elektrona, što je korisno za usporavanje rekombinacije elektron/šupljina.

Hoffmann i sur. predložili su mehanizam za objašnjenje poboljšanja fotokatalitičkih svojstava TiO_2 -CNT kompozita, prikazan na slici 3.13. [83]. Djelovanjem visokoenergetskog fotona dolazi do ekscitacije elektrona iz VB TiO_2 . Fotogenerirani elektroni se prenose u CNT-ove sve dok se Fermijeve razine u TiO_2 i CNT ne izjednače, a šupljine ostaju na TiO_2 te sudjeluju u redoks reakcijama.

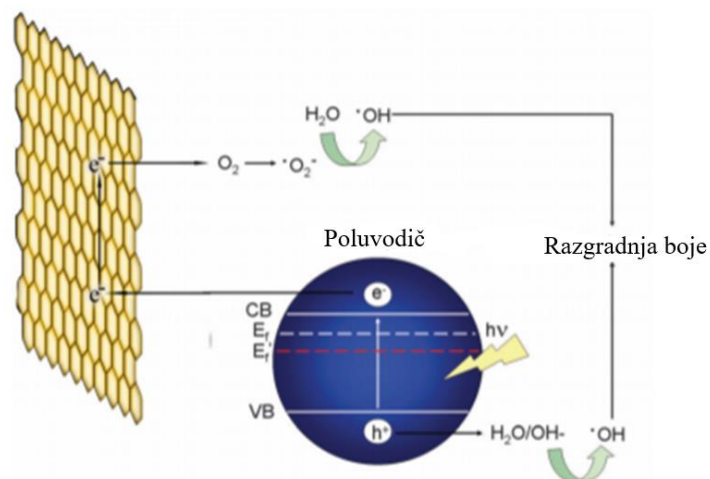


Slika 3.13. Shema TiO_2 /CNT heterojunkcijskog sustava [37].

Grafen je jednosloj grafita koji posjeduje jedinstvenu dvodimenzionalnu strukturu, visoke je vodljivosti, vrhunske pokretljivosti elektrona i iznimno velike specifične površine.

Napravljeni su mnogi radovi u kojima se pokušalo kombinirati grafen s fotokatalizatorima kako bi se poboljšala njihova fotokatalitička aktivnost. Grafen povećava adsorpcijski kapacitet onečišćujućih tvari, proširuje raspon apsorpcije svjetlosti te poboljšava učinkovitost razdvajanja naboja.

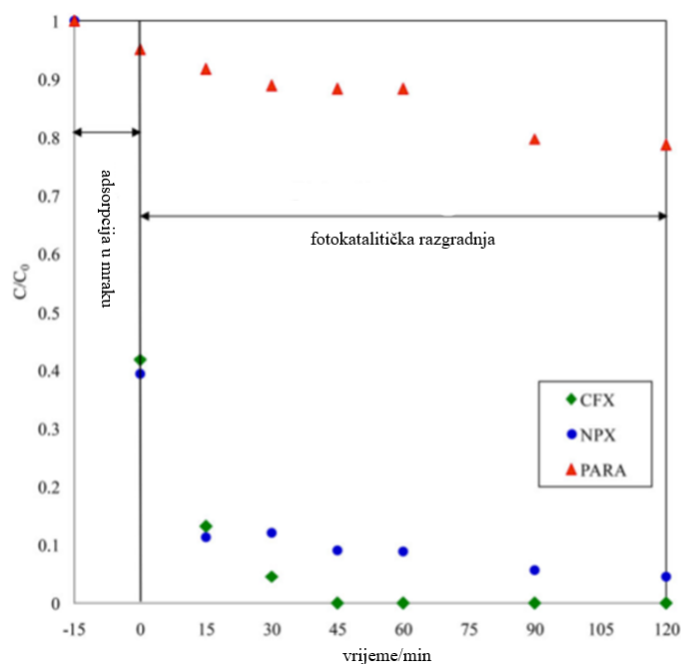
Kao što je prikazano na slici 3.14., parovi elektron/šupljina se generiraju unutar poluvodiča nakon djelovanja svjetlosti. Fotogenerirani elektroni imaju tendenciju prijenosa na grafenske listove, a zatim reagiraju s otopljenim kisikom olakšavajući odvajanje elektron/šupljina. U međuvremenu, šupljine koje su u VB poluvodiča mogu reagirati s adsorbiranom vodom te formirati hidroksilne radikale ili izravno oksidirati različite organske spojeve [37], [84].



Slika 3.14. Shema TiO_2 /grafen heterojunkcijskog sustava [37].

3.4. Fotokatalitička obrada farmaceutskih mikroonečišivala

U tablici 3.3. je prikazan pregled radova o fotokatalitičkoj obradi voda s različitim onečišćivalima, odnosno farmaceuticima s *watch*-liste Europske okvirne direktive o vodama [2]. U prikazanim radovima korišteni su višekomponentni fotokatalizatori za uklanjanje farmaceutika te su prikazani procesni parametri procesa. Shetty i sur. su u svom radu prikazali djelovanje N dopiranog TiO_2 kod uklanjanja različitih farmaceutika. Proučavana je fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina (CFX), naproksena (NPX) te paracetamola (PARA). Eksperiment je proveden 15 min u mraku, te 120 min pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Slika 3.15. prikazuje uklanjanje farmaceutika djelovanjem fotokatalizatora koji je pripremljen sol-gel metodom. Primijećeno je da je kod NPX došlo do najvećeg uklanjanja od 61%, kod CFX 58%, dok je kod PARA došlo do uklanjanja samo 5% farmaceutika, što se pripisuje većoj površini za adsorpciju kod CFX i NPX. Što je veća površina za adsorpciju, to je veće uklanjanje onečišćujućih tvari.



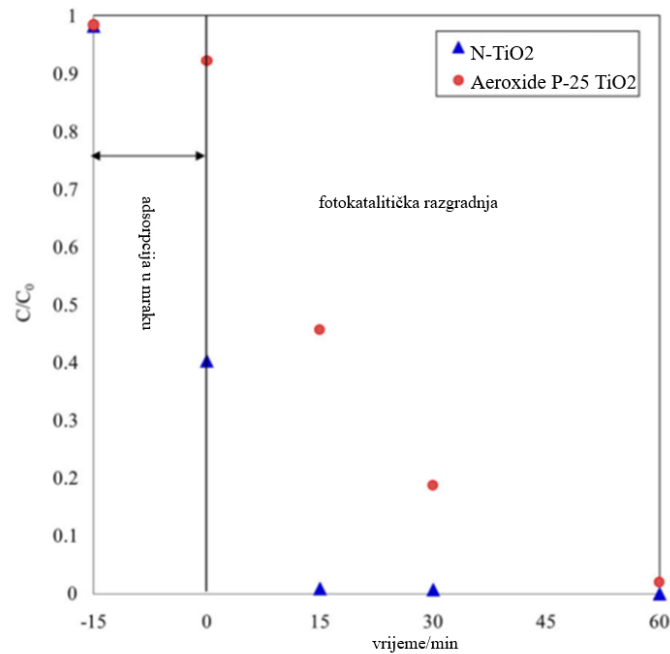
Slika 3.15. Fotokatalitičko uklanjanje farmaceutika djelovanjem N- TiO_2 [93].

Proučena je i fotokatalitička razgradnja CFX djelovanjem N- TiO_2 i komercijalno dostupnog Aeroxide P-25 TiO_2 (Slika 3.16.). N- TiO_2 je pokazao bolje rezultate, do uklanjanja većine farmaceutika došlo je u 15-oj minuti, dok je u slučaju P-25 došlo nakon 60-te min. Površina N- TiO_2 ($627 \text{ m}^2/\text{g}$) je 11 puta veća od one komercijalno dostupnog P-25 TiO_2 ($55 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tablica 3.3. Pregled radova o fotokatalitičkoj obradi voda:

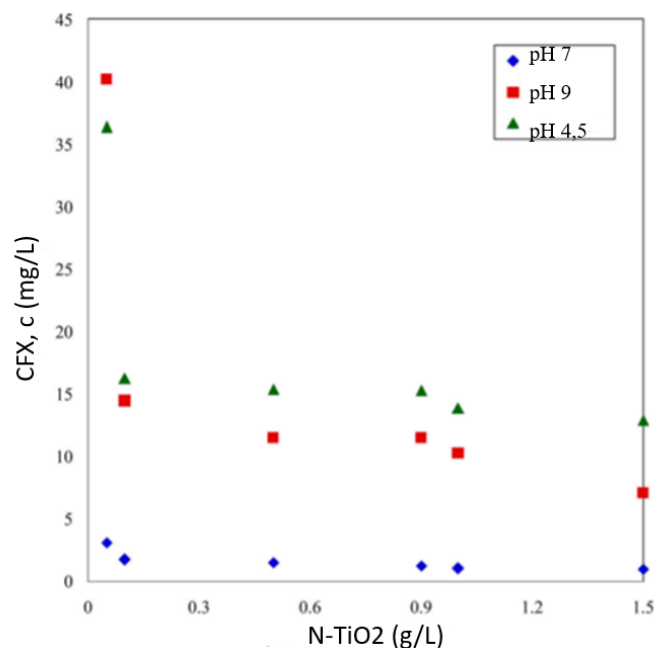
Autori	Onečišćivalo	Fotokatalizator	Izvor zračenja i reaktor	Optimalni uvjeti	Ostvareno uklanjanje (konverzija) u vremenu
[85]	eritromicin	rGO/TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Xe lampa, 1000W • Pyrex stakleni reaktor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH 5,2-6,2 • γ(fotokat.) = 0,1 g/L 	84% u 60 min
[86]	17 β -estradiol (E2)	TiO ₂ -FeZ/H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Xe-lampa, 450W • Kotlasti reaktor s vodenim hlađenjem 	<ul style="list-style-type: none"> • pH 3 • γ (H₂O₂) = 50 μM • γ (TiO₂- P25) 60.0% 	51,04% u 90 min
[87]	azitromicin	GO-Fe ₃ O ₄ /ZnO/SO	<ul style="list-style-type: none"> • tri UV-C lampe 6W • Kotlasti reaktor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH 3 • γ(fotokat.) = 1 g L⁻¹ 	31,25% u 30 min
[88]	imidaklopid	Cl-Bi-BiO ₂ x	<ul style="list-style-type: none"> • Xe lampa 500 W • Kotlasti reaktor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH / • γ(fotokat.) = 0,6 g L⁻¹ 	75% u 6h
[89]	17 α -etinilestradiol (EE2)	TiO ₂ -LSX	<ul style="list-style-type: none"> • RPR 2537A° lampa • Rayonet reaktor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH 8,1 • γ(fotokat.) = 0.5 g L-1 	~90 % u 60 min
[90]	estron (E1)	Au-TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • UV lampa 11 W • Cilindrični reaktor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH 6-8 • γ(fotokat.) = 0.5 g L-1 	93 % u 60 min
[91]	amoksicilin	p-CuO/n-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> • volframova lampa, 200 W • Pyrex stakleni reaktor 	<ul style="list-style-type: none"> • pH ~ 11 • γ(fotokat.) = 0.5 g L-1 	93,02% u 4 h
[92]	klotianidin	Au-SnO ₂ -rGO	<ul style="list-style-type: none"> • improvizirana komora, lampe: Pinkdose 30 W, UV (260 nm), Phillips 30 W, LED (~470 nm), Fluorotonix 30 W UV-LED (390 nm) 	<ul style="list-style-type: none"> • pH 11 • γ(fotokat.) = 0.003 g L-1 	~97 % u 2 h

Drugi razlog je što je u slučaju fotokatalizatora N-TiO₂, postoji intenzivna apsorpcija u vidljivom dijelu svjetlosti, što rezultira stvaranjem fotogeneriranih parova elektron/šupljina koje sudjeluju u fotokatalitičkim reakcijama pod vidljivim zračenjem.



Slika 3.16. Usporedba učinkovitosti fotokatalizatora za fotokatalitičku razgradnju CFX-a [93].

Važan čimbenik za svaki proces je pH vrijednost. Potrebno je pronaći optimalnu pH vrijednost pri kojoj dolazi do najbolje adsorpcije farmaceutika na fotokatalizator. Kako bi se odredio optimalna pH vrijednost za proces fotokatalitičke razgradnje provedeni su eksperimenti pri pH = 4,5; 7 i 9. Prema slici 3.17. vidljiv je značajan utjecaj pH vrijednosti na sam proces. Maksimalna adsorpcija javlja se pri pH 7. Razlog tome je što će u kiselom mediju površina N-TiO₂ biti pozitivno nabijena kao i CFX, dok će u alkalnom mediju biti negativno nabijena isto kao i CFX. Zbog odbijanja naboja dolazi do manje adsorpcije [93].

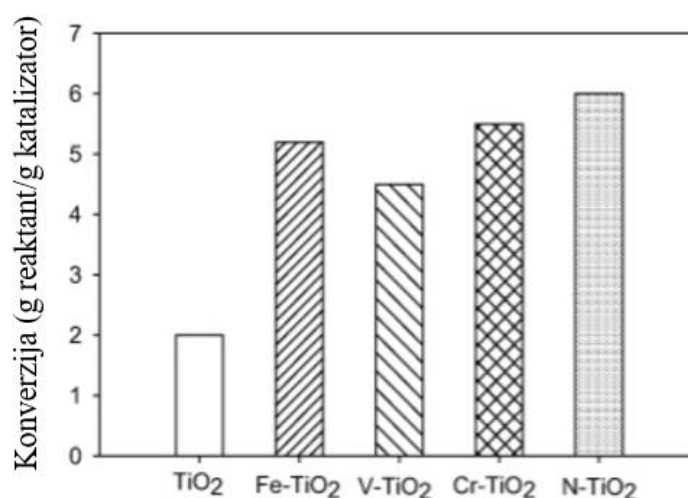


Slika 3.17. Utjecaj pH vrijednosti na adsorpciju CFX-a na N-TiO₂ [93].

4. RASPRAVA

Titanijev dioksid je u posljednjih nekoliko godina vrlo često upotrebljavana i istraživana tvar koja se koristi kao katalizator za uklanjanje organskih i anorganskih vrsta iz okoliša u sustavu čišćenja okoliša, obrade pitke vode, industrijske i zdravstvene primjene. Zbog svojih brojnih prednosti kao što su dostupnost, ne-toksičnost, kemijska stabilnost te relativno niska cijena ima široku primjenu. Osim brojnih prednosti primjena mu je ograničavajuća zbog svojstva da ne apsorbira vidljivi dio zračenja, već samo mali dio, odnosno UV zračenje. U svrhu poboljšanja i povećanja primjene samog fotokatalizatora uvode se različite modifikacije. Najčešće primjenjivana i najefikasnija metoda modifikacije je dopiranje. Dopiranje može biti metalima i nemetalima. Dopiranje metalima smanjuje energiju vodljive vrpce, dok dopiranje nemetalima povećava energiju valentne vrpce te dolazi do smanjenja zabranjene zone poluvodiča i poboljšane fotokatalitičke aktivnosti. Na fotokatalitičku aktivnost značajno utječu i pH otopine, temperatura te koncentracija fotokatalizatora. Prilikom dopiranja, najveći problem se smatra pronalaženje optimalne koncentracije dopanta koji će poticati fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora. Ukoliko je koncentracija dopanta prevelika dolazi do oslabljenog prodora svjetlosti prema fotokatalizatoru što rezultira manjom učinkovitošću fotokatalitičke reakcije.

Kako bi istražili kojom vrstom dopiranja dolazi do nastanka učinkovitijeg fotokatalizatora Vu i sur. su sintetizirali V-, Cr-, Fe- i N-TiO₂. Djelovanjem vidljivog zračenja na dopirani TiO₂ dolazi do većeg uklanjanja u svim slučajevima u odnosu na čisti TiO₂. Dopiranje metalima je dobar način povećanja učinkovitosti TiO₂ katalizatora ali nailazi na brojne nesavršenosti poput loše toplinske stabilnosti, porasta stvaranja rekombinacijskih centara, te visoke cijene samog postupka. Rezultati su pokazali da je do najvećeg uklanjanja *p*-ksilena djelovanjem zračenja došlo prilikom korištenja N-TiO₂ katalizatora (Slika 4.1.) što potvrđuje činjenicu da je N-TiO₂ vrlo učinkovit a relativno jednostavan fotokatalizator. U radu je konverzija definirana kao gram reaktanta koji je potpuno prešao u CO₂ po gramu katalizatora [94].



Slika 4.1. Uklanjanje *p*-ksilena djelovanjem TiO₂, Fe-, V-, Cr-, N-TiO₂ [94].

Kako bi se postigla veća fotokatalitička učinkovitost, potrebno je učinkovito odvojiti parove elektron/šupljina, prijenos naboja preko površine bi trebao biti brz kako bi se inhibirala rekombinacija. Kako bi se poboljšala fotokatalitička učinkovitost, primjenjuje se formiranje heterojunkcijskih kompozita.

Heterojunkcijski sustavi koji se sastoje od dva poluvodiča mogu se podijeliti na: poluvodički heterojunkcijski sustavi *p-n* tipa, te heterojunkcijski sustavi koji nisu *p-n* tipa. Poluvodički *p-n* spoj je učinkovit za prikupljanje i razdvajanje naboja. Kada su poluvodič *p-* i *n* tipa u kontaktu, čine *p-n* spoj te stvaraju električni potencijal koji može usmjeriti elektrone i šupljine za putovanje u suprotnom smjeru. Kada se *p-n* spoj ozračen fotonima veće ili jednake energije zabranjene zone fotokatalizatora, fotogenerirani parovi elektron-šupljina se brzo razdvajaju

zbog električnog polja. Potaknuti električnim poljem, elektroni se prelaze na vodljivu vrpcu n-tipa poluvodiča dok su šupljine u vodljivoj vrpici poluvodiča p-tipa.

Osim heterojuncijskih sustava tipa p-n, postoje i heterojuncijskih sustava koji nisu p-n tipa. U ovom tipu poluvodiči A i B s odgovarajućim potencijalima zabranjene zone su međusobno čvrsto povezani te tvore heterostrukturu. Kada je razina vodljive vrpce poluvodiča B niža od poluvodiča A, elektroni iz vodljive vrpce poluvodiča A prelaze na poluvodič B pod vidljivim svjetlosnim zračenjem. Ako je razina valentne vrpce poluvodiča B niža od poluvodiča A, šupljine iz valentne vrpce poluvodiča B prelaze na poluvodič A. Kao rezultat toga dolazi do razdvajanja i migracije fotogeneriranog naboja, stoga je mala vjerojatnost rekombinacije parova elektron šupljina.

Djelovanjem katalizatora u nekom trenutku može doći do pada aktivnosti katalizatora, što se često pripisuje akumulaciji nusprodukata na površini katalizatora. Kako bi se fotokatalizatori mogli višekratno koristiti oni se regeneriraju. Regeneracijom se vraća katalizatoru puni potencijal, stoga se koristi iz ekonomskih razloga, ali i praktične primjene. Najpoznatija je termička reaktivacija koja se događa pri temperaturi na kojoj se razgrađuju međuprodukti. Spojevi koji sadrže ugljik i NH^+ pomoću termičkog tretmana lako se razlože na CO_2 ili NO_2 i H_2O . Ponavljanjem termičkih procesa reaktivacije može doći do promjena u kristalnoj strukturi katalizatora te time negativno utjecati na katalitičku aktivnost.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu proučavana je fotokatalitička aktivnost TiO_2 fotokatalizatora. Titanijev dioksid aktivan je samo u UV dijelu spektra. Kako bi se proširilo područje apsorpcije fotokatalizator se modificira na različite načine.

Dopiranjem metalima i nemetalima dolazi do sužavanja zabranjene zone fotokatalizatora koja omogućuje apsorpciju vidljivog dijela Sunčevog zračenja. Uslijed dopiranja nemetalima dolazi do pomaka valentne vrpce, dok dopiranjem metalima dolazi do pomicanja vodljive vrpce te se sužava zabranjena zona. Posljedica sužavanja zabranjene zone je poboljšana fotokatalitička aktivnost. Dušik se pokazao kao najučinkovitiji dopant te svojim izuzetnim poboljšanjem fotokatalitičke aktivnosti privlači sve veću pažnju istraživača. Metalima dopiran TiO_2 nije toliko primjenjivan zbog mnogo nedostataka, poput loše toplinske stabilnosti, značajnog porasta rekombinacijskih centara, te visokih troškova.

Sintezom heterojunkcijskih kompozita dolazi do smanjenja rekombinacije elektron/šupljina te tako pospješuju fotokatalitičku reakciju što ih također čini vrlo zanimljivim u području fotokatalize.

POPIS SIMBOLA I KRATICA

Grčki simboli

- λ - valna duljina, nm
 ν - frekvencija zračenja, Hz

Kratice i simboli

- AOP - engl. *advanced oxidation process* (napredni oksidacijski proces)
ROS - engl. *reactive oxygen species* (reaktivni oblici kisika)
Fe-TiO₂ - željezom dopirani titanijev dioksid
 E_g - širina zabranjene zone, eV
 h - Planckova konstanta, $6,626 \cdot 10^{-34}$ s
VIS - vidljivi dio elektromagnetskog spektra
UV - ultraljubičasti dio elektromagnetskog spektra
 e^-/h^+ - par elektron-šupljina
 $\bullet\text{OH}$ - hidroksilni radikal
 $\text{O}_2\bullet^-$ - superoksidni ion
CVD - engl. *chemical vapor deposition* (kemijska depozicija para)
MB - engl. *methylene blue* (metilen plavo)
XRD - engl. *X-ray diffraction* (rendgenska difrakcija)
SEM - engl. *scanning electron microscope* (pretražni elektronski mikroskop)
MSM - engl. *metsulfuron-methyl* (metsulfuron metil)
Mo-TiO₂ - molibdenom dopiran titanijev dioksid
C-TiO₂ - ugljikom dopiran titanijev dioksid
N-TiO₂ - dušikom dopiran titanijev dioksid

P25-TiO ₂	-	komercijalni titanijev dioksid (Evonik Aeroxide)
TTIP	-	engl. <i>titanium tetraisopropoxide</i> (titanijev tetraizopropoksid)
ALD	-	engl. <i>atomic layer deposition</i> (taloženje atomskog sloja)
-OR	-	alkoksidna skupina
-OH	-	hidroksilna skupina
CB	-	vodljiva vrpca
VB	-	valentna vrpca
CNT	-	engl. <i>carbon nanotube</i> (ugljikova nanocjevčica)
CFX	-	ciprofloksacin
NPX	-	naproksen
PARA	-	paracetamol

LITERATURA

- [1] M. Periša, M., Babić, S. Farmaceutici u okolišu, *Kem. Ind.*, (2016) 471-482.
- [2] <https://ec.europa.eu/jrc/en/science-update/updated-surface-water-watch-list-adopted-commission>, [Pristup 20.4.2020.].
- [3] Miller, T. H. Bury, N. R., Owen, S. F., MacRae, J. I, Barron, L. P., A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna, *Environ. Pollut.*, (2018.). 129-146.
- [4] https://www.who.int/medicines/areas/quality_safety/quality_assurance/DefinitionAPI-QAS11-426Rev1-08082011.pdf, [Pristup 20.4.2020.].
- [5] <http://www.oecd.org/environment/pharmaceutical-residues-in-freshwater-c936f42d-en.htm>, [Pristup 20.4.2020.].
- [6] Ahammad, S. Z., Grahan, D. W., Dolfing, J., Wastewater treatment: Biological, *Encyclopedia of Environmental Management*, (2013), 2645-2655.
- [7] Zrnčević, S., Obrada industrijske otpadne vode iz proizvodnje celuloze i papira, *Hrvatske vode*, **27**,(2019.), 317-341.
- [8] Deziel, N., Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plant Effluent Waters, *Scholarly Horizons: University of Minnesota, Morris Undergraduate Journal*, **12**, (2014).
- [9] Glaze, W. H., Kang, J. - W., Chapin, D. H., The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone: Science & Engineering*, **9**, (1987.), 335-352.
- [10] Khurana, P., Thataib, S., Sapna, N., Kumard, D., Destruction of recalcitrant nanomaterials contaminants in industrial wastewater, *Emerging and Nanomaterial Contaminants in Wastewater, Advanced Treatment Technologies*, (2019.), 137-158.
- [11] Zrnčević, S. Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, *Hrvatske vode*, **24**, (2016.), 119-136.
- [12] https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085_eng.pdf;jsessionid=1C4B53B5676A0FFDA2D6949BFD9B973E?sequence=1, [Pristup 5.5.2020.].

- [13] Balkus. Jr., K. J., Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis, *New and Future Developments in Catalysis*, (2013.), 213-244.
- [14] Prihod'ko, R. V., Soboleva, N. M., Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment, *J. Chem.*, (2013.) 1-8..
- [15] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.*, **60**, (2011.), 387–403.
- [16] Zhu, S., Wang, D., Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities, *Adv. Energy Mater*, (2017.) 1700841.
- [17] Liu, C., Colón, B. C., Ziesack, M., Silver, P. A., Nocera, D. G., Water splitting–biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis, *Science*, (2016) 1210-1213.
- [18] Low, J., Jiang, C., Cheng, B., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J. A, Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts, *Small Methods*, (2017.)1700080.
- [19] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Ch.*, **32**, (2004.), 33-177.
- [20] Garcia-Segura, S., Brillas, E., Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters, *J. Photochem. Photobil., C.*, (2017), 1-35.
- [21] Parsons, S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, (2015.).
- [22] Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, **53**, (1999.), 115-129.
- [23] Dincer, I., Zamfirescu, C., Hydrogen Production by Photonic Energy, *Sustainable Hydrogen Production*, (2017.), 309-391.
- [24] Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., Dionysiou, D. D., *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*, Royal Society of Chemistry, (2016.).
- [25] Samsudin, E. M., Goh, S. N., Wu, T. Y. Ling, ,T. T., Hamid, S. B. A., Ching Juan, J., Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase Nano-TiO₂, *Sains Malaysiana*, **44**, (2015.), 1011–1019.

- [26] Chatterjee, D., Dasgupta, S., Review: Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J.Photochem.Photobiol. C*, **6**, (2005.), 186–205.
- [27] Ibadon, A. O., Fitzpatrick, P., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, **3**, (2013.), 189-218.
- [28] Lagunas-Allue, L., Martinez-Soria, M. T., Sanz-Asensio, J., Salvador, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., Photocatalytic degradation of boscalid in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways, *Appl. Catal., B*, (2010.), 122-131.
- [29] Hui-Hsiang Lin, H., Yu-Chen Lin, A., Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via UV/TiO₂ in an aqueous environment, *Water Res.*, (2014.), 559-568.
- [30] Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *APPL. Catal., B*, (2014.), 1-14.
- [31] Rizzo, L., Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment, *Water Res.*, (2011.), 4311-4340.
- [32] Benoit-Marquié, F., Puech-Costes, E., Braun, A. M., Oliveros, E., Maurette, M. T., Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations, *J. Photochem. Photobiol., A*, (1997.), 65-71.
- [33] Zhang, L., Kanki, T., Sano, N., Toyoda, A., Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification, *Separation and Purification Technology*, (2003.)105-110.
- [34] Shon, H. K., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Kim, J.-H. Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter, (2005.), 2549-2558.
- [35] Byrne, J. A., Fernandez-Ibanez, P. A., Dunlop, P. S. M., Alrousan, D. M. A., Hamilton, J. W. J., Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review, *Int. J. Photoenergy*, (2010.), 1-12.
- [36] Haggerty, J. E. S., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun, W., Stone, K. H., Perkins, J. D., Toney, M. F., Ceder, G., Ginley, D. S., Gorman, B. P., Tate, J., High-fraction brookite films from amorphous precursors, *Sci Rep*, **7**, (2017.), 15232.

- [37] Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., Wang, X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, (2014.), 5234-5244.
- [38] Del Angel, R., Durán-Álvarez, J. C., Zanella, R., TiO₂-Low Band Gap Semiconductor Heterostructures for Water Treatment Using Sunlight-Driven Photocatalysis, *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, (2018.), 305-322.
- [39] Li, W., Ismat Shah, S., Huang, C.-P., Jung, O., Ni, C., Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO₂ nanoparticles, *Materials Science and Engineering: B*, (2002.), 247-253.
- [40] Choi, H., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D. D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engineering*, (2010.), 229-254.
- [41] Nakata, K., Fujishima, A., TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J Photochem. Photobil., C*, **13**, (2012.), 169-189.
- [42] Mariquit, E. G., Kurniawan, W., Hinode, H., Salim, C., Surfactant-assisted immobilization of TiO₂ onto glass substrates for photocatalytic degradation of methylene blue, *ASEAN Engineering Journal Part B*, (2015.), 25-29.
- [43] Lazar, M. A., Varghese, V., Nair, S. S., Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide:Recent Updates, *Catalysts*, (2012.), 572-601.
- [44] Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., Ramkumar, S. S., Electrospinning of nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, (2005.), 557-569.
- [45] Lee, H., Song, M. Y., Jung, M. Y., Park, Y.-K., The synthesis and coating process of TiO₂ nanoparticles using CVD process, *Powder Technology*, (2011.), 64-68.
- [46] Miranda-García, N., Suárez, S., Ignacio Maldonado, M., Malato, S., Sánchez, B., Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water, *Catalysis Today*, (2014.), 27-34.
- [47] Ramamurthy, V., Schanze, K. S., Molecular and Supramolecular Photochemistry – Semiconductor Photochemistry and Photophysics, (2003.), 264.

- [48] Ge, J., Zhang, Y., Heo, Y.-J., Park, S.-J., Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalysts for the Remediation of Wastewater: A Review, *Catalysts*, **9**, (2019.), 1-32.
- [49] Chauhan, R., Kumar, A., Chaudhary, R. P., Structural and photocatalytic studies of Mn doped TiO₂ nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2012.), 256-264.
- [50] Deng, Q. R., Xia, X. H., Guo, M. L., Gao, Y., Shao, G., Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, (2011.).
- [51] Buddee, S., Wongnawa, S., Sirimahachai, U., Puetpaibool, W., Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M = Cr and Fe), *Mater. Chem. Phys.*, (2011.), 167-177.
- [52] M. Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H., Ito, S., Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2000.), 202-204.
- [53] Barakata, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G., Ismat-Shah, S., Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles, *Appl. Catal., B*, (2005.), 23-30.
- [54] Wang, S., Bai, L. N., Sun, H. M., Jiang, Q., Lian, J. S., Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles, *Powder Technology*, (2013.), 9-15.
- [55] Kumaravel, V., Mathew, S., Rhatigan, S., Michael, M. C., Bartlett, J. , Nolan, M., Hinder, S. J., Gascó, A., Ruiz-Palomar, C., Hermosilla, D., Pillai, S. C., Mo doped TiO₂: impact on oxygen vacancies, anatase, *JPhys Materials*, (2020.), 1-29.
- [56] Senthilnathan, M., Ho, D. P., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Shon, H. K., Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuron-methyl herbicide in aqueous phase, *Separation and Purification Technology*, (2010.), 415-419.
- [57] Ali, T., Ahmed, A., Alam, U., Uddin, I., Tripathi, P., Muneer, M., Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light, *Mater. Chem. Phys.*, (2018.), 325-335.
- [58] Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T. A., Rameshbabu, N., Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂, *Procedia Materials Science*, (2014.), 557-566.

- [59] Liu, G., Wang, L. Z., Yang, H. G., Cheng, H. M., Lu, G. Q., Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring, *J. Mater. Chem.*, **20**, (2010.), 831–843.
- [60] Dunnill, C. W. , Parkin, I. P., Nitrogen-doped TiO₂ thin films: photocatalytic applications for healthcare, *Dalton Trans*, **40**, (2011.), 1635–1640.
- [61] Dozzi, M. V., Selli, E., Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity, *J. Photochem. Photobiol., C*, (2013.), 13-28.
- [62] Liu, G., Han, C., Pelaez, M., Zhu, D., Liao, S., Likodimos, V., Ioannidis, N., Kontos, A. G., Falaras, P., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., Dionysiou, D. D., Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO₂ nanoparticles, *Nanotechnology*, (2012.), 294003-294013.
- [63] Kavitha, R., Devi, L. G., Synergistic effect between carbon dopant in titania lattice and surface carbonaceous species for enhancing the visible light photocatalysis, *J. Environ. Chem. Eng.*, (2014.), 857-867.
- [64] Shayegan, Z., Haghghat, F., Lee , C. S., Carbon-doped TiO₂ film to enhance visible and UV light photocatalytic degradation of indoor environment volatile organic compounds, *J. Environ. Chem. Eng.*, (2020.), 104162.
- [65] Gomes, J., Lincho, J., Domingues, E., Quinta-Ferreira, R. M., Martins, R. C., N–TiO₂ Photocatalysts: A Review of Their Characteristics and Capacity for Emerging Contaminants Removal, *Water*, **11**, (2019.), 1-35.
- [66] Tudose, I. V., Comanescu, F., Pascariu, P., Bucur, S., Rusen, L., Iacomì, F., Koudouma, E., Sucheà, M. P., Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication, *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, (2019.), 15-26.
- [67] Kitano, M., Funatsu, K. Matsuoka, M., Ueshima, M., Anpo, M., Preparation of nitrogen-substituted TiO₂ thin film photocatalysts by the radio frequency magnetron sputtering deposition method and their photocatalytic reactivity under visible light irradiation, *J. Phys. Chem. B*, (2006.), 25266–25272.

- [68] Tang, G. Z., Li, J. L., Sun, M. R., Ma, X. X., Fabrication of nitrogen-doped TiO₂ layer on titanium substrate, *Appl. Surf. Sci.*, (2009.), 9224–9229.
- [69] Song, X. Y., Li, W. Q., He, D., Wu, H. Y., Ke, Z. J., Jiang, C. Z., Wang, G. M., Xiao, X. H., The “Midas Touch” transformation of TiO₂ nanowire arrays during visible light photoelectrochemical performance by carbon/nitrogen coimplantation, *Adv. Energy Mater.*, (2018.) 1800165.
- [70] Lee, S. Y., Park, J., Joo, H., Visible light-sensitized photocatalyst immobilized on beads by CVD in a fluidizing bed, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, (2006.), 1905–191.
- [71] Kemell, M., Pore, V., Tupala, J., Ritala, M., Leskela, M., Atomic Layer Deposition of Nanostructured TiO₂ Photocatalysts via Template Approach, *Chem. Mater.*, (2007.), 1816-1820.
- [72] Lee, A., Libera, J. A., Waldman, R. Z., Ahmed, A., Avila, J. R., Elam, J. W., Darling, S. B., Conformal nitrogen-doped TiO₂ photocatalytic coatings for sunlight-activated membranes, *Adv. Sustain. Syst.*, (2017.), 1600041.
- [73] Niederberger, M., Pinna, N., Metal oxide nanoparticles in organic solvents –Synthesis, formation, assembly and application, (2009.), 7-8.
- [74] Ullattil, S. G., Periyat, P., Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, (2017.), 271-283.
- [75] Ang, Y. S., Tinia I. M. G., Suraya, A. R., Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A: General*, (2010.), 1-8.
- [76] Prasad, S., Kumar, V. I., Kirubanandam, S., Barhoum, A., Engineered nanomaterials: nanofabrication and surface functionalization, *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, (2018.), 305-340.
- [77] Zhou, X., Lu, J., Jiang, J., Li, X., Lu, M., Yuan, G., Wang, Z., Simple fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanorods with the enhanced visible light photocatalytic activity, *Nanoscale Res. Lett.*, (2014.), 34.

- [78] Xu, L., Tang, C. Q., Qian, J., Huang, Z. B., Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO₂, *Applied Surface Science*, (2010.), 2668–2671.
- [79] Jin, C., Zheng, R. Y., Guo, Y., Xie, J. L., Zhu, Y. X., Xie, Y. C., Hydrothermal synthesis and characterization of phosphorous-doped TiO₂ with high photocatalytic activity for methylene blue degradation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (2009.), 44-48.
- [80] Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K., Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.*, (2002.), 454-456.
- [81] Han, C., Pelaez, M., Likodimos, V., Kontos, A. G., Falaras, P., O’Shea, K., Dionysiou, D. D., Innovative visible light-activated sulfur doped TiO₂ films for water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2011.), 77-87.
- [82] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Heterojunction Photocatalysts, *Adv. Mater.*, (2017.), 1-20.
- [83] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, (1995.), 69–96.
- [84] Ge, J., Zhang, Y., Heo, Y. -J., Park, S. -J., Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalysts for the Remediation of Wastewater: A Review, *Catalysts*, (2019.), 122-154.
- [85] Karaolia, P., Michael-Kordatou, I., Hapeshi, E., Drosou, C., Bertakis, Y., Christofilos, D., Armatas, G. S., Sygellou, L., Schwartz, T., Xekoukoulotakis, N. P., Fatta-Kassinos, D., Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, **224**, (2017.), 810–824.
- [86] Kovacic, M., Kopic, N., Kusic, H., Loncaric-Bozic, A., Solar driven degradation of 17β-estradiol using composite photocatalytic, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **361**, (2018.), 48-61.
- [87] Hossein Sayadi, M., Sobhani, S., Shekari, H., Photocatalytic degradation of azithromycin using GO@Fe₃O₄/ ZnO/SnO₂ nanocomposites, *Journal of Cleaner Production*, **232**, (2019.), 127-136.

- [88] Yang, B., Ma, Z., Li, Q., Liu, X., Liu, Z., Yang, W., Guo, X., Jia, X., Regulation of surface plasmon resonance and oxygen vacancy defects in chlorine doped Bi–BiO₂x for imidacloprid photocatalytic degradation, *New J. Chem*, (2019.), 1-7.
- [89] Pana, Z., Stemmler, E. A. , Cho, H. J., Fan, W., LeBlanc, L. A., Patterson, H. H., Amirbahman, A., Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **279**, (2014.), 17-25.
- [90] Sornalingam, K., McDonagh, A., Zhou, J. L., Johir, M. A. H., Ahmed, M. B., Photocatalysis of estrone in water and wastewater: Comparison between Au-TiO₂ nanocomposite and TiO₂, and degradation by-products, *Science of the Total Environment*, **610**, (2018.), 521-530.
- [91] Belaissaa, Y., Nibou, D., Assadi, A.A., Bellal, B., Trari, M., A new hetero-junction p-CuO/n-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **65**, (2016.) 254-265.
- [92] Mohanta, D., Ahmaruzzaman, M., A novel Au-SnO₂-rGO ternary nanoheterojunction catalyst for UV-LED induced photocatalytic degradation of clothianidin: Identification of reactive intermediates, degradation pathway and in-depth mechanistic insight, *Journal of Hazardous Materials*, **397**, (2020.).
- [93] Shetty, R., Chavan, V. B., Kulkarni, P. S., Kulkarni, B. D., Kamble, S. P., Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Pollutants Using N-Doped TiO₂ Photocatalyst: Identification of CFX Degradation Intermediates, *Indian Chemical Engineer*, (2016.), 177-199.
- [94] Vu, A. T., Nguyen, Q. T., Bui, T. H. L., Tran, M. C., Dang, T. P., Tran, T. K. H., Synthesis and characterization of TiO₂ photocatalyst doped by transition metal ions (Fe³⁺, Cr³⁺ and V⁵⁺), *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.*, (2010.), 15009.
- [95] Lezner, M., Grabowska, E., Zaleska, A., Preparation and photocatalytic activity of iron modified titanium dioxide photocatalyst, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, (2012.), 193-200.
- [96] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Heterojunction Photocatalysts, *Adv. Mater.*,(2017.).

