



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

**Fotokatalitska oksidacija onesnažil v odpadnih vodah
z uporabo vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na
osnovi TiO_2**

September, 2023

Ana Perpar



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Ana Perpar

**Fotokatalitska oksidacija onesnažil v odpadnih vodah
z uporabo vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na
osnovi TiO_2**

Magistrsko delo

Maribor, 2023



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Fotokatalitska oksidacija onesnažil v odpadnih vodah z uporabo vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na osnovi TiO₂

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent: Ana Perpar

Študijski program: magistrski študijski program II. stopnje Kemijsko
inženirstvo

Predvideni strokovni naslov: magister/magistrica inženir/-ka kemijskega
inženirstva

Mentor: doc. dr. Sebastijan Kovačič

Komentor: dr. Gregor Žerjav

Maribor, 2023



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Kraj in datum: MARIBOR, 05.04.2023

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Uradni list RS, št. 41/2021 – UPB 13 in 20/2023) izdajam

SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

ANA PERPAR, študent/-ka študijskega programa 2. stopnje MAG KEMIJSKO INŽENIRSTVO, smer KEMIJSKO INŽENIRSTVO, izpolnjuje predpisane pogoje in se mu/ji dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja katedre/oddelka/inštituta: KATEDRA ZA KEMIJO.

Mentorji:

doc. dr. SEBASTIJAN KOVAČIČ, prof. kem. in biol., mentor/-ica
dr. GREGOR ŽERJAV, univ. dipl. inž. kem. tehnol., somentor/-ica

Naslov zaključnega dela:

Fotokatalitska oksidacija onesnažil v odpadnih vodah z uporabo vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na osnovi TiO_2

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:

Photocatalytic oxidation of pollutants in wastewater using visible light and TiO_2 based photocatalysts

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 05.04.2024. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z navodili: *Predloge z navodili za pisanje zaključnega dela*, in ga oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentorja/-ice (in morebitne/-ga somentorja/-ice) o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.



red. prof. dr. Zdravko Kravanja, dekan

Obvestiti:

- kandidata/-ko,
- mentorja/-ico,
- somentorja/-ico,
- arhiv.

Kazalo

Kazalo.....	1
Izjava.....	3
Zahvala	4
Povzetek.....	5
Abstract.....	7
Seznam tabel.....	9
Seznam slik.....	10
Uporabljeni simboli in kratice	12
1 Uvod in opredelitev problema.....	14
2 Teoretični del.....	16
2.1 Zaskrbljujoča nova onesnaževala	16
2.1.1 Paracetamol.....	18
2.1.2 Aspirin	18
2.1.3 Kofein	19
2.2 Motilci endokrinega sistema	19
2.2.1 Bisfenol A.....	21
2.3 Napredna oksidacijska tehnologija	22
2.3.1 Fotokataliza.....	24
2.3.2 TiO_2 kot fotokatalizator	25
3 Namen dela.....	31
4 Materiali in metode dela.....	32
4.1 Materiali	32
4.2 Metode dela.....	32
4.2.1 Priprava fotokatalizatorjev.....	32
4.2.2 Karakterizacija fotokatalizatorjev.....	32
4.2.3 Analize vzorcev po fotokatalizi	38
5 Eksperimentalni del.....	40
5.1 Priprava Au/TiO_2 , Pt/TiO_2 in Au/Pt/TiO_2 fotokatalizatorjev.....	40
5.2 Priprava raztopin	41
5.2.1 Priprava raztopine kumarina.....	41
5.2.2 Priprava raztopine $\text{ABTS}^{+\cdot}$	41
5.2.3 Priprava raztopin onesnaževal	41
5.3 Karakterizacija fotokatalizatorjev	41
5.3.1 Plinska adsorpcija/desorpcija N_2	41
5.3.2 UV-VIS-DR spektroskopija.....	42
5.3.3 Meritve XRD	43
5.3.4 PL trdnih vzorcev in za določanje tvorbe HO^\cdot s kumarinom	43
5.3.5 Določanje nastanka $\text{O}_2^{\cdot-}$ in e^- z $\text{ABTS}^{+\cdot}$	45
5.3.6 Fotokatalitska razgradnja onesnaževal pri obsevanju z vidno svetlobo	46
5.3.7 Meritve SEM in SEM-EDX.....	48
5.3.8 Meritve XPS	49
5.4 Analize vzorcev po fotokatalizi	49
5.4.1 Analiza HPLC.....	49
5.4.2 Analiza TOC.....	50
5.4.3 Analiza CHNS	51
6 Rezultati in diskusija	52
6.1 Karakterizacija fotokatalizatorjev	52

6.1.1	Plinska adsorpcija/desorpcija N_2	52
6.1.2	UV-VIS-DR spektroskopija.....	54
6.1.3	Meritve XRD.....	55
6.1.4	Meritve SEM.....	57
6.1.5	Meritve XPS.....	58
6.1.6	PL trdnih vzorcev.....	59
6.1.7	Določanje tvorbe HO^\bullet s kumarinom.....	60
6.1.8	Določanje tvorbe O_2^\bullet in e^- v CB TiO_2 z $\text{ABTS}^{*\cdot}$	61
6.2	Fotokatalitska razgradnja bisfenola A in farmacevtskih učinkovin pod vidno svetlobo 62	
6.2.1	Razgradnja bisfenola A.....	62
6.2.2	Razgradnja farmacevtskih učinkovin.....	65
7	Zaključek.....	67
8	Literatura.....	69

Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko delo izdelal/-a sam/-a, prispevki drugih avtorjev so posebej označeni. Pregledal/-a sem literaturo s področja magistrskega dela po naslednjih geslih:

Vir: RUL (<https://repozitorij.uni-lj.si/Iskanje.php?lang=slv>)

Gesla:	Število referenc
fotokataliza	36
TiO ₂	99
advanced oxidation processes	32

Vir: COBISS+ (<https://plus.cobiss.net/cobiss/si/sl/bib/search>)

Gesla:	Število referenc
katalizatorji na osnovi TiO ₂	66
oksidacija organski onesnaževal	126
photocatalysis under visible light	67

Vir: Google Scholar (<https://scholar.google.com/>)

Gesla:	Število referenc
plasmonic photocatalysis	16 900
photocatalytic oxidation of bisphenol A	17 600
waste water treatment using TiO ₂	17 100

Skupno število pregledanih člankov: 57

Skupno število pregledanih knjig: 3

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Sebastijanu Kovačiču za strokovno vodstvo in pomoč pri nastanku magistrske naloge.

Zahvaljujem se somentorju dr. Gregorju Žerjavu za koristne nasvete in strokovno pomoč pri eksperimentalnem delu ter pisanju magistrske naloge.

Posebna zahvala gre moji družini, predvsem očetu, fantu Matevžu in prijateljem, ki so mi med študijem stali ob strani, mi pomagali, me podpirali in verjeli vame.

Fotokatalitska oksidacija onesnažil v odpadnih vodah z uporabo vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na osnovi TiO_2

Povzetek

Vse večji in naprednejši razvoj industrije ter kmetijstva vzporedno z rastjo populacije povzroča ogromno škodo okolju z izpustom škodljivih kemikalij in ostalih organskih onesnaževal. Večino teh polutantov je toksičnih, mutagenih in karcinogenih, zelo obstojnih ter se zlahka bioakumulirajo. V to kategorijo spadajo tudi motilci endokrinega sistema (bisfenol A) z močnim vplivom na fiziološke procese v človeškem organizmu in zaskrbljujoča nova onesnaževala (farmaceutске učinkovine) z znanimi ali domnevnimi učinki na okolje ter zdravje človeka. V odgovor ekološki zaskrbljenosti zaradi obsežnega onesnaževanja pitne vode, rek, jezera in morja se je v zadnjih desetletjih med znanstveniki povečalo zanimanje za razvoj novih tehnologij na področju čiščenja odpadnih voda. Velik potencial pri učinkovitem odstranjevanju organskih onesnaževal iz vodnih sistemov so pokazali napredni oksidacijski procesi, ki s prilagajanjem postopkov oksidacije dosežejo neselektivno razgradnjo organskih snovi do CO_2 in vode. Med temi procesi velja metoda heterogene fotokatalize z uporabo fotokatalizatorjev na osnovi TiO_2 za najbolj raziskano, obetavno, enostavno in okolju prijazno.

Namen magistrske naloge je bil z metodo mokre impregnacije pripraviti fotokatalizatorje na osnovi TiO_2 nanodelcev, ki bodo uspešno razgradili organska onesnaževala v šaržnem reaktorju ob obsevanju z vidno svetlobo. Ker je čisti TiO_2 aktiven samo v ultravijoličnem spektru svetlobe, smo na njegovo površino dopirali plazmonski žlahtni kovini (Au, Pt) in njune zlitine. S karakterističnimi metodami smo sintetiziranim katalizatorjem določili njihove optične, strukturne in površinske lastnosti ter preverili učinkovitost pri tvorjenju reaktivnih kisikovih zvrsti (HO^\bullet s kumarinom ter $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- z ABTS^{•+}). Fotokatalitsko aktivnost pri razgradnji bisfenola A pod svetlobo v vidnem delu spektra smo ugotovili s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti in merjenjem celotnega organskega ogljika pred ter po fotokatalizi določili stopnjo mineralizacije onesnaževal.

Sintetizirani fotokatalizatorji so se med seboj razlikovali v optičnih in površinskih lastnostih, po učinkovitosti tvorbe reakcijskih kisikovih zvrsti ter razgradnje bisfenola A. Ugotovili smo tudi, da nanos Au, Pt in njunih zlitin na površino nosilca TiO_2 ne vpliva na njegovo morfologijo. Pri razgradnji bisfenola A je bil najučinkovitejši fotokatalizator z nanosom zlitine 0,25 % Au + 0,75 % Pt (80,7 %), sledil mu je katalizator z nanosom zlitine 0,5 % Au + 0,5 % Pt (74,5 %), še sprejemljivo razgradnjo pa je dosegel katalizator z nanosom 1 % Pt (70,9 %). Ker je katalizator z dopirano zlitino 0,5 % Au + 0,5 % Pt teoretično izkazoval potencialno veliko katalitsko aktivnost, smo ga uporabili še za preverjanje učinkovitosti razgradnje farmaceutskih učinkovin, kot so aspirin, kofein in paracetamol. Izbrani katalizator je bil najuspešnejši pri razgradnji aspirina (97 %), naslednji je bil kofein (79 %), paracetamola pa se je razgradilo nekoliko manj (62 %). Zbrani podatki so potrdili fotokatalitski potencial katalizatorjev z dopiranimi zlitinami Au in Pt, kjer ima Pt prevladujoč ali enak delež od Au pri razgradnji bisfenola A in farmaceutskih učinkovin (aspirin, kofein in paracetamol).

Ključne besede: napredni oksidacijski procesi, heterogena fotokataliza, TiO_2 fotokatalizatorji, žlahtni kovini Au in Pt, fotokataliza pod vidno svetlobo, organska onesnaževala

UDK: [628.349:66.094.3]:544.526.5(043.2)

Photocatalytic oxidation of pollutants in wastewater using visible light and TiO₂ based photocatalysts

Abstract

Growing and developing industry and agriculture, combined with population growth, is causing significant environmental damage through the release of harmful chemicals and other organic pollutants. Most of them are toxic, mutagenic and carcinogenic and have high resistance and bioaccumulation. This category also includes substances that disrupt the endocrine system (bisfenol A) and severely affect processes in the human organism, as well as emerging compounds (pharmaceutical agents) with known and suspected effects on the environment and human health. To respond to environmental problems caused by severe pollution of drinking water, rivers, lakes, and oceans, scientists have shown increased interest in developing new technologies for wastewater treatment. Greater potential for effective removal of organic pollutants from aquatic ecosystems has been achieved through advanced oxidation processes that enable non-selective degradation of organics to CO₂ and water by adjusting oxidation processes. Among these processes, heterogeneous photocatalysis using TiO₂-based photocatalysts is considered the most researched, promising, simple and environmentally friendly.

The aim of this master thesis was to prepare TiO₂ nanoparticle-based photocatalysts by wet impregnation, which can successfully degrade organic pollutants with visible light in a batch reactor. Since TiO₂ is active only in the ultraviolet spectral region, plasmonic noble metals (Au, Pt) and their alloys were doped onto its surface. We specified the optical, structural and surface properties of the catalysts synthesised by characteristic methods and checked their efficiency in the formation of reactive oxygen species (HO[•] - with coumarin, O₂^{-•} and e⁻ with ABTS^{•+}). The photocatalytic activity in the decomposition of bisfenol A under visible light was determined by high-resolution liquid surface chromatography, and the degree of contaminant mineralization was determined by measurements of total organic carbon before and after photocatalysis.

The synthesised photocatalysts differed in their optical and surface properties, reactive oxygen species formation efficiency, and bisfenol A degradation. We also found that the use of Au, Pt and their alloys on the TiO₂ support did not affect its morphology. For the degradation of BPA, the photocatalyst with alloy 0.25% Au + 0.75% Pt (80.7%) was the most efficient, followed by a catalyst with alloy 0.5% Au + 0.5% Pt (74.5%), although degradation was also possible with a catalyst with 1% Pt (70.9%). Since the catalyst with 0.5% Au + 0.5% Pt theoretically has potentially high catalytic activity, we additionally used it to test the decomposition efficiency of pharmaceutical agents such as aspirin, caffeine, and acetaminophen. The selected catalyst was most successful in decomposing aspirin (97%), followed by caffeine (79%) and a slightly lower decomposition of paracetamol (62%). The data collected confirm the catalytic potential of doped Au and Pt alloys, with Pt playing a dominant role in the decomposition of bisfenol A and pharmaceutical agents (aspirin, caffeine, paracetamol), or just ahead of Au.

Key words: *advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, TiO₂ photocatalysts, noble metals Au and Pt, visible light photocatalysis, organic pollutants*

UDK: [628.349:66.094.3]:544.526.5(043.2)

Seznam tabel

Tabela 1: Tehnike AOP za tvorjenje HO^\bullet in načini poteka oksidacije ter razgradnje onesnaževal [4]	14
Tabela 2: Vrste zaskrbljujočih novi onesnaževal, najdenih v vodnih virih [7]	17
Tabela 3: Delitev EDC glede na izvor [14]	20
Tabela 4: Delitev EDC glede na uporabo [14]	21
Tabela 5: Specifična površina, celoten volumen por in povprečen premer por za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	53
Tabela 6: Mejne valovne dolžine za prehod elektronov in energije prepovedanega pasu za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	55
Tabela 7: Povprečna velikost kristalov anataza pri $2\theta = 25,4^\circ$ za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	56
Tabela 8: EDX sestava za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	58
Tabela 9: Vrednosti VBM in SBH za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	59
Tabela 10: Odstranjeni izmerjeni deleži OC (TOC), odstranjeni deleži TOC z mineralizacijo BPA (TOC_M) in odstranjeni deleži TOC zaradi adsorpcije BPA in njegovih razgradnih produktov na katalizator (TOC_A) ter delež ogljika na površini katalizatorja, pridobljen s CHNS analizo, za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	64
Tabela 11: Odstranjeni izmerjeni deleži OC (TOC), odstranjeni deleži TOC z mineralizacijo farmacevtskih učinkovin (TOC_M) in odstranjeni deleži TOC zaradi adsorpcije farmacevtskih učinkovin in njihovih razgradnih produktov na katalizator (TOC_A) ter delež ogljika na površini katalizatorja, pridobljen s CHNS, za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin	66

Seznam slik

Slika 1: Diagram možnih poti, po katerih EC lahko vstopijo v okolje [2]	16
Slika 2: Strukturna formula paracetamola	18
Slika 3: Strukturna formula aspirina	18
Slika 4: Strukturna formula kofeina.....	19
Slika 5: Deset specifičnih ključih značilnosti EDC [17].....	20
Slika 6: Strukturna formula bisfenola A	22
Slika 7: Princip delovanja AOP [20].....	23
Slika 8: Shematski prikaz fotokatalitskega mehanizma z uporabo fotokatalizatorja [23].....	24
Slika 9: Različne nano- in makrostrukture TiO ₂ [4, 32].....	26
Slika 10: Kristalne strukture polimorfov TiO ₂ : anataz, rutil in brookit [33]	26
Slika 11: Splošen model fotokatalize TiO ₂ [37]	27
Slika 12: Shema mehanizma pri dopiranju kovin na TiO ₂ [38]	28
Slika 13: Shematski prikaz diagrama prepovedanega pasu vzorcev z dopiranimi zlitinami, ki prikazuje (a) vpliv razlike v SBH na proces injiciranja »vročih e ⁻ « v Au/Pt/TiO ₂ kompozitih in (b) oviranje pri prenosu »vročih e ⁻ « z delcev Au/Pt na nosilec TiO ₂ , oviranje ponovnega vnosa »vročih e ⁻ « iz nosilca TiO ₂ v delce Au/Pt in rekombinacijo neprenešenih ter vrnjenih »vročih e ⁻ « z vrzelmi [41, 42].	30
Slika 14: Princip delovanja BET in BJH metode [45]	33
Slika 15: Shematski prikaz delovanja UV-VIS-DR [47]	34
Slika 16: Shematski prikaz delovanja XRD [49]	34
Slika 17: Proces fotoluminiscence [50]	35
Slika 18: Nastanek 7-OHC pri reakciji kumarina s HO [•] [53].....	36
Slika 19: Reverzibilna reakcija pretvorbe med ABTS in ABTS ⁺ [55]	36
Slika 20: Shematski prikaz metode upodabljanja slik pri SEM mikroskopu [56]	37
Slika 21: Shematski prikaz glavnih sestavnih delov XPS aparature [57]	38
Slika 22: Shematski prikaz delovanja HPLC [59]	38
Slika 23: Princip delovanja CHNS aparature [65]	39
Slika 24: Rotavapor Buchi R-215	40
Slika 25: Micrometrics Tristar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, ZDA)	42
Slika 26: UV-VIS spektrofotometer Perkin-Elmer Lambda 650.....	43
Slika 27: UV-VIS fluorescenčni spektrofotometer Perkin-Elmer LS 55	43
Slika 28: Reaktorski sistem pri izvedbi poskusa za določanje tvorbe HO [•] s kumarinom.....	44
Slika 29: Postopek razredčevanja odvzetih vzorcev pred merjenjem PL	45
Slika 30: UV-VIS spektrofotometer Perkin-Elmer Lambda 465 (Perkin-Elmer, ZDA)	45
Slika 31: Reaktorski sistem pri eksperimentu za določanje tvorbe O ₂ ^{•-} in e ⁻ v CB	46
Slika 32: Reaktorski sistem za reakcijo razgradnje onesnaževal	47
Slika 33: Postopek filtracije vzorca po končani fotosintezi	48
Slika 34: Posušeni filtrirni papir z vzorcem (levo) in filtrirni papir po odstranitvi vzorca (desno).....	48

Slika 35: Sistem HPLC Shimadzu z avtomatskim vzorčevalcem (angl. <i>autosampler</i>) (Shimadzu Scientific Instruments, ZDA)	49
Slika 36: Sistem HPLC Thermo Scientific, model Spectra (Thermo Fisher Scientific, ZDA)	50
Slika 37: TOC analizator Teledyne Tekmar, model Torch (Teledyne Tekmar, ZDA)	50
Slika 38: Analizator CHNS Elemental Analyzer 2400 Series II (Perkin-Elmer, ZDA).....	51
Slika 39: Adsorpcijsko-desorpcijske N_2 izoterme vzorcev čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	52
Slika 40: Porazdelitev velikosti por za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	53
Slika 41: UV-VIS-DR spektri za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	54
Slika 42: Ustrezna funkcija Kubelk-Munka za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin	55
Slika 43: Rentgenski praškovni difraktogrami za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	56
Slika 44: SEM posnetki a) DT-51, b) DT-51 + 1 % Pt, c) DT-51 + 1 % Au, d) DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt, e) DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt in f) DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	57
Slika 45: SEM-EDX posnetki vzorcev a) DT-51 + 1 % Pt, b) DT-51 + 1 % Au, c) DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt, d) DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt in e) DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt.....	58
Slika 46: Določanje VBM vzorcem čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin	59
Slika 47: Spektri fotoluminiscence trdnih vzorcev čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin	60
Slika 48: Koncentracije 7-OHC v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	61
Slika 49: Relativna količina ABTS^{*+} v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	62
Slika 50: Relativna koncentracija BPA v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	63
Slika 51: Grafični prikaz TOC meritev za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin	64
Slika 52: Relativna koncentracija a) ASA, b) APAP in c) CAF v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin.....	65

Uporabljeni simboli in kratice

Simboli

c	koncentracija (mM)
C	hitrost svetlobe (m/s)
d	premer (nm)
e^-	elektron
E_F	energija Fermijevega nivoja (eV)
E_g	energija prepovedanega pasu (J)
h^+	vrzel
h	Planckova konstanta (Js)
$h\nu$	energija fotonov (eV)
S_{BET}	specifična površina (m^2/g)
V	volumen (cm^3/g)

Grški simboli

χ	elektronska afiniteta polprevodnika (eV)
λ	valovna dolžina (nm)
γ	masna koncentracija (g/ml)
Φ_M	delovna funkcija plazmonske kovine (eV)
Φ_{SB}	višina Schottkyjeve bariere med delci plazmonske kovine in polprevodnikom (eV)
θ	difrakcijski kot ($^\circ$)

Kratice

7-OHC	7-hidroksikumarin
ABTS	2, 2'-azionobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonska kislina)
AOP	napredni oksidacijski procesi (angl. <i>advanced oxidation processes</i>)
APAP	paracetamol/acetaminofen
AR	androgeni receptor
ASA	aspirin/acetilsalicilna kislina
BET	Brunauer-Emmett-Tellerjeva teorija
BJH	Barret-Joyner-Halendova teorija
BPA	bisfenol A
CB	prevodni pas (angl. <i>conduction band</i>)
CAF	kofein
CHNS	elementna analiza ogljika, vodika, dušika in žvepla
DET	neposredni prenos elektronov (angl. <i>direct electron transfer</i>)
DR	difuzna refleksija (angl. <i>diffuse reflectance</i>)
EC	zaskrbljujoča nova onesnaževala (angl. <i>emerging contaminants</i>)
EDC	motilci endokrinega sistema (angl. <i>endocrine disruptive compounds</i>)

EDX	energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija (angl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EPA	Ameriška agencija za varstvo okolja (angl. <i>Environmental protection agency</i>)
ER	estrogenski receptor
ERR	z estrogenom povezan receptor γ (angl. <i>estrogen related receptor γ</i>)
GPR30	z G proteinom povezan receptor 30 (angl. <i>G protein-coupled receptor 30</i>)
GR	glukokortikoidni receptor
HPLC	tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (angl. <i>high precision liquid chromatography</i>)
HTCO	visokotemperaturna katalitična oksidacija (angl. <i>high temperature catalytic oxidation</i>)
IC	anorganski ogljik (angl. <i>inorganic carbon</i>)
IUPAC	mednarodna zveza za čisto in uporabno kemijo (angl. <i>International union of pure and applied chemistry</i>)
NIR	svetloba bližnjega infrardečega območja (angl. <i>near infrared light</i>)
OC	organski ogljik (angl. <i>organic carbon</i>)
PCB	poliklorirani bifenili
PL	fotoluminiscenca (angl. <i>photoluminescence</i>)
PNM	plazmonske žlahtne kovine (angl. <i>plasmonic noble metals</i>)
PRET	plazemski resonančni prenos energije (angl. <i>plasmonic resonance energy transfer</i>)
PTFE	politetrafluoroetilen
ROS	reaktivne kisikove zvrsti (angl. <i>reactive oxygen species</i>)
SB	Schottkyjeva bariera (angl. <i>Schottky barrier</i>)
SBH	višina Schottkyjeve bariere (angl. <i>Schottky barrier height</i>)
SEM	vrstična elektronska mikroskopija (angl. <i>scanning electron microscope</i>)
SPR	površinska plazmonska resonanca (angl. <i>surface plasmon resonance</i>)
TC	celotni ogljik (angl. <i>total carbon</i>)
TOC	totalni organski ogljik (angl. <i>total organic carbon</i>)
TR	receptor ščitničnih hormonov (angl. <i>thyroid hormone receptor</i>)
UV	ultravijolična svetloba
VB	valenčni pas (angl. <i>valence band</i>)
VBM	maksimum valenčnega pasu (angl. <i>valence band maxima</i>)
VIS	vidna svetloba
WHO	svetovna zdravstvena organizacija (angl. <i>World health organization</i>)
WI	mokra impregnacija (angl. <i>wet impregnation</i>)
WWDR	poročilo Združenih narodov o svetovnem vodnem razvoju (angl. <i>World water development report</i>)
XPS	rentgenska fotoelektronska spektroskopija (angl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	rentgenska praškovna difrakcija (angl. <i>X-ray powder diffraction</i>)

1 Uvod in opredelitev problema

Voda je pomemben naravni vir življenja in je ključnega pomena za preživetje človeštva. V skladu s poročilom Združenih narodov o svetovnem vodnem razvoju (WWDR) za leto 2021 se je svetovna raba sladke vode v zadnjih 100 letih šestkratno povečala in se od leta 1980 povečuje približno za 1 % letno. Povečana poraba vode je posledica večje industrializacije, kmetijske proizvodnje in urbanizacije, čemur pa sledi degradiranje in onesnaževanje okolja. Ocenjeno je bilo, da se 80 % industrijskih in komunalnih odpadnih voda po vsem svetu odvaja v okolje brez predhodnega čiščenja, kar negativno vpliva na kakovost vodnih virov, potrebnih za življenje, in posledično na zdravje ljudi ter ekosisteme. Po raziskavah svetovne zdravstvene organizacije (WHO) je na svetu 80 % bolezni in 50 % smrtnih primerov med otroki povezanih s slabo kakovostjo pitne vode [1].

V zadnjih nekaj letih so v vodnih sistemih, odpadnih in pitnih vodah odkrili številna zaskrbljujoča nova onesnaževala (EC), med katere, poleg pesticidov, izdelkov za osebno nego, kozmetike in farmacevtskih izdelkov, spadajo tudi motilci endokrinega sistema (EDC). Pri tem so za EC in prav tako za EDC značilne bioakumulacija, obstojnost, strupenost in biološka aktivnost [2, 3].

Zaradi vse večjega onesnaževanja voda in prisotnosti vse več organskih spojin, ki niso biološko razgradljive, je težko popolnoma odstraniti vsa onesnaževala z obstoječimi tehnologijami čiščenja vode, kamor spadajo tehnike koagulacije/obarjanja, Fentonova oksidacija in biološka obdelava. Za čiščenje večjih količin vode se je z učinkovitim odstranjevanjem kontaminantov izkazala metoda naprednih oksidacijskih procesov (AOP), pri čemer se poveča oksidacijska moč z različnimi tehnikami tvorjenja hidroksilnih radikalov (HO^\bullet), med katerimi so najpogosteje uporabljene prikazane v tabeli 1 [4].

Tabela 1: Tehnike AOP za tvorjenje HO^\bullet in načini poteka oksidacije ter razgradnje onesnaževal [4]

Metoda	Načini poteka oksidacije	Način razgradnje onesnaževal
Uporaba ozona (O_3)	<ul style="list-style-type: none"> visok pH, H_2O_2, UV/VIS; 	<ul style="list-style-type: none"> neposredna razgradnja z O_3, posredna razgradnja s HO^\bullet, ki nastanejo pri razgradnji O_3;
Direktna razgradnja vode	<ul style="list-style-type: none"> γ radioliza (elektromagnetni žarki), ultrazvok, visokonapetostna elektronska razelektritev vode, mikrovalovi; 	<ul style="list-style-type: none"> razgradnja s HO^\bullet, ki nastanejo pri neposredni razgradnji vode z uporabo zunanjega vira energije (elektromagnetni snop γ žarkov, visokonapetostni pulzi med elektrodama z majhno razdaljo, ultrazvok in mikrovalovi z močno energijo pri visokih temperaturah in tlakih);
Elektrokemijski procesi	<ul style="list-style-type: none"> elektro Fentonov proces, anodni Fentonov proces; 	<ul style="list-style-type: none"> razgradnja s HO^\bullet, ki nastanejo pri reakciji H_2O_2 in Fe^{2+}, reakcija poteče pod UV in VIS svetlobo ter v kislih pogojih ($pH < 4$);

Fotokataliza	<ul style="list-style-type: none">• polprevodniške kovine in kovinski oksidi (TiO₂, ZnO, Bi₂WO₆, Fe₂O₃, ZnWO₄, CuS/ZnS, WO₃, Ag₂CO₃, ZnS, itd.).	<ul style="list-style-type: none">• razgradnja s HO[•], ki nastanejo s pomočjo fotoenergije ob obsevanju s sončno svetlobo,• reakcija polprevodnika in svetlobnih fotonov poteče brez dodatnih kemikalij.
---------------------	---	---

Za obetavno metodo se je izkazala predvsem heterogena fotokataliza, ki velja za zeleno in enostavno strategijo pri učinkoviti razgradnji stabilnih organskih molekul iz odpadnih voda. Fotokataliza poteče, ko polprevodnik reagira s fotoni svetlobe z zadostno energijo za prenos elektronov (e^-) iz valenčnega (VB) v prevodni pas (CB), pri čemer nastanejo reaktivne kisikove zvrsti (ROS). V številnih študijah je bilo dokazano, da so med vsemi ROS najbolj reaktivni HO[•], ki lahko razgradijo in mineralizirajo organska onesnaževala do ogljikovega dioksida (CO₂) in vode (H₂O). Pri tem je titanov dioksid (TiO₂) priznan kot eden boljših učinkovitih polprevodniških materialov zaradi kemijske stabilnosti, nizke toksičnosti, ugodnih fizikalnih in optičnih lastnosti, razpoložljivosti ter nizke cene. Kljub vsem prednostim pa ima TiO₂ glavni pomanjkljivosti – hitro rekombinacijo nosilcev naboja, kar vpliva na njegovo zmanjšano fotokatalitsko aktivnost, in zmožnost absorbiranja svetlobe samo v UV spektru, ki predstavlja zelo majhen delež sončne svetlobe. V namen odprave teh slabosti se je razvila tehnika dopiranja žlahtnih kovin na površino nosilcev TiO₂, pri čemer se je njegova fotokatalitska učinkovitost pri razgradnji organskih molekul, glede na izsledke študij, znatno izboljšala [5].

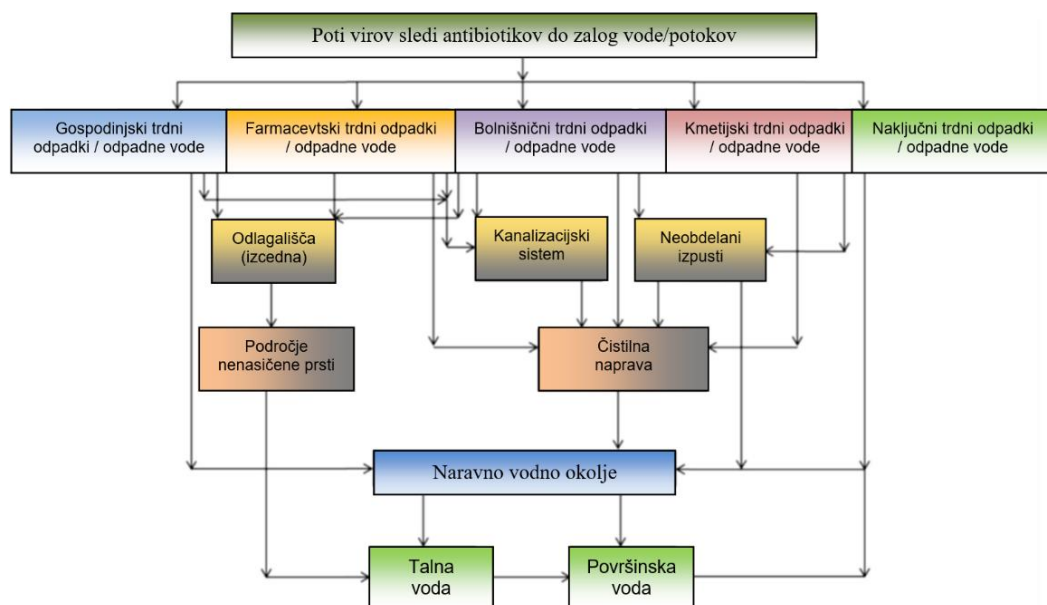
V okviru magistrske naloge se je s tehniko heterogene fotokatalize preverjala fotokatalitska učinkovitost sintetiziranih fotokatalizatorjev pri razgradnji bisfenola A (BPA), paracetamola (APAP), aspirina (ASA) in kofeina (CAF). Uporabljeni so bili fotokatalizatorji na osnovi komercialno dostopnega TiO₂, pri katerih se je raziskoval vpliv dopiranja plazmonskih plemenitih kovin platine (Pt) in zlata (Au) ter njihovih zlitin na njihovo fotokatalitsko aktivnost. Pripravljenim katalizatorjem so se preverile morfološke, površinske in optične lastnosti ter učinkovitost pri tvorjenju ROS, kot so HO[•] in O₂^{•-}, z različnimi karakterizacijskimi metodami. Postopek razgradnje predstavnikov organskih onesnaževal je potekal v šaržnem reakcijskem sistemu ob obsevanju z vidno (VIS) svetlobo. Po končani fotokatalizi so bile opravljene še meritve za določitev deleža razgradnje ter mineralizacije onesnaževal do CO₂ in vode.

2 Teoretični del

Veliko pozornosti je v zadnjih nekaj desetletjih namenjenih EC, zlasti EDC, ki so bili odkriti v različnih vodnih virih in imajo negativen vpliv na zdravje človeka in živali [6]. Ker prihaja do vse večjega onesnaževanja vode in posledično do pomanjkanja pitne vode, se je pojavila težnja po razvoju novih tehnologij za čiščenje odpadnih voda. Pomembno vlogo pri učinkovitem obdelovanju strupenih in nerazgradljivih onesnaževal predstavljajo AOP, s poudarkom na fotokatalizi, kjer je med kovinskimi oksidi zelo dobro znan fotokatalizator na osnovi TiO₂ [7].

2.1 Zaskrbljujoča nova onesnaževala

Pojavlja se vse večja zaskrbljenost zaradi identificiranih novih antropogenih ali naravnih snovi, po večini organskega izvora, v površinskih vodah in okolju, ki so poimenovana kot zaskrbljujoča nova onesnaževala. Definirano po Geološkem zavodu Združenih držav Amerike so EC »kemikalije sintetičnega ali naravnega izvora ali mikroorganizmi, ki se jih v okolju običajno ne preverja, vendar lahko povzročijo znane ali domnevne škodljive učinke na okolje ali zdravje ljudi«. Treba je omeniti, da pri večini EC ne gre za nova ali nedavno sproščena onesnaževala v okolje, ampak gre za že znana onesnaževala, pri katerih so bili na novo odkriti škodljivi učinki ali načini delovanja. V tabeli 2 so naštetih nekateri primeri EC, najdenih v vodnih virih [8], med katerimi mnoge spojine še niso vključene v veljavno zakonodajo o čiščenju odpadnih voda in posledično čistilne naprave niso zasnovane za njihovo odstranjevanje [2]. Virov sproščanja EC v okolje in poti, po katerih pridejo do vodnih virov, je veliko, kar prikazuje shema na sliki 1 [2].



Slika 1: Diagram možnih poti, po katerih EC lahko vstopijo v okolje [2]

EC se lahko pojavljajo v velikem obsegu, so trajnostne, biološko aktivne in bioakumulativne, zato je potrebno razviti nove tehnologije čiščenja odpadne vode, ki bo te spojine odstranila in zagotovila varno uporabo pitne vode [2]. V nadaljevanju so na kratko predstavljene tri spojine od omenjenih EC v tabeli 2, katerih razgradnja se je preverjala v magistrski nalogi.

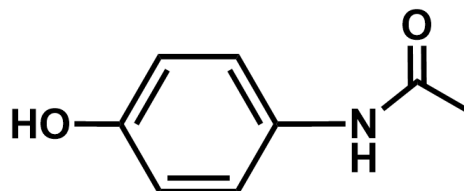
Tabela 2: Vrste zaskrbljujočih novi onesnaževal, najdenih v vodnih virih [7]

Razredi	Družina	Primeri
Zdravila in farmacevtski izdelki	antibiotiki in antibakterijska sredstva	bmoksicilin, metronidazol, ofloksacin
	steroidi	estron, 17 β -estradiol, testosteron
	β blokerji	propranolol, salbutamol, atenolol
	nesteroidna protivnetna zdravila	diklofenak, aspirin, ibuprofen, naproksen, ketoprofen
	antipileptiki/antikonvulzivi	gabapentin, karbamazepin
	antidepresivi/hipnotiki	diazepam, venlafaksin, amitriptilin, dosulepin, meproamat
	analgetiki	morfin, propoksifen, paracetamol
	antihipertenziki	valsartan
	zdravila za uravnavanje lipidov	bezafibrat, simvastatin, klofibrična kislina
zdravila za erektilno disfunkcijo	sildenafil	
Poživila in prepovedane droge	halucinogeni	MDMA, MDEA, MDA
	poživila	amfetamin, kokain, benzilpiperazin
	naravna poživila	kofein, nikotin
Izdelki za osebno nego	konzervansi	metilparaben, propilparaben
	sredstva za zaščito pred soncem	1-benzofenon, homosalat
	dezinfekcijska/antiseptična sredstva in sredstva proti insektom	kloramin, klor, klorov dioksid, klorheksidin diglukonat
	dišave	mošus ksilen, tonalid
Pesticidi in herbicidi	organohalogenirane spojine	DDT, lindan, vinklozolin, klopiralid
	molekule z vsebnostjo dušika	simazin, fenilurea, isoproturon, diuron
Substance v hrani in pijači	alkaloidi	kofein, tein, teobromin
	umetna sladila	sukraloza, aspartam
Zaviralci ognja	polibromirani bifeniletri	Uporabljajo se v barvah, plastiki, peni oblazinjenega pohištva, tekstilu, preprogah, zavesah, televiziji, gradbenemu materialu, letalih in avtomobilih.
Druge kemikalije	nanomateriali	nanosrebro, ogljikove nanocevi, fulereni
	stranski produkti pirotehnike	perkloridi
Biološki izvor	toksini alg	toksin cianobakterij
	mikroorganizmi	bakterija <i>Escherichia coli</i>

* MDMA: 3,4-metilendioksimetamfetamin; MDEA: metildietanolamin; MDA: 3,4-metilendioksiamfetamin

2.1.1 Paracetamol

Paracetamol (acetaminofen) je sintetični neopioidni sorodnik acetanilida v razredu paraaminofenolov s strukturno formulo, prikazano na sliki 2. Je aktivna sestavina, samostojno ali v kombinaciji z drugimi učinkovinami, v več kot 100 izdelkih brez recepta in številnih zdravilih na recept. Prvič ga je klinično uporabil Mering leta 1893, kot učinkovit antipiretik s primerljivimi farmakološkimi učinki z antipirinom in fenacetinom [9].



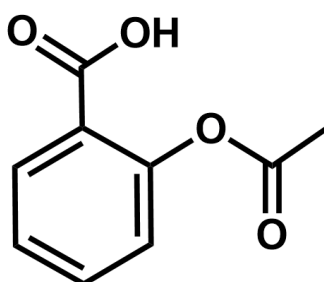
Slika 2: Strukturna formula paracetamola

Danes se paracetamol uporablja kot nenarkotično, analgetično in antipiretično zdravilo za lajšanje zmerno močnih bolečin in zmanjšanje povišane telesne temperature. Najpogosteje se uporablja pri glavobolih, bolečinah v mišicah, sklepih, hrbtu ali kolkih, ginekoloških in poporodnih ter pooperativnih bolečinah [9]. Pogosto pa se ga najde tudi v kombinaciji z drugimi zdravili, in sicer v več kot 600 zdravilih proti prehladu in alergijam, zdravilih za spanje, protibolečinskih zdravilih in drugih izdelkih brez recepta [10].

Ker je paracetamol lahko dostopen in pogosto prisoten v drugih zdravilih, je potrebna previdnost pri njegovi uporabi, saj preveliki odmerki lahko povzročijo akutno odpoved jeter zaradi izčrpavanja glutationa in vezave visokih vrednosti reaktivnega metabolita na pomembne dele jetrnih celic [10].

2.1.2 Aspirin

Aspirin (acetilsalicilna kislina) je bela kristalinična ali praškasta snov brez vonja s strukturno formulo, prikazano na sliki 3. Je nesteroidno protivnetno sredstvo, katerega učinki se lahko pripišejo delovanju acetilnega in salicilatnega dela molekule ter aktivnega salicilatnega metabolita [11].



Slika 3: Strukturna formula aspirina

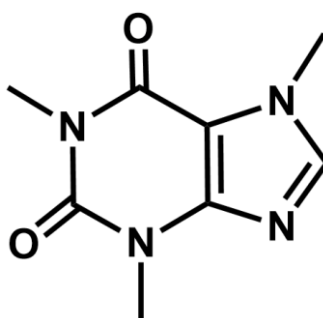
V sodobni medicini se uporablja kot analgetik, protivnetno in antipiretično sredstvo, najpogosteje za preprečevanje in zdravljenje trombemboličnih motenj ter pri lajšanju vročine, vnetij in bolečin, povezanih z gripo, prehladom, glavobolom, zobobolom, bolečinami v vratu in hrbtu, dismenorejo, zvine, zlomi, opeklinami in različnimi poškodbami [11, 12]. Različne študije so pokazale, da dolgotrajna uporaba aspirina lahko zmanjša tveganje za razvoj različnih

vrst raka, vključno z rakom debela črevesa in danke, pljuč, jeter, prostate, požiralnika, dojk in kože [12].

Pri akutni zastrupitvi z aspirinom se običajno pojavijo motnje v kislinsko-bazičnem ravnovesju, pri kronični zastrupitvi pa se lahko pojavi diabetična ketoacidoza, delirij, možganska ali srčna kap in krvavitev iz zgornjih prebavil, predvsem pri starejših bolnikih [12].

2.1.3 Kofein

Kofein je iz razreda metilksantinskih alkaloidov in je s strukturno formulo, prikazano na sliki 4, podoben teofilinu in teobrominu. V čisti obliki je grenak bel prah, ki je zmerno topen v vodi in se pojavlja kot brezvodni kofein, kofein natrijev benzoat in kofein citrat v farmacevtskih preparatih. Med več kot 60 vrstami rastlin, ki vsebujejo kofein, so kava, čaj, kakav, guarana, kola in čaj mate (*yerba maté*). Viri kofeina pa so poleg pijač tudi živila, prehranska dopolnila in zdravila brez recepta ali na recept [13].



Slika 4: Strukturna formula kofeina

Kofein se pogosto uporablja:

- za povečanje energije in preprečevanje zaspanosti, zaradi blagega stimulativnega učinka na osrednje živčevje,
- za zdravljenje različnih vrst bolečin vključno z migreno, zaradi analgetičnih učinkov,
- za zdravljenje apneje pri novorojenčkih kot stimulans dihanja,
- v pripravkih za hujšanje in prehranskih dopolnilih, zaradi lipolitičnih in termogenih učinkov [13],
- kot diuretik, zaradi spodbujevalnih učinkov na pretok krvi in izločanje natrija v ledvicah [14].

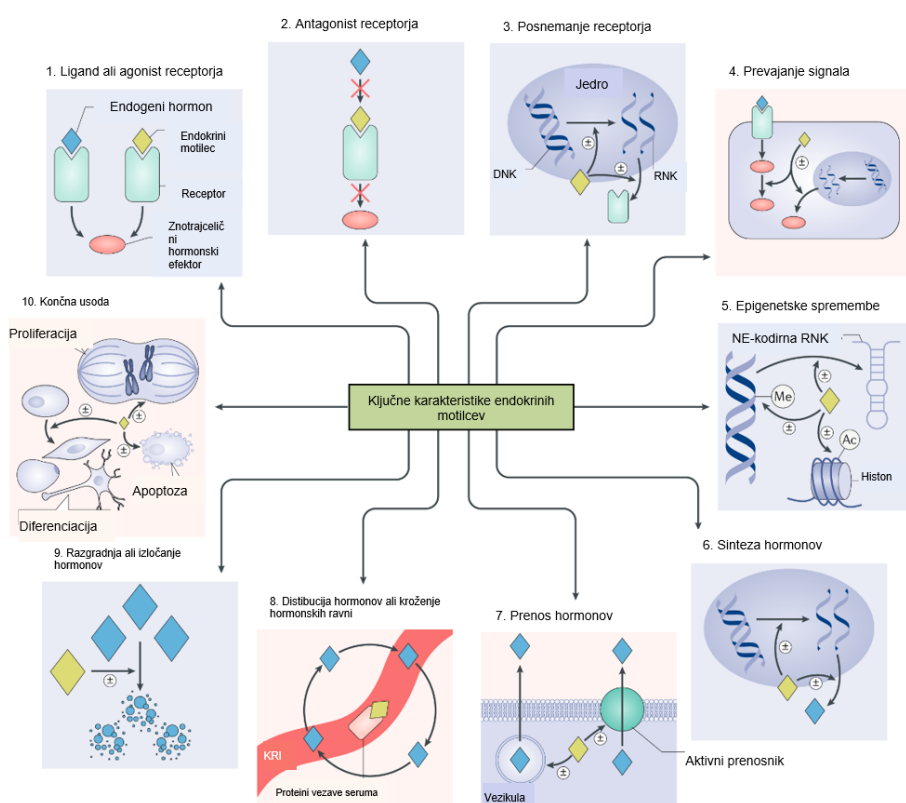
Kofein vpliva tudi na sproščanje gladkega mišičevja, spodbujanje srčne mišice, izboljšanje športne zmogljivosti, pospeševanje izločanja želodčne kisline in povečanje motorike prebavil [14].

Ker spodbuja osrednji živčni sistem, lahko pri velikem odmerku pride do napadov in drugih simptomov, kot so driska, bruhanje, slabost, prebavne motnje, vznemirjenost, nespečnost, tesnoba, tahikardija in tresavica [14].

2.2 Motilci endokrinega sistema

Pri ljudeh in živalih je endokrini sistem sestavljen iz različnih vrst hormonov, proizvedenih iz žlez, ki po krvnem obtoku dosežejo receptorje ciljnih celic, in sprostijo se signali, potrebni za delovanje telesa. Povišana ali znižana raven hormonov v sistemu krvnega obtoka lahko povzroči bolezen, zato je treba vzdrževati optimalno koncentracijo hormonov, da se ohrani konstanten cikel [15]. Motilci endokrinega sistema, ki so povsod prisotne eksogene spojine,

pa se lahko obnašajo kot biološki signali in posledično motijo oziroma posnemajo endogene estrogenske hormone ter delujejo kot antagonisti ali agonisti. Po definiciji Ameriške agencije za varstvo okolja (EPA) so EDC »eksogeni dejavniki, ki posegajo v proizvodnjo, sproščanje, transport, presnovo, vezavo, delovanje ali izločanje naravnih hormonov v telesu, odgovornih za vzdrževanje homeostaze in uravnavanje razvojnih procesov« [16], kar je prikazano na sliki 5. Dolgotrajna izpostavljenost tem dejavnikom pa lahko vodi do bolezni, kot so rak, debelost, sladkorna bolezen, bolezni srca in druge [15].



Slika 5: Deset specifičnih ključnih značilnosti EDC [17]

EDC se v grobem deli na sintetične ali ksenoestrogene in naravne snovi, znane kot hormoni. Deli se lahko še glede na njihov izvor (tabela 3) in glede na uporabo (tabela 4) [15].

Tabela 3: Delitev EDC glede na izvor [14]

Izvor EDC	Primeri EDC
Zdravila s hormonskimi stranskimi učinki	metoprolol, naproksen
Industrijske in gospodinjske kemikalije	zaviralci ognja, bisfenol A, ftalati, poliklorirani bifenili
Stranski industrijski in gospodinjski proizvodi	dioksini, pentaklorobenzen
Kmetijske kemikalije	pesticidi, herbicidi
Umetni in naravni hormoni	sestavine kontracepcijskih tablet, testosteron, maščobne kisline omega-3

Tabela 4: Delitev EDC glede na uporabo [14]

Najpogostejši EDC	Uporaba
DDT, atrazin, 2,4-D, glifosat	pesticidi, herbicidi
klorpirifos, piraklostrobin	fungicidi
svinec, kadmij, ftalati	izdelki za otroke
fenol, BPA, ftalati	materiali v stiku s hrano
ftalati, parabeni, ciklosiloksani, triklosan, DEET	izdelki za osebno nego in kozmetika
EE2, deksametazon, rosiglitazon, levonorgestrel	farmacevtski izdelki
perfluorirane kemikalije	tekstilna oblačila
poliklorirani bifenili (PCB), bromirani zaviralci ognja	elektronski in gradbeni materiali

* DDT: dikloro-difenil-trikloroetan; 2,4-D: 2,4-diklorofenoksiocetna kislina; DEET: N, N-dietilmetatoluamid; EE2: 17 α -ethilestradiol

Po ocenah je glavni vir izpostavljenosti ljudi EDC prehrana. Glede na vrsto hrane, onesnažene z EDC, se jih lahko razdeli v štiri večje skupine:

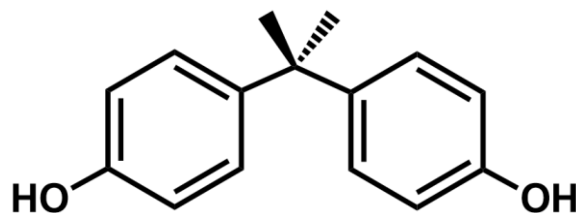
- EDC s sposobnostjo bioakumulacije (PCB, polibromirani zaviralci gorenja, perfluorirane kemikalije),
- spojine, prisotne v proizvodnji hrane (pesticidi),
- kemikalije, prisotne v snoveh kontaktnih površin gospodinjskih pripomočkov (BPA), in
- endokrinološko aktivne snovi, ki so naravno prisotne v živilih (genistein) [16].

Drugi pomemben vir izpostavljenosti ljudi EDC so notranji prostori, kot so hiše, stanovanja in stavbe. Primer pogostega EDC, prisotnega v onesnaženem zraku, v zaprtih prostorih, je PCB, ki se uvršča med obstojna organska onesnaževala [16].

V nadaljevanju je opisan en najpogostejših EDC, katerega razgradnja se je preverjala v magistrski nalogi.

2.2.1 Bisfenol A

BPA je organska sintetična spojina, vključena v skupino derivatov difenilmetana in bisfenolov, z dvema hidroksifenilnima skupinama in strukturno formulo, prikazano na sliki 6. Leta 1891 je BPA prvič sintetiziral ruski kemik Aleksander P. Dianin, pozneje pa so znanstveniki odkrili, da pri reakciji s karbonilkloridom tvori polikarbonat, ki se ga je na široko začelo uporabljati v embalaži s hrano in pijačo, varnostnih in medicinskih pripomočkov, termopapirju in zobozdravstvenih spojinah. Bisfenol A se nahaja v obliki brezbarvnih kristalov ali v obliki prahu in se prek plastičnih embalaž hrane in pijač, izpostavljenih visokim temperaturam in kislim ali bazičnim snovem, prenese v človeško telo [18].



Slika 6: Strukturna formula bisfenola A

Ker je BPA lipofilne narave, se lahko kopiči v različnih človeških in živalskih tkivih ter tako ogroža njihove fiziološke funkcije. Študije so pokazale tudi, da je BPA obesogena snov z različnimi mehanizmi, ki lahko povzročajo adipogenezo, kopičenje lipidov v maščobnem tkivu in jetrih ter spremembo ravni citokinov. Med drugim bisfenol A vpliva tudi na sintezo, izločanje in signalizacijo hormonov ščitnice ter deluje kot antagonist na androgene receptorje in agonist na estrogenske receptorje. Nedavno je bil ugotovljen vpliv BPA na gibljivost spermijev in njihov proces zorenja, kar poslabša moško reprodukativno funkcijo. Izpostavljenost tej spojini pa lahko vpliva tudi na presnovo glukoze, nastanek in napredovanje tumorjev ter delovanje imunskega sistema z vezavo na različne receptorje, s spreminjanjem prepisovalnih dejavnikov in povzročanjem epigenetskih sprememb. Med temi receptorji so:

- estrogenska receptorja (ER α in β),
- z G proteinom povezan receptor 30 (GPR30),
- androgeni receptor (AR),
- receptorja ščitničnih hormonov (TR α in β),
- z estrogenom povezan receptor γ (ERR γ) in
- glukokortikoidni receptor (GR) [18].

Prek omenjenih celičnih signalnih poti BPA vpliva na pojav raka na jajčnikih, dojkah in prostati, zmanjšanje reprodukativne zmožnosti pri moških in ženskah, zmanjšanje vnetnega ali imunskega odziva ter na možganski in žični sistem [19].

2.3 Napredna oksidacijska tehnologija

NOP so deležne vse več pozornosti zaradi njihove učinkovitosti, nizkih stroškov in okolju neškodljivih učinkov pri razgradnji vseh vrst onesnaževal v odpadnih vodah. Tehnologije je možno uporabiti v bioloških procesih kot predobdelovalno ali kot poobdelovalno tehniko. Pri naprednih oksidacijskih tehnologijah poteka oksidacija v dveh stopnjah: (i) tvorba močnih oksidantov, kot so hidroksilni radikali (HO[•]), superoksidni anioni (O₂^{•-}), ozon (O₃) in vodikov peroksid (H₂O₂), ter (ii) reakcija teh oksidantov z organskimi onesnaževali v vodi, pri čemer pride do popolne mineralizacije [20]. Osnovni mehanizem NOP je usmerjen predvsem na nastajanje visokoreaktivnih HO[•], za katere je značilna nestabilnost, neselektivnost in kratkotrajnost [21].

Korake možnih oksidacijskih poti med hidroksilnimi radikali in organskimi onesnaževali prikazujejo enačbe (1)–(3), kjer se R nanaša na reagirajočo organsko spojino [20]:

- 1) elektrofilna adicija radikalov



- 2) odvzem vodika

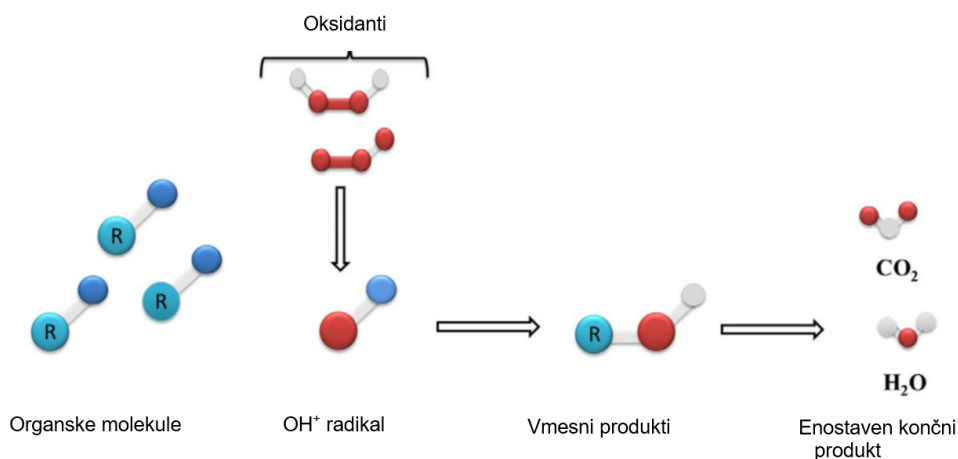


3) prenos elektronov in združevanje radikalov



Namen AOP je doseči popolno mineralizacijo, pri čemer se organske spojine preoblikujejo v vmesne kisikove spojine in nato v anorganske snovi, kot sta CO_2 in H_2O , ali delno mineralizacijo, pri čemer pa se onesnaževala preoblikujejo v biološko razgradljive snovi [20], kar je prikazano na sliki 7.

Za doseg visoke učinkovitosti je treba nadzorovati alkalnost onesnaževal, saj lahko ioni molekul, prisotnih skupaj s hidrosilnimi radikali, kot so karbonati in bikarbonati, z HO^\bullet tudi reagirajo in tako tekmujejo z organskimi spojinami (enačbi 4 in 5) [20].



Slika 7: Princip delovanja AOP [20]

Pozitivni vidiki AOP [22]:

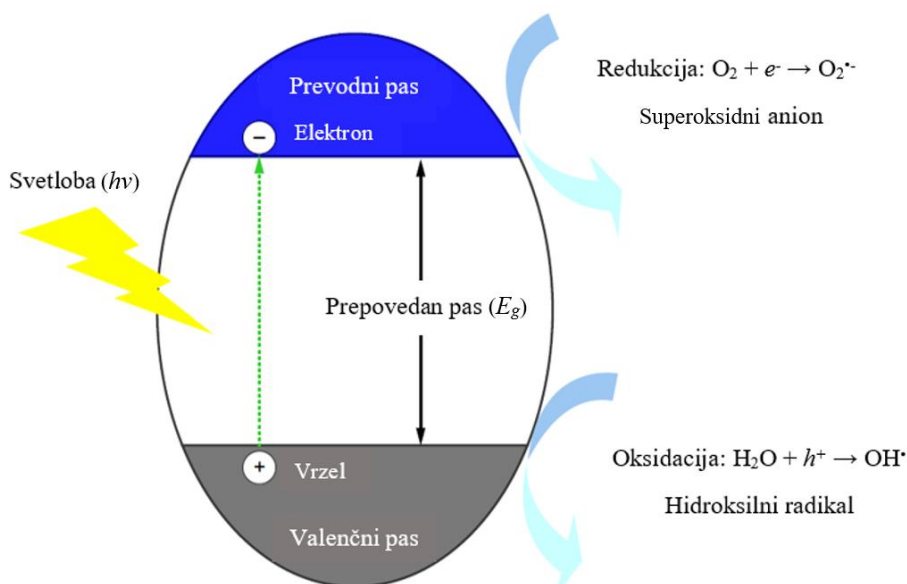
- popolna mineralizacija onesnažil,
- uničenje ognjevarnih spojin, odpornih na druge načine obdelave, kot so biološki procesi,
- uporaba v kombinaciji z drugimi postopki predobdelave in poobdelave,
- močna oksidacijska moč z visoko reakcijsko hitrostjo,
- zmanjšano nastajanje stranskih proizvodov,
- manjša poraba energije in
- obdelava na kraju samem (in situ).

Omejitve AOP [22]:

- zahtevna razširitev nekaterih postopkov na komercialno raven,
- visoki obratovalni stroški,
- težavno delovanje pri visokih koncentracijah onesnaževal,
- potreben strog nadzor koncentracije oksidantov in pH ter
- agregacija delcev in spremembe pri površinskih lastnostih katalizatorjev.

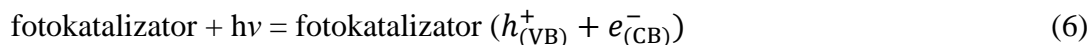
2.3.1 Fotokataliza

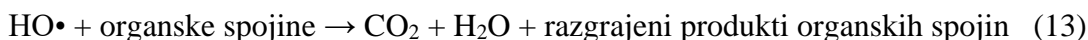
Fotokataliza izkorišča svetlobo za sprožitev redukcije in oksidacije na površini obsevanega polprevodnika, katalizatorja, pri čemer nastanejo pari elektron-vrzel (e^-/h^+), ki razgradijo organske snovi v vodo (H_2O) in ogljikov dioksid (CO_2) [23]. Fotokatalitična reakcija temelji predvsem na energiji fotonov in lastnosti katalizatorja, ki je sestavljen iz valenčnega in prevodnega pasu, med katerima je prepovedan pas (razdalja med VB in CB) [24], kot je prikazano na sliki 8.



Slika 8: Shematski prikaz fotokatalitskega mehanizma z uporabo fotokatalizatorja [23]

Fotokatalizator absorbira fotone, katerih energija je enaka ali večja od energije prepovedanega pasu, kar povzroči izločanje elektronov iz valenčnega pasu v prevodni pas (enačba 6) in tako nastanejo pari negativnih elektronov (e^-) in pozitivnih vrzeli (h^+) [25]. Nadalje se na VB h^+ povežejo z molekulami vode in z oksidacijo tvorijo HO^\bullet (enačba 7), na CB pa e^- sodelujejo s površinsko adsorbiranim kisikom in z redukcijo tvorijo $\text{O}_2^{\bullet-}$ (enačba 8). Lahko pa pride tudi do nastanka površinskega HO^\bullet , ki prek interakcij s h^+ na VB privede do nadaljnje tvorbe HO^\bullet (enačba 9) [26]. Druga možnost nastanka dodatnih HO^\bullet je prek $\text{O}_2^{\bullet-}$, nastalih v CB, ki se nadalje protonirajo in tvorijo vmesni hidroperoksidni radikal (HOO^\bullet) (enačba 10), slednji nato reagira z vodikovimi ioni (H^+) ter tvori vodikov peroksid (H_2O_2) (enačba 11). Nastali H_2O_2 pa kot oksidacijsko sredstvo med fotokatalitskim procesom proizvede večje količine HO^\bullet (enačba 12) [27]. Pridobljeni hidroksilni radikali in superoksidni anioni nato razgradijo organska onesnaževala na razgrajene končne produkte organskih spojin, vodo in ogljikov dioksid (enačba 13) [26]. Celoten postopek fotokatalize se lahko opiše tudi s temi enačbami [26, 28]:





Fotokatalitski procesi so razmeroma zapleteni in odvisni od jakosti svetlobe, narave in koncentracije substrata ter fotokatalizatorja, pH medija in reakcijske temperature [29], katerih glavne prednosti so [23]:

- popolna mineralizacija,
- neoporečni končni produkti razgradnje onesnažil,
- nizka cena in
- dejstvo, da so potrebne samo blage temperaturne in tlačne razmere.

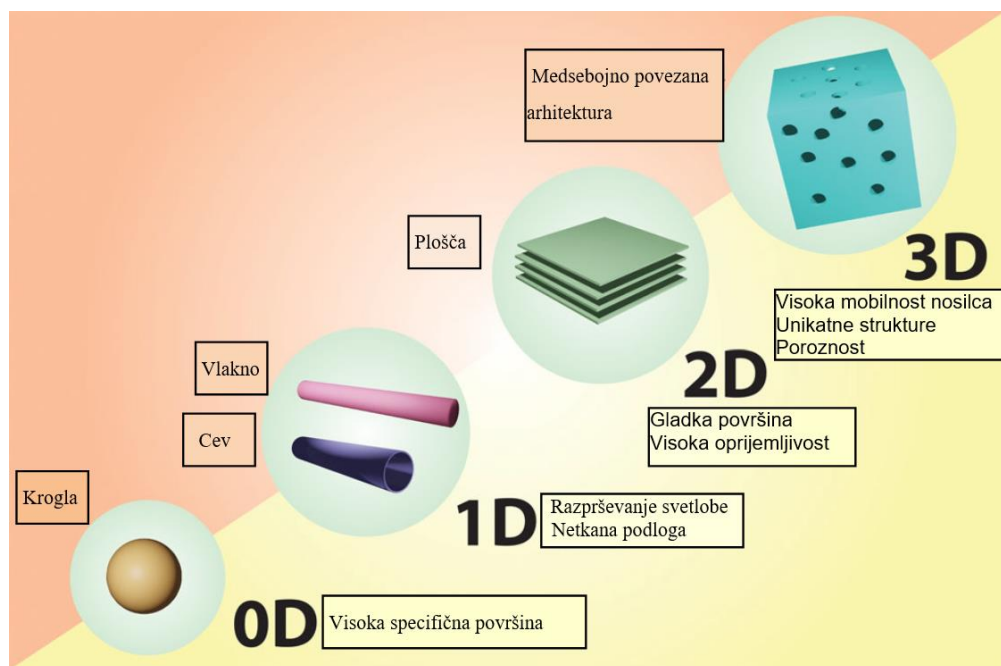
Pri tem se uporabljajo fotokatalizatorji, ki imajo ustrezno širino prepovedanega pasu, dobro adsorpcijo v sončnem delu svetlobnega spektra, možnost reakcije s številnimi substrati, visoko prilagodljivost na različna okolja, enostavno regeneracijo, dolgo življenjsko dobo, nizke stroške sinteze, enostavno pripravo, so biološko in kemično inertni, nestrupeni, primerni za VIS ali UV svetlobo, in okolju neškodljivi. Med opisane fotokatalizatorje tako spadajo polprevodniki, kot so TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS in ZnS [27]. Od naštetih je v zadnjih letih največ pozornosti pritegnil TiO_2 zaradi svojih visoke katalitične učinkovitosti, stabilnosti in netoksičnosti [30].

2.3.2 TiO_2 kot fotokatalizator

TiO_2 je najpogosteje uporabljen fotokatalizator zaradi velike fotokatalitske aktivnosti, netopnosti v vodi, bazičnem in kislem okolju, odpornosti proti koroziji, netoksičnosti, nizke cene, dostopnosti, biološke in kemične stabilnosti [31]. Velja za večnamenski material s fizikalno-kemijskimi lastnostmi, kot je sposobnost generiranja nosilcev naboja (e^- in h^+) ob absorpciji UV svetlobe pri ustrezni dolžini prepovedanega pasu in višjem lomnem količniku. Zato je potencialni kandidat za aplikacije, kot so fotokatalitska razgradnja, fotovoltaične celice, sončno cepljenje vode, shranjevanje vodika, elektrokemične naprave in senzorji ter biocidne aplikacije [32].

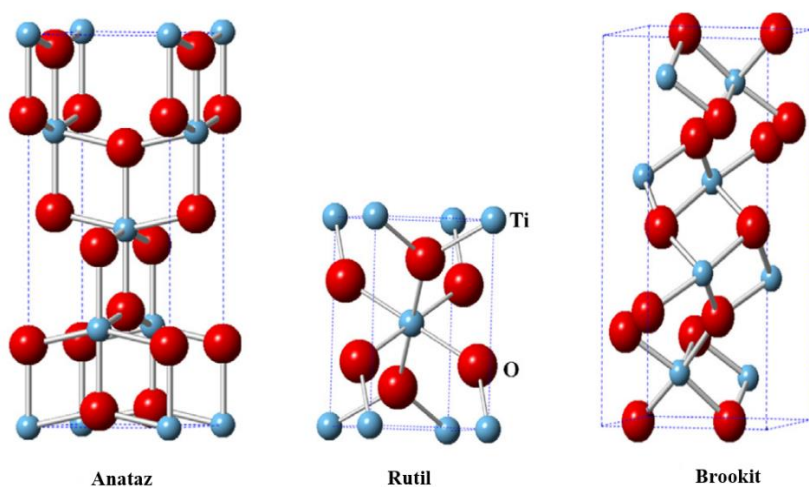
2.3.2.1 Strukturne lastnosti TiO_2

Fotokatalitska aktivnost TiO_2 je v glavnem odvisna od njegove morfologije in kristalne strukture, pri čemer sta bistvena dejavnika velikost kristalita in specifična površina [31]. Z veliko specifično površino se poveča razpoložljivost aktivnih mest v TiO_2 in posledično se poveča fotokatalitska razgradnja organskih onesnažil. Prav tako je učinkovitost TiO_2 pri fotokatalizi boljša pri večjih kristalutih, ampak samo do določene meje. Ko se ta meja preseže, pride do ujetja nosilcev naboja in fotokatalitska učinkovitost se zmanjša [7]. Poleg omenjenih dejavnikov so med številnimi pomembni še struktura in volumen por, izpostavljene ploskve ter faza kristalov, ki vplivajo na zasnovo titana z različnimi fotokatalitskimi potenciali in nano-ali makrostrukturami, kot so krogle, palice, cevi, vlakna in plošče [32]. Na sliki 9 so prikazane našete arhitekture TiO_2 in njihove glavne značilnosti.



Slika 9: Različne nano- in makrostrukture TiO_2 [4, 32]

Kristalna struktura TiO_2 se deli na tri polimorfne tipe TiO_2 : anataz (tetragonalna struktura), rutil (tetragonalna struktura) in brookit (ortorombična struktura), ki so prikazani na sliki 10. Rutil je termodinamsko stabilen, medtem ko sta anataz in brookit metastabilni fazi, ki se pri temperaturah nad $600\text{ }^\circ\text{C}$ povratno in eksotermno pretvorita v rutil [33]. Prepovedan pas anataza znaša $3,2\text{ eV}$, brookita $3,4\text{ eV}$ in rutila $3,0\text{ eV}$. Za najbolj fotokatalitsko učinkovit polimorf TiO_2 velja anataz zaradi večje mobilnosti parov e^-/h^+ in izboljšane površinske hidroksilne gostote [33]. Kljub temu, da ima rutil najnižji prepovedan pas, izraža manjšo fotokatalitsko aktivnost od anataza. Po drugi strani brookit včasih izraža večjo fotokatalitsko aktivnost kot drugi polimorfi, ampak je zaradi zapletenega postopka sinteze najmanj raziskan [34].



Slika 10: Kristalne strukture polimorfov TiO_2 : anataz, rutil in brookit [33]

Strukturo kristalov vseh treh polimorfnih tipov TiO₂ je mogoče razložiti z različnimi prostorskimi razporeditvami oktaedrov TiO₆, pri čemer se razlikujejo v različnih stopnjah distorzije in 3D sestave oktaedrov TiO₆. Pri anatazu s tetragonalno kristalno strukturo si vsak oktaeder deli oglišča in tvori ravnine (0 0 1). Pri rutilu z enako strukturo (tetragonalno) in ravninami (0 0 1) kot anataz pa si vsak oktaeder deli robove. Za razliko od prejšnjih dveh polimorfov ima brookit ortorombično strukturo sestavljeno iz oktaedrov, ki si delijo oglišča in robove. Kristalne strukture TiO₂ zmanjšujejo rekombinacijo fotovzbujenih elektronov in vrzeli, zato je fotokatalitska aktivnost amornega TiO₂ v primerjavi s kristalnim TiO₂ zanemarljiva [33].

2.3.2.2 Pomanjkljivosti TiO₂

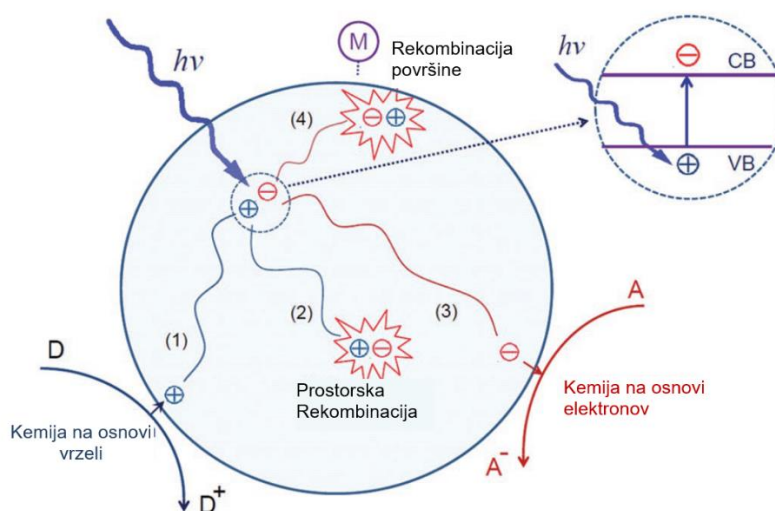
Aplikacija TiO₂ je omejena pri [35, 36]:

- vidni svetlobi, ker jo prepovedani pas TiO₂, širok 3,0-3,2 eV, ne absorbira. Absorbira lahko UV svetlobo pod 400 nm, katere pa je v naravnem okolju manj kot 10 %;
- fotokatalitski aktivnosti zaradi nizkega kvantnega izkoristka in hitre rekombinacije fotogeneriranih e^- in h^+ .

Za boljšo fotokatalitsko učinkovitost in absorpcijo vidne svetlobe je treba fotokatalizator TiO₂ spremeniti. Eden način je s preprečitvijo oziroma upočasnitvijo rekombinacije fotovzbujenih e^- in h^+ in tako lahko učinkovito sodelujejo v reakcijskem procesu katalitske razgradnje. Drugi način pa je vnos drugih elementov v mrežo TiO₂, s čimer se zmanjša energija prepovedanega pasu in območje fotoreakcije se razširi [36]. Pri slednjem načinu so se za učinkovito izboljšanje fotokatalitske aktivnosti izkazale kovine, kot so srebro (Ag), paladij (Pd), rodij (Rh), zlato (Au), kobalt (Co), rutenij (Ru), platina (Pt), baker (Cu) in nikelj (Ni) [35].

2.3.2.3 Mehanizem fotokatalize s TiO₂

Fotokataliza TiO₂ je reakcijski proces, ki se začne s fotoadsorpcijo fotonov na površini ali v notranjosti TiO₂. Pri tem fotoni z enako ali večjo energijo od energije prepovedanega pasu (E_g) vzbudijo elektrone v valenčnem pasu do prevodnega pasu in v VB nato nastanejo vrzeli. Tako nastanejo pari elektron-vrzeli, kar se lahko zapiše z enačbo 14 [37].

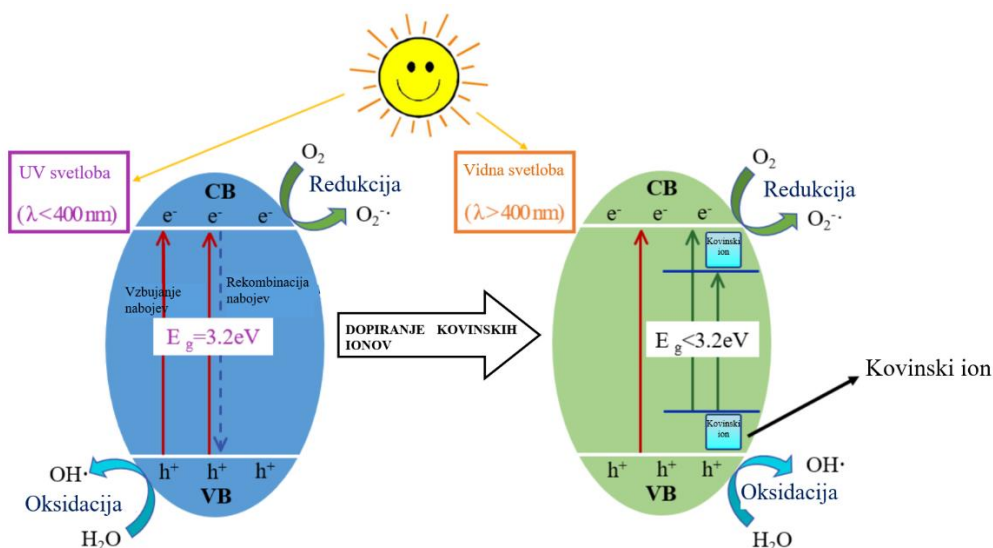


Slika 11: Splošen model fotokatalize TiO₂ [37]

Po ločitvi para ločeni e^- ali h^+ , ki uspešno migrirajo na površino, lahko vodijo redukcijske (A) oziroma oksidacijske (D) reakcije (procesa 1 in 3 na sliki 11). Med migracijo lahko na defektnih mestih površine ali v notranjosti TiO_2 pride do rekombinacije e^- ali h^+ (procesa 2 in 4 na sliki 11), kar zmanjšuje učinkovitost fotokatalize TiO_2 .

2.3.2.4 Dopiranje TiO_2 s kovinami

Z dopiranjem kovinskih ionov v fotokatalizator TiO_2 se izboljša njegova katalitična učinkovitost na račun večje aktivnosti kovin, ki spremenijo strukturo energijskih nivojev TiO_2 , in lažjega vzbujanja elektronov, kar povzroči širše območje absorpcije v sistemu TiO_2 . Kovine delujejo kot pasti za nosilce in lahko zajamejo vzbujene e^- (slika 12), pri čemer kovinski ioni, višji od tetravalentnih, elektrone pridobijo prej kot titanovi ioni, po drugi strani pa kovinski ioni, nižji od tetravalentnih, zajamejo vrzeli. S tem se lahko ustavi rekombinacija parov e^-/h^+ in posledično TiO_2 ustvari več elektronov in vrzeli ter tako izboljša svojo katalitsko aktivnost [38].



Slika 12: Shema mehanizma pri dopiranju kovin na TiO_2 [38]

Pri kovinah z mnogimi valenčnimi stanji lahko e^- v d orbitalah prehajajo v mrežo TiO_2 in zmanjšajo prepovedani pas ter energijo, potrebno za prenos elektronov, kar spremeni kristalno morfologijo in strukturo energijskih nivojev TiO_2 . Tako se lahko absorbirajo tudi fotoni z nižjo energijo, s čimer se razširi absorpcijsko območje valovnih dolžin in izboljša izkoristek vidne svetlobe [38]. Med pogosto uporabljene kovine spadajo prehodne, redke zemeljske ali žlahtne kovine [36], kamor spadata tudi Au in Pt, uporabljena v magistrski nalogi.

2.3.2.4.1 Modifikacije z zlatom (Au)

Au se običajno pogosteje uporablja zaradi: (i) manjše nagnjenosti k oksidaciji, (ii) biokompatibilnosti, (iii) večje robustnosti in (iv) netoksičnosti. Poleg tega so se trdne snovi Au/ TiO_2 v raziskavah izkazale za stabilne pri dolgotrajnem fotokemičnem delovanju [39]. Modifikacija z Au spodbuja postopno vnašanje e^- v TiO_2 in tako poveča življenjsko dobo para e^-/h^+ ter izboljša fotokatalitsko aktivnost. Prisotnost Au v mreži TiO_2 zmanjša širokopasovno vrzel TiO_2 , kar mu omogoči delovanje ob vidni svetlobi in izboljša prenos e^- znotraj kristalne strukture TiO_2 , s čimer se poveča učinkovitost fotokatalize. Pri tem sta ključna parametra za aktivnost Au- TiO_2 velikost delcev Au in kristalna faza TiO_2 [36].

2.3.2.4.2 Modifikacija s platino (Pt)

Energijski nivo Pt je nižji od energijskega nivoja CB titanovega dioksida, zato je potrebno manj energije za prehod elektronov in jo lahko inducira svetloba z večjo valovno dolžino ter posledično se absorpcijski spekter razširi od UV do VIS območja. Z UV svetlobo fotovzbujeni e^- hitro preidejo s površine TiO₂ na delce Pt, kar povzroči učinkovito ločevanje e^- od h^+ in boljšo fotokatalitsko aktivnost [36]. Optimalen nanos Pt na površino TiO₂ upočasni rekombinacijo parov e^-/h^+ in poveča mobilnost elektronov ter tako izboljša katalitično redukcijo in fotokatalitično razgradnjo [36, 40].

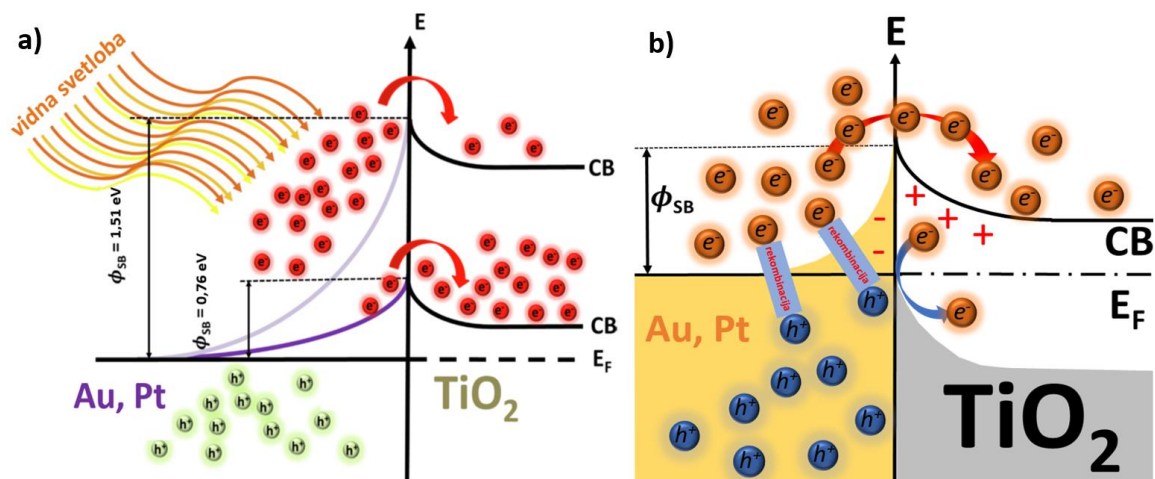
2.3.2.5 Vpliv dopiranja plazmonske kovine na TiO₂

Plazmonske žlahtne kovine (PNM), kot sta Au in Pt, se absorbirajo na površino nosilcev TiO₂ po dveh mehanizmih. Prvi predstavlja prekrivanje prepovedanega pasu plazmonske kovine in TiO₂ v kompozitih TiO₂ + PNM, kjer plazmorsko vzbujanje PNM nanodelcev povzroči energijsko polje (plazemski resonančni prenos energije [PRET]), ki vpliva na vzbujanje nosilca TiO₂. Pri drugem mehanizmu (neposredni prenos elektronov [DET]) pa se PNM nanodelci vzbujajo ob obsevanju s svetlobo, katere valovna dolžina je enaka ali večja od površinske plazmonske resonance PNM (SPR), in tvorijo se pari »vroč elektron«-vrzel. Nato se »vroči e^- « injicirajo v CB nosilca TiO₂, kar povzroči zmanjšanje rekombinacije nosilcev naboja. Na stiku med PNM (Au, Pt) in polprevodnikom (TiO₂) nastane Schottkyjeva bariera (SB), ki s svojo višino vpliva na učinkovitost injiciranja »vročega e^- « med kontaktno kovino in nosilcem TiO₂ (slika 13a). Potek neto prenosa naboja je neprekinjen, dokler se ne poravnajo Fermijeve nivoji (E_F) obeh komponent. Višina Schottkyjeve bariere (SBH), električnega polja, ki povzroči prisotnost potencialne ovire za prehajajoče elektrone iz kovine na nosilce TiO₂, se izračuna z enačbo 15:

$$\Phi_{SB} = \Phi_M - \chi \quad (15)$$

kjer Φ_{SB} predstavlja VSB med delci plazmonske kovine in nosilcem TiO₂, Φ_M delovno funkcijo Au (5,1 eV) in Pt (5,65 eV) ter χ elektronsko afiniteto TiO₂ (5,1 eV za anataz). Pri tem se maksimum valenčnega pasu (VBM) katalizatorjev z nanešenimi kovinami pomakne proti nižjim vezavnim energijam v primerjavi z VBM čistega nosilca TiO₂ [41, 42].

Dopiranje PNM na TiO₂ omogoča generiranje nosilcev naboja pod vidno svetlobo zaradi povečanega učinka SPR, ki ga izražajo delci Au in Pt. Pri tem nastala SB predstavlja oviro generiranim »vročim e^- « na dva načina (slika 13b): 1) pri prehodu »vročih e^- « iz Au/Pt v CB TiO₂, kjer prenešeni »vroči e^- « sodelujejo pri nastanku ROS na TiO₂, neprenešeni pa se rekombinirajo z vrzelmi na delcih Au/Pt; in 2) pri vrnitvi »vročih e^- «, ki niso bili uporabljeni za nastanek ROS, iz TiO₂ nazaj na Pt/Au, kjer prav tako poteče rekombinacija z vidno svetlobo generiranimi vrzelmi [41, 42].



Slika 13: Shematski prikaz diagrama prepovedanega pasu vzorcev z dopiranimi zlatinami, ki prikazuje (a) vpliv razlike v SBH na proces injiciranja »vročih e^- « v Au/Pt/TiO₂ kompozitih in (b) oviranje pri prenosu »vročih e^- « z delcev Au/Pt na nosilec TiO₂, oviranje ponovnega vnosa »vročih e^- « iz nosilca TiO₂ v delce Au/Pt in rekombinacijo neprenešenih ter vrnjenih »vročih e^- « z vrzelmi [41, 42].

3 Namen dela

Namen magistrske naloge je pripraviti in preučiti lastnosti mono- in bikompozitov na osnovi TiO₂ z dopiranjem Pt, Au ali zlitine Au in Pt na površino TiO₂. Osnova za pripravo fotokatalizatorjev je komercialno dostopen TiO₂ v obliki ultrafinega prahu DT – 51 (Cristal ACTiV™) z veliko specifično površino. Na aktivnost fotokatalizatorja pomembno vpliva njegova morfologija, zato je bila za sintezo Au/TiO₂, Pt/TiO₂ in Au/Pt/TiO₂ kompozitov uporabljena metoda mokre impregnacije. Pripravili smo kalcinirane fotokatalizatorje z nanosom Au in Pt ločeno ter v kombinaciji z različnimi razmerji Au in Pt. Med pripravljenimi fotokatalizatorji smo primerjali vpliv omenjenih kovin in njihovih zlitin na lastnosti ter aktivnost fotokatalizatorjev.

Vrednotenje fotokatalizatorjev smo izvedli z različnimi karakterizacijskimi metodami:

- z N₂ adsorpcijo/desorpcijo smo določili specifično površino in velikost por fotokatalizatorjev;
- z UV-VIS difuzno refleksijo (UV-VIS-DR) smo določili območje absorpcije svetlobe;
- z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD) smo analizirali strukturne značilnosti in določili kristalno strukturo katalizatorjev;
- z merjenjem fotoluminiscence (PL) trdnih vzorcev smo določali rekombinacijo e^- in h^+ na površju fotokatalizatorjev;
- z vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo (SEM) in z energijsko disperzivno rentgensko spektroskopijo (EDX) smo preučili morfologijo ter elementarno sestavo katalizatorjev;
- z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) smo izmerili maksimume valenčnih pasov in določili višine Schottkyjevih barier pripravljenim katalizatorjem.

Sposobnost tvorbe reaktivnih zvrsti (HO[•], O₂^{•-} in e^- v CB) smo določili s kumarinom in oksidirano obliko 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonske kisline) (ABTS^{•+}). Z dodatkom kumarina smo preverjali tvorbo HO[•], ki v reakciji s kumarinom formirajo 7-hidroksikumarin, katerega koncentracijo smo merili s fotoluminiscenco (PL). S spremljanjem koncentracije ABTS^{•+}, ki smo jo merili z UV-VIS spektroskopijo, smo določali tvorbo vzbujenih e^- in nastalih O₂^{•-}.

Učinkovitost in aktivnost fotokatalizatorjev smo raziskovali v šaržnem reaktorskem sistemu z oksidativno razgradnjo BPA ter nekaterih farmacevtskih učinkovin pod vplivom vidne svetlobe. Po končani reakciji smo določili stopnjo razgradnje onesnaževal s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC), raven mineralizacije onesnaževal z analizo celotnega organskega ogljika (TOC) in obseg adsorpcije onesnaževal na površino katalizatorja z elementarno analizo ogljika, vodika, dušika in žvepla (CHNS).

Delovne hipoteze:

- Mono- in bikompoziti na osnovi TiO₂ bodo aktivni v vidnem spektru svetlobe.
- Pt + TiO₂, Au + TiO₂ in Pt + Au + TiO₂ bomo uspešno uporabili za fotorazgradnjo organskih onesnaževal (BPA, paracetamol, aspirin in kofein) v procesu heterogene fotokatalize.
- Z nanosom Pt, Au ter kombinacije Pt in Au na površino TiO₂ bomo uspešno predstavili rekombinacijo nosilcev nabojev in povečali katalitsko aktivnost katalizatorjev.

4 Materiali in metode dela

V nadaljevanju so naštetih materiali, uporabljeni v magistrski nalogi, in podrobneje opisane metode iz prejšnjega razdelka.

4.1 Materiali

- TiO₂ nanodelci DT-51 proizvajalca Crystalactiv™,
- BPA proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 80-05-7, čistota ≥ 99 %,
- kofein proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 58-08-2, čistota ≥ 99 %,
- aspirin proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 50-78-2, čistota ≥ 99 %,
- paracetamol proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 103-90-2, čistota ≥ 99 %,
- ultračista voda, Purelab Option-Q, 18,2 MΩ·cm,
- HAuCl₄ · 3 H₂O proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 16961-25-4, čistost ≥ 99,9 %,
- H₆N₄O₄Pt proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 14286-02-3, čistota ≥ 99,9 %,
- kumarin proizvajalca Thermo Fisher, CAS številka: 91-64-5, čistota ≥ 98 %,
- ABTS proizvajalca Sigma-Aldrich, številka CAS: 30931-67-0, čistota ≥ 98 %,
- K₂S₂O₈ proizvajalca Sigma-Aldrich, CAS številka: 7727-21-1, čistota ≥ 99 %.

4.2 Metode dela

Magistrska naloga je zajemala metode priprave in karakterizacije fotokatalizatorjev.

4.2.1 Priprava fotokatalizatorjev

Za pripravo dopiranih fotokatalizatorjev je bila uporabljena metoda mokre impregnacije.

4.2.1.1 Metoda mokre impregnacije

Za pripravo monokompozitov Au/TiO₂ in Pt/TiO₂ ter bikompozitov Au/Pt/TiO₂ je bila uporabljena metoda mokre impregnacije (WI). V številnih študijah je bila WI že opisana kot zanimiva tehnika za dopiranje katalizatorjev z različnimi žlahtnimi kovinami zaradi enostavnosti in dobre disperzije dopirane kovine v notranjosti poroznega trdnega nosilca. Kot rezultat se pridobijo katalizatorji z zelo majhnimi delci dopiranega materiala, ki so dobro razpršeni na nosilcu. Ta majhna območja stikov med nosilcem in dopirano kovino zagotavljajo veliko število mest z različno razporeditvijo energijskih nivojev e^- in posledično se ločevanje parov e^-/h^+ stabilizira, kar izboljša generacijo aktivnih radikalov ob prisotnosti fotokatalitskih učinkov. Poleg tega med postopkom priprave katalizatorjev ne prihaja do izgub žlahtnih kovin ali drugega odpadnega materiala, zato mokra impregnacija velja za ekonomično in zeleno metodo sinteze dopiranih fotokatalizatorjev [5].

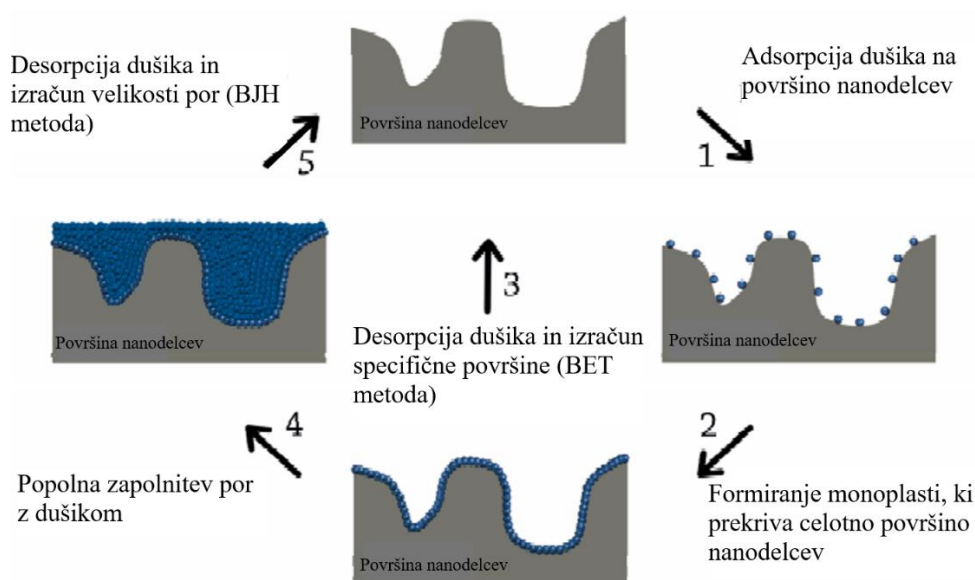
4.2.2 Karakterizacija fotokatalizatorjev

Vrednotenje sintetiziranih fotokatalizatorjev in vzorcev po fotosintezi je potekalo s pomočjo analiz, opisanih v nadaljevanju.

4.2.2.1 Plinska adsorpcija/desorpcija N₂

Adsorpcija N₂ pri -196 °C je najpogosteje uporabljena tehnika za določanje površine katalizatorja in karakterizacijo teksture njegovih por, ki temelji na določanju dušikovih adsorpcijskih in desorpcijskih izoterm. Postopek se začne s preprihovanjem vzorca z inertnim

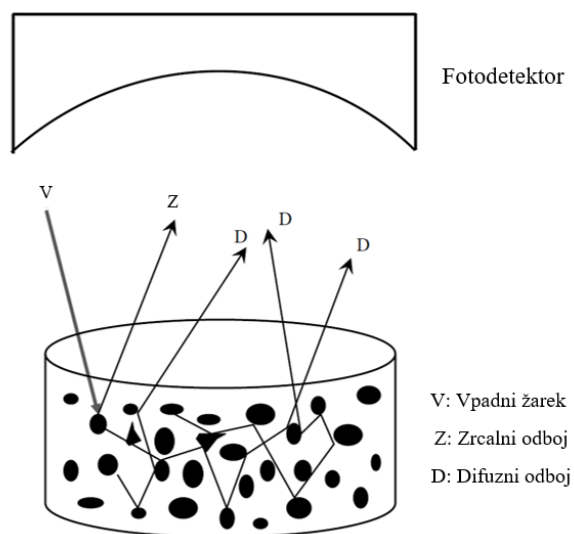
plinom in ob povišani temperaturi, da se odstranijo adsorbirana voda ter druge nečistoče. Po preprihovanju se celica z vzorcem prenese na adsorpcijsko postajo, kjer se ustvari delni vakuum in pride do adsorpcije med vzorcem in N_2 . Pri tem se celica ohladi in vzdržuje na konstantni temperaturi s pomočjo Dewarjeve posode, napolnjene s tekočim dušikom. Ko nastanejo adsorpcijski monosloji, se vzorec odstrani iz N_2 in segreje, pri čemer se adsorbirani N_2 sprosti iz materiala (desorpcija). Število molekul adsorbiranega N_2 je povezano z relativnim tlakom (p/p^0), zato se za pridobitev adsorpcijske izoterme meritev izvaja pri različnih tlakih. Najpogostejša teorija za ocenjevanje izoterm večplastne adsorpcije, po kateri se določi specifična površina katalizatorja, je Brunauer-Emmett-Tellerjeva teorija (BET). Pridobljeno izotermo se lahko prilagodi tudi za teorijo Barret-Joyner-Halenda (BJH), s katero se določi porazdelitev velikosti in prostornine por katalizatorja. Slednja metoda ima nekoliko razširjen postopek od metode BET (slika 14), ki zajema povečevanje tlaka za doseg kondenzacije N_2 v porah vzorca. Tlak se povečuje, dokler niso vse pore napolnjene s tekočino (točka nasičenja), ki se jo nato pusti izhlapeti, pri čemer so dobljeni podatki prikazani v obliki desorpcijske izoterme [43–45].



Slika 14: Princip delovanja BET in BJH metode [45]

4.2.2.2 UV-VIS difuzna refleksija

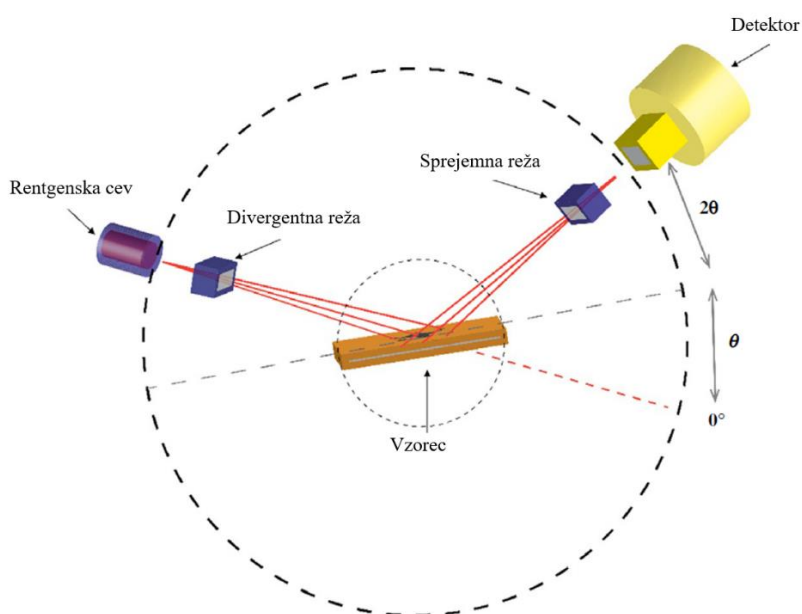
UV-VIS-DR je najpogostejša metoda za merjenje energije prepovedanega pasu trdnih materialov, ki opisuje elektronsko obnašanje v njihovi strukturi. Absorpcijski spektri UV-VIS-DR dajejo informacije o elektronskih prehodih med različnimi vrstami orbital v polprevodniku, pri čemer se optično vzbujanje e^- iz VB v CB kaže s povečanjem absorbance pri določeni valovni dolžini [46]. Elektromagnetno sevanje, usmerjeno na površino trdnega prahu, povzroči zrcalni in difuzni odboj (slika 15) [47]. Zrcalni odboj je neposredno sevanje s površine vzorca, kjer je vpadni kot enak kotu odboja (Snellov zakon). Difuzni odboj pa je sevanje, ki prodre v vzorec, se razprši v vse smeri in se v odvisnosti od valovne dolžine absorbira v delcih materiala, na koncu pa zapusti vzorec v vseh smereh. UV-VIS-DR je zasnovan tako, da zazna samo difuzni odboj in ga usmeri v fotodetektor [47].



Slika 15: Shematski prikaz delovanja UV-VIS-DR [47]

4.2.2.3 Rentgenska praškovna difrakcija

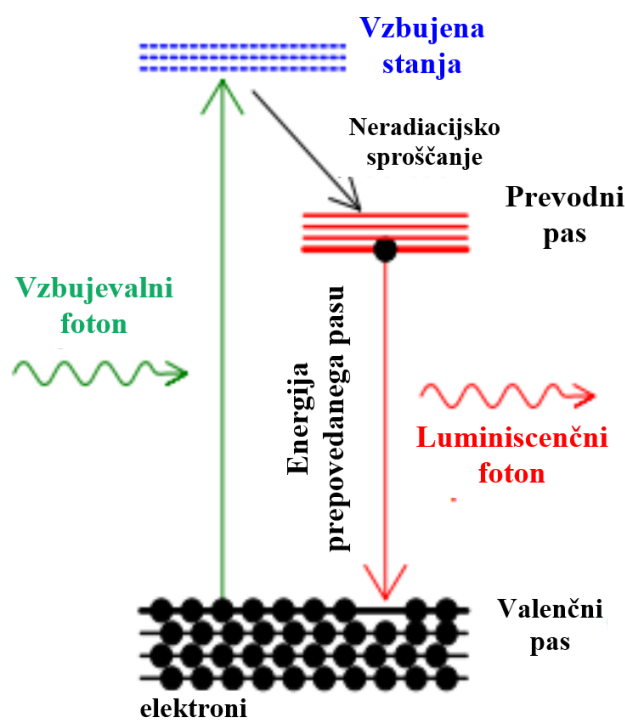
Rentgenska difrakcija je učinkovita, nedestruktivna metoda za preučevanje kristalnih struktur in razmikov med atomi. Podaja informacije o lastnostih kristaliničnih materialov, kot so struktura, tekstura, faze, in drugih strukturnih parametrih, med katere spadajo kristaliničnost, povprečna velikost zrn, deformacija in kristalne napake. Tehnika temelji na obsevanju materiala z vpadnimi rentgenskimi žarki, ki jih generira katodna cev, in so filtrirani za nastanek monokromatskega sevanja, kolimirani ter usmerjeni proti vzorcu. Pri tem se vzorec na poti rentgenskega žarka vrti pod kotom θ , medtem ko se detektor za zbiranje razpršenih rentgenskih žarkov vrti pod kotom 2θ (slika 16). Ko rentgenski fotoni dosežejo snov, padejo na vse atome iz vsakega sklopa ravnin mreže materiala in se razpršijo pod določenim kotom v vse smeri ter tvorijo vrhove rentgenske difrakcije. Intenzivnost vrhov je odvisna od razporeditve atomov v mreži, zato je rentgenski difrakcijski vzorec edinstven za vsako periodično razporeditev atomov v določenem materialu [45, 48].



Slika 16: Shematski prikaz delovanja XRD [49]

4.2.2.4 Fotoluminiscenca trdnih vzorcev

PL je optična metoda za raziskovanje elektronske strukture materialov, ki temelji na vnosu presežne energije v material pri procesu fotoekscitacije ob absorpciji svetlobe iz zunanjega vira. Vzorec presežno energijo razprši z odvajanjem svetlobe ali luminiscence, ki se v primeru fotoekscitacije imenuje fotoluminiscenca. Fotovzbujanje povzroči prehod elektronov v vzbujena stanja, ki pri vračanju nazaj v svoja ravnovesna stanja sprostijo presežno energijo z odvajanjem ali pa brez odvajanja svetlobe, kot je prikazano na sliki 17. Energija oddane svetlobe je povezana z razliko v energijskih nivojih med dvema elektronskima stanjema (vzbujenim in ravnovesnim stanjem). Pri polprevodniških sistemih pride do odvajanja svetlobe med stanji v CB in VB, pri čemer energijsko razliko predstavlja prepovedani pas. Najpogostejši obliki fotoluminiscence sta fluorescenca in fosforescenca, ki se razlikujeta po trajanju oz. času oddajanja svetlobe. Pri fluorescenci se proces luminiscence ustavi takoj, ko se obsevanje preneha, zaradi nestabilnosti vzbujenih stanj, medtem ko so vzbujena stanja pri fosforescenci stabilna in se proces luminiscence nadaljuje še nekaj časa po prekinitvi obsevanja [50, 51].

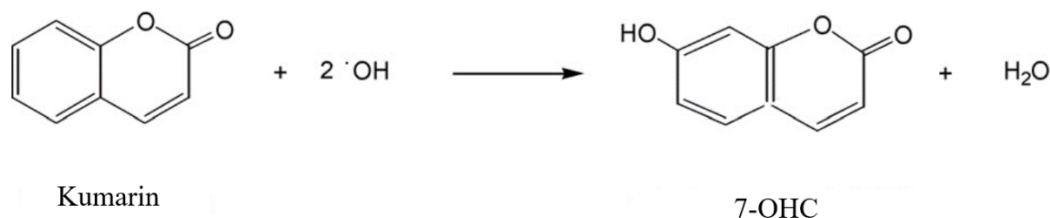


Slika 17: Proces fotoluminiscence [50]

Pri PL spektroskopiji se vzbujanje e^- doseže z lasersko svetlobo, ki ima energijo veliko večjo od energije prepovedanega pasu. Fotovzbujeni nosilci so elektroni in vrzeli, ki se sprostijo proti svojim pasovnim robovom in rekombinirajo z oddajanjem svetlobe pri energiji prepovedanega pasu. Hitrosti rekombinacije med e^- in h^+ z oddajanjem ali brez oddajanja svetlobe je mogoče določiti z analizo temperaturnih sprememb intenzitete PL in časa razpada PL [50, 51].

Metoda fotoluminiscence je učinkovita tudi pri identifikaciji in kvantifikaciji HO^\bullet za ocenjevanje stopnje aktivnosti fotokatalizatorja. Kratek življenjski čas in neselektivna reaktivnost HO^\bullet ovirata možnost njegovega neposrednega zaznavanja, zato je bilo razvitih več metod posrednega odkrivanja. Vsem je skupna uporaba reagenta, ki po reakciji s HO^\bullet tvori merljiv signal, pri čemer se koncentracija nastalih HO^\bullet izračuna s pomočjo stehiometričnega

razmerja nastalih produktov. Kumarin sodi med primerne reagente, ki reagirajo s HO^\bullet in tvori 3-, 4-, 5-, 6-, 7- in 8-hidroksikumarine, med katerimi je samo 7-hidroksikumarin (7-OHC) (slika 18) mogoče selektivno meriti s fluorescenco [52].

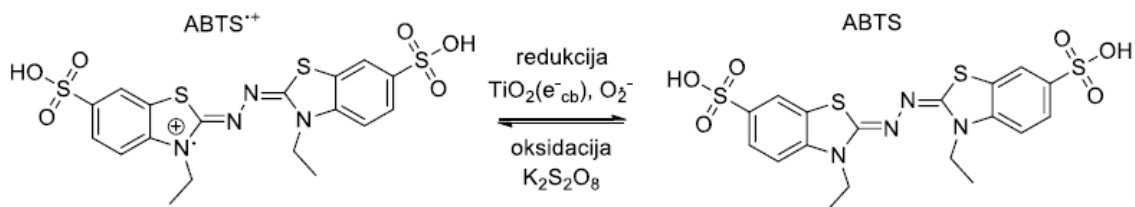


Slika 18: Nastanek 7-OHC pri reakciji kumarina s HO^\bullet [53]

4.2.2.5 UV/VIS spektroskopija

Pri UV/VIS spektroskopiji se meri oslabitev svetlobnega snopa po prehodu skozi vzorec ali po odboju od površine vzorca. Spektrofotometri so sestavljeni iz detektorja, monokromatorja, referenčnih in vzorčnih žarkov ter vira svetlobe, ki uporablja svetlobo v ultravijoličnem, vidnem in bližnjem infrardečem (NIR) območju. Referenčni žarek potuje od vira svetlobe do detektorja brez stika z vzorcem, medtem ko je vzorčni žarek v interakciji z vzorcem in ga izpostavi svetlobi, katere valovna dolžina se nenehno spreminja. Ko oddana valovna dolžina ustreza določenemu energijskemu nivoju, ki dvigne elektron na višjo molekulske orbitalo, se energija absorbira. Detektor zabeleži razmerje med intenzivnostjo vzorčnega in referenčnega žarka, računalnik pa poišče največji razmak med intenzitetama žarkov in določi valovno dolžino, pri kateri vzorec absorbira velike količine svetlobe. Ko računalnik zazna največji razmak, kjer je intenzivnost vzorčnega žarka bistveno šibkejša od intenzivnosti referenčnega, pripadajočo valovno dolžino na UV/VIS spektru prikaže kot valovno dolžino z največjo absorpcijo svetlobe [50, 51].

Metoda UV/VIS spektroskopije se uporablja tudi pri določanju nastanka $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- v CB ob uporabi modrozelenega kationa $\text{ABTS}^{+\bullet}$, ki nastane pri oksidaciji molekule ABTS s $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. $\text{ABTS}^{+\bullet}$ med reakcijo fotokatalize reagira z $\text{O}_2^{\bullet-}$ in vzbujenimi e^- , ki jih tvori fotokatalizator ob prisotnosti vidne svetlobe, in se reducira v ABTS (slika 19). Pri tem se med fotokatalitsko reakcijo koncentracija $\text{ABTS}^{+\bullet}$ znižuje, koncentracija ABTS se večja in tvori se več $\text{O}_2^{\bullet-}$ ter e^- , kar se na UV/VIS spektru kaže v zmanjševanju intenzitete absorbance pri 415 nm ($\text{ABTS}^{+\bullet}$) in višanju intenzitete absorbance pri 340 nm (ABTS) [54, 55].

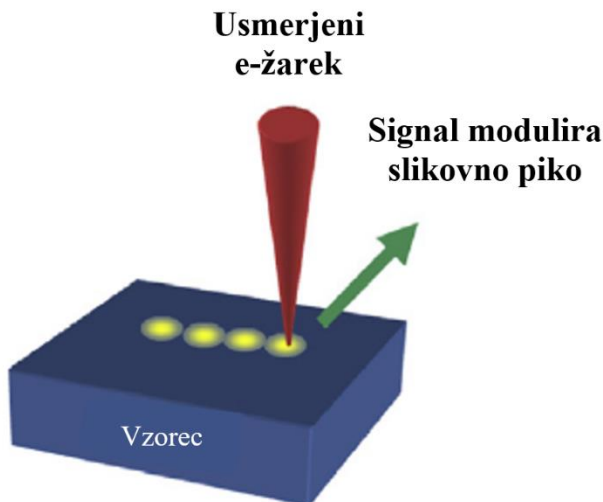


Slika 19: Reverzibilna reakcija pretvorbe med ABTS in $\text{ABTS}^{+\bullet}$ [55]

4.2.2.6 Vrščina elektronska mikroskopija

SEM mikroskop je zasnovan za preučevanje površin materialov in temelji na usmerjenem snopu elektronov, ki vplivajo na vzorec v vakuumski komori. Elektronski žarek je usmerjen v točko in se zaporedno premika po vzorcju (slika 20), pri čemer vsaka točka oddaja signale, ki potujejo do detektorjev. Detektor nato signal sinhronizira z znano lokacijo žarka na vzorcju in

modulira ustrezno slikovno točko (piksel) z uporabo intenzivnosti signala. Zaporedni zbrani signali tvorijo sliko z dimenzijo oziroma razporeditvijo pikselov odvisno od izbranega vzorca [56].



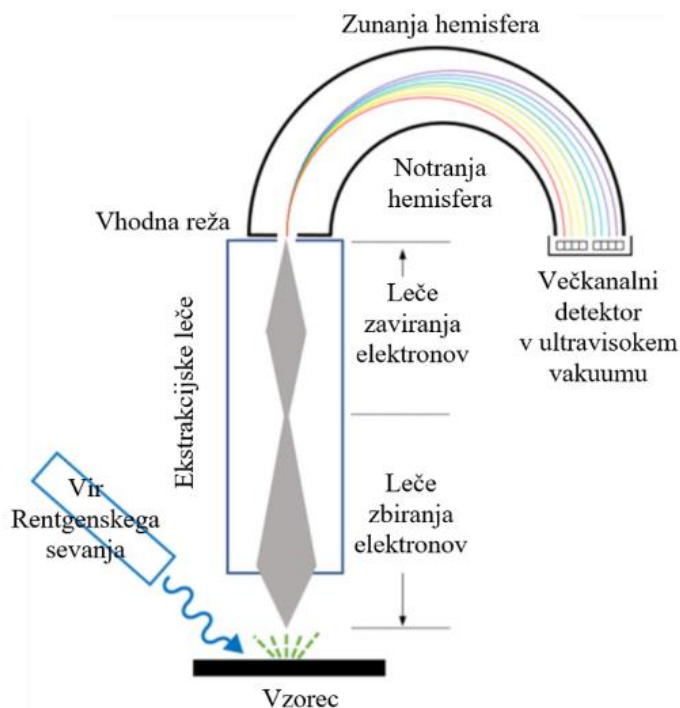
Slika 20: Shematski prikaz metode upodabljanja slik pri SEM mikroskopu [56]

4.2.2.7 Energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija

EDX detektorji so nameščeni v komori blizu vzorca in štejejo rentgenske žarke glede na njihovo energijo. Temeljijo na polprevodniških čipih, ki s pretvarjanjem posameznih rentgenskih žarkov v pare e^-/h^+ tvorijo električni tok, pri čemer je nastali električni signal sorazmeren z energijo vpadnih rentgenskih žarkov. Detektor med zbiranjem šteje število zaznanih žarkov z določeno energijo na izbranem mestu vzorca in tako tvori energijsko disperzni rentgenski spekter. Posamezni elementi v vzorcu se povežejo z značilnimi rentgenskimi vrhovi s primerjavo njihove energije z elementarnimi standardi. Spektroskopija EDX v SEM se uporablja pri nedestruktivni kemijski analizi materialov za določitev povprečne kemijske sestave materialov [56].

4.2.2.8 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

XPS se uporablja za površinske analize in karakterizacijo površinskih materialov z obsevanjem vzorca z rentgenskimi žarki in merjenjem kinetične energije vzbujenih elektronov ob uporabi spektrofotometra, prikazanega na sliki 21. Tehnika je zelo pogosta analitična metoda zaradi površinske občutljivosti in zagotavljanja kvantitativnih informacij ter informacij o kemijskem stanju na površini materiala. Ob obsevanju vzorca z rentgenskimi žarki visokoenergijski foton reagira s snovjo, kar privede do vzbujanja fotoelektronov iz trdnega materiala in posledično odstranitve elektrona iz atomske orbitale ali pasu, ki nato doseže raven vakuumu, zato je XPS treba izvajati v pogojih ultravisokega vakuumu. Energija vzbujanja mora biti dovolj velika, da elektroni preidejo iz trdne snovi, ampak imajo zaradi neelastičnih trkov v atomski strukturi vzorca kratek doseg, in se jih lahko zazna samo v bližini površine vzorca. Kinetična energija obravnavanih fotoelektronov je relativno nizka in odvisna od energije fotona ter vezavne energije elektrona (energija, potrebna za odstranitev e^- s površine). Energije fotoelektronov določi hemisferični analizator, ki daje spekter z vrsto fotoelektronskih vrhov. Vezavna energija vrhov, značilna za vsak element, zagotovi informacije o kemijski vezi, površine vrhov pa se uporabijo za določitev sestave materialov, pri čemer se z XPS lahko zaznajo vsi elementi razen vodika in helija [57, 58].



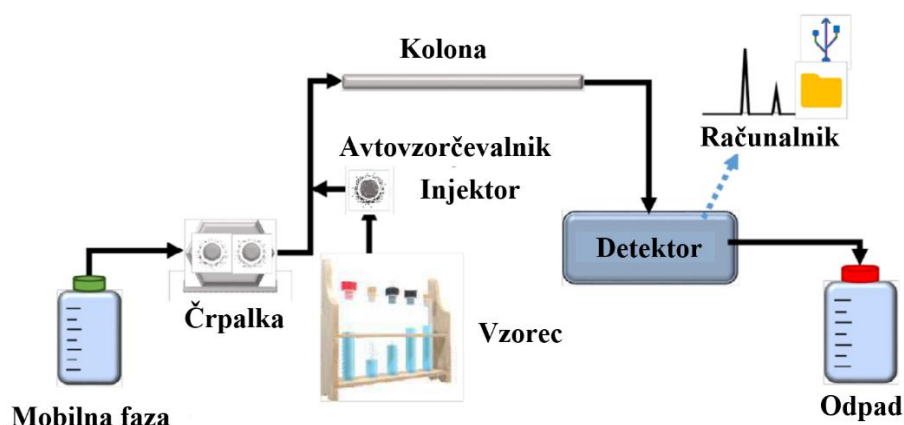
Slika 21: Shematski prikaz glavnih sestavnih delov XPS aparature [57]

4.2.3 Analize vzorcev po fotokatalizi

Z opisanimi analizami v nadaljevanju se je preverila učinkovitost sintetiziranih fotokatalizatorjev pri razgradnji onesnaževal.

4.2.3.1 Visokoučinkovita tekočinska kromatografija

HPLC se uporablja za ločevanje, identifikacijo in količinsko določitev želene komponente iz mešanice oziroma raztopine vzorca. Vzorec se prek injektorja injicira v mobilno fazo, ki se pod visokim tlakom črpa skozi kolono, napolnjeno z adsorpcijsko snovjo (stacionarna faza) (sliki 22). Pri tem se z mobilno fazo skozi kolono prenesejo tudi prisotni analiti v vzorcu, ki se ločijo na podlagi različnih hitrosti adsorbiranja in desorbiranja ter posledično prehajanja skozi kolono. Detektorji zabeležijo signal, sorazmeren s koncentracijo analita v mobilni fazi in računalnik izdela diagram intenzivnosti signala v odvisnosti od časa zadrževanja (kromatogram) [59, 60].



Slika 22: Shematski prikaz delovanja HPLC [59]

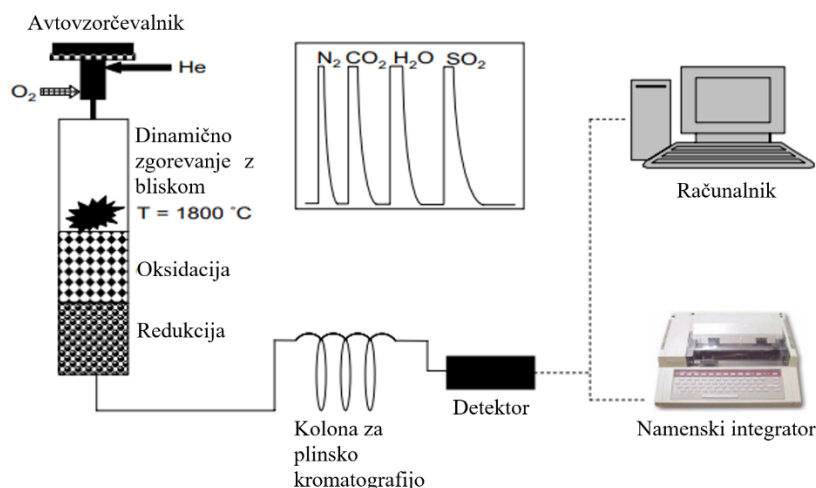
HPLC metoda se pogosto uporablja tudi pri ocenjevanju učinkovitosti fotokatalizatorjev za oksidativno razgradnjo onesnaževal v vodi. Koncentracija onesnaževal v vzorcih, odvzetih pri različnih časovnih intervalih fotosinteze, se določi s primerjavo površin pod vrhovi, izmerjenimi s HPLC [61, 62].

4.2.3.2 Meritev celotnega organskega ogljika

TOC je definiran kot količina ogljika vezanega v organski spojini in se uporablja kot nespecifični indikator kakovosti in čistoče vode. Celotni organski ogljik nastaja pri razkrajanju naravnih organskih in sintetičnih snovi z oksidacijskimi metodami mokrega in suhega zgorevanja ter z uporabo oksidacijskih raztopin. Ker se ogljik nahaja v organski (OC) in anorganski obliki (IC), meritve potekajo na dva načina: neposredno ali posredno. Pri tem je zaželeno vse oblike ogljika pretvoriti v preprosto obliko CO_2 , saj jo je enostavno kvantitativno izmeriti. Neposredna metoda vključuje odstranitev IC s kislinsko obdelavo pred merjenjem OC ali določitev vsebnosti OC z uporabo kemične oksidacije. Pri posredni metodi pa se vsebnost OC dobi z odštevanjem IC od celotnega ogljika (TC). Z oksidacijo vsega prisotnega ogljika se izmeri TC, medtem ko se IC izmeri pri kislinski obdelavi ali razgradnji po izločitvi OC. Glavna težava analize ogljika je ločevanje IC od OC, pri čemer se odstranjevanje anorganskega dela doseže s kislinsko obdelavo in izločanje organskega dela s termično razgradnjo [63, 64].

4.2.3.3 Elementarna analiza CHNS

Elementarna analiza CHNS omogoča hitro določanje, ogljika, vodika, dušika in žvepla v organskih in drugih materialih. Analizator je mogoče nastaviti v več različnih konfiguracij za določanje želenih elementov (npr. CHN, CNS, N ali C itd.), kar omogoča fleksibilnost delovanja. Tehnika temelji na zgorevanju pri visoki temperaturi v okolju, bogatem s kisikom. Zgorevanje lahko poteka v statičnih pogojih z vnosom določene količine kisika ali v dinamičnih pogojih s stalnim pretokom kisika v določenem časovnem obdobju. Zaznavanje nastalih plinov (CO_2 , H_2O , N_2 in SO_2) se lahko izvede s plinsko kromatografijo (slika 23), čemur sledi kvantifikacija z zaznavanjem toplotne prevodnosti ali z vrsto ločenih infrardečih in toplotno prevodnih celic za zaznavanje posameznih spojin [65].



Slika 23: Princip delovanja CHNS aparature [65]

5 Eksperimentalni del

Eksperimentalni del je zajemal tehnike priprave fotokatalizatorjev in raztopin, različne metode karakterizacije fotokatalizatorjev ter analize vzorcev po opravljeni fotosintezi.

5.1 Priprava Au/TiO_2 , Pt/TiO_2 in Au/Pt/TiO_2 fotokatalizatorjev

Priprava fotokatalizatorjev je bazirala na komercialno dostopnem TiO_2 (DT-51), na katerega se je dopiralo Au, Pt in njune zlitine z metodo mokre impregnacije. Za pripravo Au/TiO_2 katalizatorja smo zatehtali 0,5 g TiO_2 in ga raztopili v 250 ml etanola (EtOH) s pomočjo ultrazvočne kopeli za 10 min. Dodali smo 2,5 ml 10 mM vodne raztopine $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in mešali 120 min z magnetnim mešalom. Vzorec smo posušili najprej z rotavaporjem Buchi R-215, prikazanem na sliki 24, kjer z zniževanjem tlaka pride do odparevanja EtOH , in nato še s sušenjem v peči na 80 °C za 20 h. Sledilo je še kalciniranje v cevni peči s formirnim plinom na 300 °C za 2 h in na 150 °C za 1 h, s čimer se dosežeta bolj definirana oblika nanodelcev in eliminacija nečistoč. Opisani postopek ustreza katalizatorju z 1 ut. % nanešenega Au na TiO_2 (DT-51 + 1 % Au).



Slika 24: Rotavapor Buchi R-215

Enak postopek priprave je bil uporabljen tudi pri sintezi ostalih fotokatalizatorjev s to razliko, da je bilo za Pt/TiO_2 uporabljene 0,25 ml raztopine $\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$, s čimer smo dobili 1 ut. % nanešene Pt na TiO_2 (DT-51 + 1 % Pt), za Au/Pt/TiO_2 pa so bila uporabljena različna razmerja med vodno raztopino $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Pt}$ na sledeči način:

- z mešanico 1,25 ml prekurzorja Au in 0,125 ml prekurzorja Pt smo na TiO_2 dobili nanos z 0,5 ut. % Au ter 0,5 ut. % Pt (DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt),
- z mešanico 0,625 ml prekurzorja Au in 0,1875 ml prekurzorja Pt smo dobili nanos z 0,25 ut. % Au ter 0,75 ut. % Pt (DT-51 + 0,25 % Au + 0,57 % Pt) in

- z mešanico 1,875 ml prekursorja Au ter 0,0625 ml prekursorja Pt smo dobili nanos z 0,75 ut. % Au in 0,25 ut. % Pt (DT-51 + 0,57 % Au + 0,25 % Pt).

Kot kontrolni vzorec smo vzeli komercialno dostopen TiO_2 (DT-51), ki smo ga kalcinirali v cevni peči s formirnim plinom na 300 °C za 2 h in na 150 °C za 1 h.

5.2 Priprava raztopin

Pri izvajanju eksperimentalnega dela magistrske naloge so bile uporabljene raztopine kumarina, ABTS^{•+} in onesnaževal.

5.2.1 Priprava raztopine kumarina

Pri pripravi raztopine kumarina smo v 500 ml bučki raztopili 100 mg kumarina z ultračisto vodo (18,2 M Ω ·cm). Bučko smo ovili v aluminijasto folijo in postavili na magnetno mešalo, kjer se je raztopina mešala čez noč. Ustrezno pripravljeno brezbarvno raztopino smo shranjevali v hladilniku za maksimalno 1 teden.

5.2.2 Priprava raztopine ABTS^{•+}

Pri pripravi raztopine ABTS^{•+} smo v 5 ml bučki raztopili 17,2 mg ABTS ($c = 6,723$ mM) in 3,3 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($c = 2,442$ mM) z ultračisto vodo (18,2 M Ω ·cm). Bučko smo ovili v aluminijasto folijo in jo postavili na magnetno mešalo, kjer se je raztopina mešala čez noč. Ustrezno pripravljeno raztopino temno zelene barve smo shranjevali v hladilniku za maksimalno 2 dni.

5.2.3 Priprava raztopin onesnaževal

Za izvedbo reakcij fotokatalitske razgradnje smo pripravili raztopine bisfenola A in treh farmacevtskih učinkovin: acetaminofen (paracetamol), acetilsalicilna kislina (aspirin) in kofein. Za izhodiščno spojino smo izbrali BPA z masno koncentracijo 10 mg/l ($c = 0,0438$ mM). V namen zagotavljanja enakih pogojev pri fotokatalitskih reakcijah smo pripravili ekvimolarne raztopine farmacevtskih učinkovin z masnimi koncentracijami: $\gamma_{\text{APAP}} = 6,621$ mg/l, $\gamma_{\text{ASA}} = 7,892$ mg/l in $\gamma_{\text{CAF}} = 8,506$ mg/l. Raztopino BPA smo pripravili v 2 l bučki z raztapljanjem 20 mg BPA v ultračisti vodi (18,2 M Ω ·cm), raztopine učinkovin pa smo pripravili v 1 l bučki z raztapljanjem 6,621 mg paracetamola ali 7,892 mg aspirina ali 8,506 mg kofeina v ultračisti vodi (18,2 M Ω ·cm). Bučko smo ovili v aluminijasto folijo in jo postavili na magnetno mešalo, kjer se je raztopina mešala čez noč. Pripravljeno raztopino smo shranjevali v hladilniku maksimalno 3 tedne.

5.3 Karakterizacija fotokatalizatorjev

Postopki vrednotenja sintetiziranih fotokatalizatorjev so opisani v nadaljevanju.

5.3.1 Plinska adsorpcija/desorpcija N_2

Za merjenje dušikovih adsorpcijskih in desorpcijskih izoterm smo uporabili aparaturo Micromeritics Tristar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, ZDA) (slika 25), s čimer smo določili specifično površino katalizatorjev [m^2/g], povprečni volumen [cm^3/g] in premer por [nm]. Pred meritvami smo vzorcem odstranili adsorbirano vodo s prepihanjem z dušikom in segrevanjem na 90 °C za 60 min ter na 180 °C za 240 min. Za izračun specifične površine katalizatorjev smo uporabili BET metodo, za izračun povprečnega volumna in premera por pa smo uporabili BJH metodo.



Slika 25: Micromeritics Tristar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, ZDA)

5.3.2 UV-VIS-DR spektroskopija

Spektre fotokatalizatorjev v območju λ med 200 in 800 nm smo posneli z UV-VIS spektrofotometrom Perkin-Elmer Lambda 650 (slika 26) ob uporabi nastavka RSA-PE-19M Praying Mantis (ZDA) za merjenje vodoravno nameščenih praškastih vzorcev. Spektrofotometer smo pred začetkom merjenja vzorcev umerili z refleksijskim standardom Spectralon[®]. Iz dobljenih spektrov smo določili mejne valovne dolžine svetlobe za prehod e^- iz VB v CB in izračunali energije prepovedanega pasu z uporabo enačbe 16:

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (16)$$

kjer so:

- E_g energija prepovedanega pasu (J),
- h Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js),
- C hitrost svetlobe ($3,0 \cdot 10^8$ m/s) in
- λ izmerjena valovna dolžina (nm).



Slika 26: UV-VIS spektrofotometer Perkin-Elmer Lambda 650

5.3.3 Meritve XRD

Kristalno strukturo vzorcev smo raziskali iz posnetkov, narejenih na rentgenskem difraktometru PANalytical X'Pert PRO MPD. Rentgenski difraktogrami so bili posneti s svetlobo valovne dolžine 1.5406 \AA v območju med 10° in 90° po korakih za $0,034^\circ$.

5.3.4 PL trdnih vzorcev in za določanje tvorbe HO^\bullet s kumarinom

Meritve na površini praškastega vzorca smo izvedli na UV-VIS fluorescenčnem spektrofotometru Perkin-Elmer LS 55 (slika 27) v območju 300-600 nm. Iz dobljenih spektrov smo ocenili relativno hitrost rekombinacije e^- in h^+ .



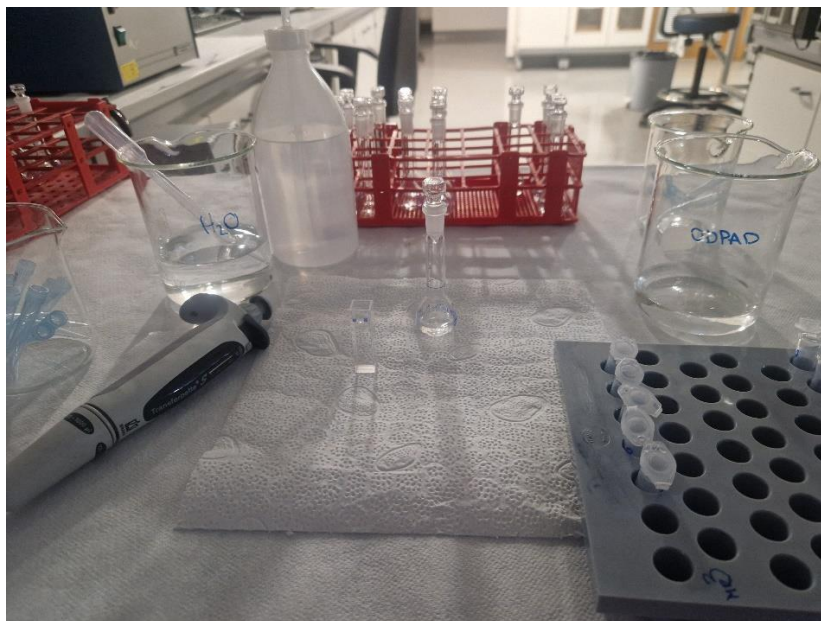
Slika 27: UV-VIS fluorescenčni spektrofotometer Perkin-Elmer LS 55

UV-VIS fluorescenčni spektrofotometer smo uporabili tudi za določanje koncentracije 7-OHC z značilnim intenzivnim vrhom pri 450 nm, ki se med reakcijo večja. Poskus smo izvedli v šaržnem reaktorju na magnetnem mešalu ob uporabi VIS žarnice (SCHOTT KL 2500 LED) za osvetlitev. Reaktor smo ovili v aluminijasto folijo, vanj prenesli 10 mg vzorca in 50 ml pripravljene raztopine kumarina, dodali magnetno mešalo ter na reaktor namestili še izklopljeno VIS žarnico (slika 28). Magnetno mešalo smo nastavili na 400 rpm in vzeli prvi vzorec ($t = -20$ min) ter pustili žarnico ugasnjeno. Vzorce smo jemali z brizgo, ki smo jo po vsaki uporabi očistili z vodo in posušili s stisnjenim zrakom. Pred prenosom vzorcev v epico smo jih prefiltrirali skozi filter, predčasno nasičen s 40 ml čiste raztopine kumarina. Po 20 minutah mešanja v temi smo vzeli drugi vzorec pri $t = 0$ min in vklopili VIS žarnico na 100 % jakost.



Slika 28: Reaktorski sistem pri izvedbi poskusa za določanje tvorbe HO^\bullet s kumarinom

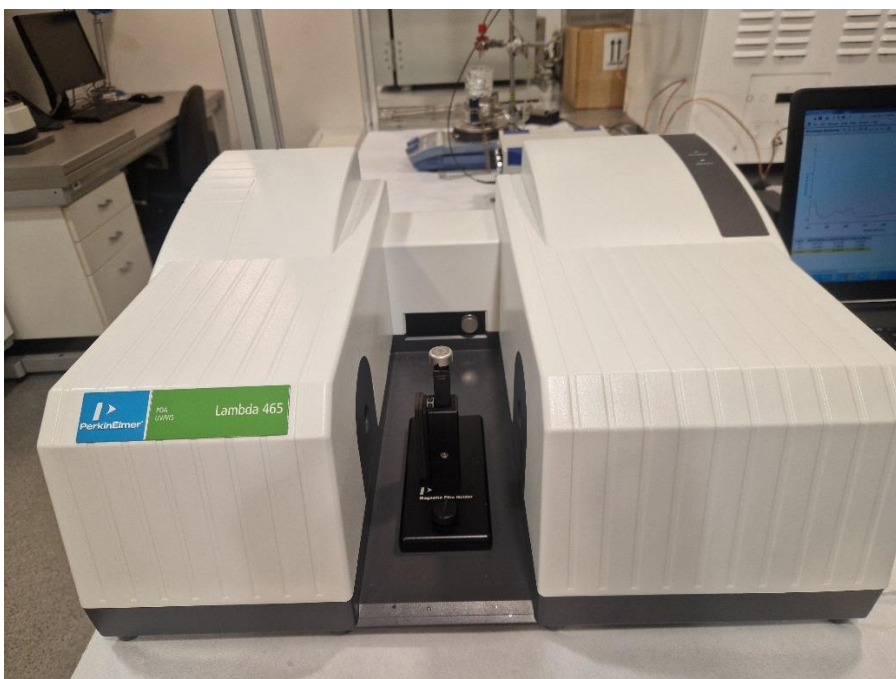
Pred merjenjem PL smo odpipetirali 300 μl odvzetega vzorca in ga v 10 ml bučki razredčili z ultračisto vodo ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) (slika 29). Razredčene vzorce smo nato prenesli v kiveto, ki smo jo, tako kot brizgo, po vsaki uporabi očistili z vodo in posušili s stisnjenim zrakom, postavili v spektrofotometer ter posneli spektre.



Slika 29: Postopek razredčevanja odvzetih vzorcev pred merjenjem PL

5.3.5 Določanje nastanka $\text{O}_2^{\cdot-}$ in e^- z $\text{ABTS}^{+\cdot}$

Z UV-VIS spektrofotometrom Perkin-Elmer Lambda 45 (Perkin-Elmer, ZDA) (slika 30) smo ob uporabi nastavka za $5 \times$ redčenje dobili spektre, iz katerih smo s primerjavo intenzitet absorpcijskih vrhov pri 415 nm določili uspešnost pripravljenih fotokatalizatorjev pri tvorjenju $\text{O}_2^{\cdot-}$ in e^- .



Slika 30: UV-VIS spektrofotometer Perkin-Elmer Lambda 465 (Perkin-Elmer, ZDA)

Za eksperiment smo uporabili enak reaktorski sistem (reaktor, ovit v aluminijasto folijo, magnetno mešalo in VIS žarnico) kot pri reakciji s kumarinom. Najprej smo v 50 ml bučko odpipetirali 1 ml pripravljene raztopine $\text{ABTS}^{+\cdot}$ in bučko napolnili z ultračisto vodo do

oznake, kar smo nato skupaj z 10 mg vzorca prenesli v reaktor, dodali magnetno mešalo ter pripravili izklopljeno VIS žarnico (slika 31). Prvih 20 minut mešanja je potekalo v temi, pri čemer smo prvi vzorec ($t = -20$ min) odvzeli takoj, ko je mešalo doseglo 400 rpm. Po 20 minutah smo odvzeli naslednji vzorec pri $t = 0$ min in vklopili žarnico na 100 % jakost. Vzorce smo, prav tako kot pri kumarinu, jemali z očiščeno in osušeno brizgo in jih pred prenosom v epico prefiltrirali skozi predčasno nasičen filter z razredčeno raztopino ABTS^{*+} . Druge vzorce smo jemali pri $t = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90$ in 120 min. Za merjenje absorbance smo odpipetirali 20 μl odvzetega vzorca na kiveto in pokrili z nastavkom, pri čemer smo oboje po vsaki uporabi očistili z etanolom in posušili s stisnjenim zrakom.



Slika 31: Reaktorski sistem pri eksperimentu za določanje tvorbe O_2^* in e^- v CB

5.3.6 Fotokatalitska razgradnja onesnaževal pri obsevanju z vidno svetlobo

Poskus smo izvedli v šaržnem reaktorju, postavljenem na magnetnem mešalu in ovitem v aluminijasto folijo, ob izklopljeni luči v prostoru in zaščitenem s kovinsko ploščo za preprečevanje izgube svetlobnega toka. Pripravili smo reakcijske zmesi z masnimi koncentracijami katalizatorjev 125 mg/l. V merilni valj smo odmerili 250 ml onesnaževala (10 mg/l BPA, 6,621 mg/l APAP, 7,892 mg/l ASA in 8,506 mg/l CAF) in od tega 50 ml prenesli v čašo skupaj z 31,25 mg vzorca. Da se je fotokatalizator suspendiral, smo čašo pokrili s parafilmom in jo dali na ultrasonifikator UP200S (Hieschler, Nemčija) za 10 minut. Suspenzijo in preostalih 200 ml onesnaževala smo prenesli v reaktor, dodali križno magnetno mešalo, namestili žarnico (halogenska žarnica Philips 150 W, $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm) v hladilnem plašču in ovito v UV filter, PTFE cevko za dovod zraka in termometer (IKA) (slika 32). Temperaturo v reaktorju smo uravnavali na 25 °C z vodnim hlajenjem hladilnega plašča žarnice in hladilnim sistemom Julabo F25-ED (Julabo Labortechnik, Nemčija). Magnetno mešalo smo nastavili na 600 rpm, pretok zraka na 750 ml/min, odprli smo dovod vode in odvzeli prvi vzorec ($t = -30$ min), pri čemer je žarnica ostala izklopljena. Po 30 minutah smo vzeli drugi vzorec ($t = 0$ min) in vklopili žarnico

ter hladilni sistem. Vzorce smo, tako kot pri reakciji s kumarinom in ABTS^{•+}, jemali z očiščeno in osušeno brizgo in jih pred prenosom v vialice za HPLC prefiltrirali skozi filter, predčasno nasičen s 40 ml izbranega onesnaževala. Naslednje vzorce smo pri razgradnji BPA odvzeli pri $t = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ in 120 min, za farmacevtske učinkovine pa pri $t = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90$ in 120 min. Z raztopino BPA smo opravili reakcijo razgradnje z vsemi pripravljenimi fotokatalizatorji, medtem ko smo se pri farmacevtskih učinkovinah odločili za fotokatalizator brez dopiranih kovin kot kontrolni vzorec in dopirano mešanico 0,5 % Au in 0,5 % Pt, ki naj bi teoretično izkazoval najboljšo učinkovitost pri razgradnji onesnaževal.

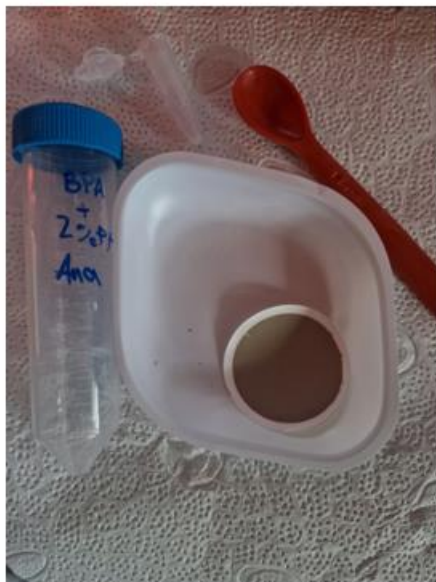


Slika 32: Reaktorski sistem za reakcijo razgradnje onesnaževal

Pri vsakem poskusu smo z brizgo in skozi filter v večje vialice odvzeli 2x po 10 ml čiste raztopine onesnaževala in 2x po 10 ml vzorca po končani fotosintezi za namen TOC analize. Preostanek vzorca po poskusu smo prefiltrirali (slika 33) in filtrirni papir, postavljen na petrijevko, dali sušiti v peč za 240 min na 60 °C in nato še za nadaljnjih 240 min na 80 °C. Iz posušenih filtrirnih papirjev smo previdno odstranili vzorce s spatulo in jih spravili v epico za potrebe CHNS analize (slika 34).



Slika 33: Postopek filtracije vzorca po končani fotosintezi



Slika 34: Posušeni filtrirni papir z vzorcem (levo) in filtrirni papir po odstranitvi vzorca (desno)

5.3.7 Meritve SEM in SEM-EDX

Površinsko morfologijo in prisotnost Au ter Pt na površini pripravljenih fotokatalizatorjev smo preučili z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM, Carl Zeiss FE-SEM SUPRA 35 VP). S SEM-EDX analizo pa smo določili še elementno sestavo vzorcev.

5.3.8 Meritve XPS

Informacije o maksimumih VB in višinah Schottkyjeve bariere pripravljenih vzorcev smo pridobili s Supra+ spektrofotometrom (XPS, Kratos, Manchester, UK), pri čemer je bila površina katalizatorjev vzbujaena z rentgenskim sevom $AlK\alpha$ iz monokromatskega vira (1468,6 eV). Za pridobitev spektrov z visoko ločljivostjo smo uporabili energijski analizator z energijo prehoda 20 in 160 eV ter z velikostjo analizirane točke $300 \times 700 \mu m$. Obdelavo podatkov smo izvedli s pomočjo programske opreme ESCAPE 1.4 (Kratos, Manchester, UK).

5.4 Analize vzorcev po fotokatalizi

V nadaljevanju so opisani postopki analiz, s katerimi se je preverila učinkovitost sintetiziranih fotokatalizatorjev.

5.4.1 Analiza HPLC

Učinkovitost katalizatorjev pri oksidativni razgradnji onesnaževal smo ocenili s HPLC analizo, pri čemer smo uporabili sistem HPLC Shimadzu, opremljen z avtomatskim vzorčevalcem (angl. *autosampler*) (Shimadzu Scientific Instruments, ZDA) za BPA (slika 35), in sistem HPLC Thermo Scientific, model Spectra (Thermo Fisher Scientific, ZDA), za APAP, ASA in COF (slika 36). Pri obeh sistemih smo uporabili kolono BDS Hypersil C18 $2,4 \mu m$ z dolžino 10 cm in notranjim premerom 4,6 mm (Thermo Fisher Scientific, ZDA), ki je bila termostatorirana na $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorce smo injicirali na kolono z volumnom $10 \mu l$, iz kolone pa smo jih eluirali s pretokom $0,3\text{--}0,5 \text{ ml/min}$ z izokratsko elucijo. Za mobilno fazo smo pri analizi BPA uporabili mešanico metanola in vode v razmerju 70 : 30, pri analizi farmacevtskih učinkovin pa mešanico vode, metanola in oetne kisline v razmerju 69 : 28 : 3. Analite smo detektirali pri $\lambda = 210 \text{ nm}$ z UV detektorjem in koncentracije onesnažil v vzorcih določili na podlagi umeritvene krivulje, vključene v metodi.



Slika 35: Sistem HPLC Shimadzu z avtomatskim vzorčevalcem (angl. *autosampler*) (Shimadzu Scientific Instruments, ZDA)



Slika 36: Sistem HPLC Thermo Scientific, model Spectra (Thermo Fisher Scientific, ZDA)

5.4.2 Analiza TOC

Stopnjo mineralizacije onesnaževal med fotokatalitsko reakcijo smo določili z meritvami TOC, pri čemer smo ugotovili, koliko onesnaževala se je dokončno razgradilo do CO_2 in vode. Uporabili smo TOC analizator Teledyne Tekmar, model Torch (Teledyne Tekmar, ZDA) (slika 37), z visoko temperaturno katalitično oksidacijo (HTCO) pri $750\text{ }^\circ\text{C}$ (direktna metoda), kjer se s prepihanjem nakisanega vzorca z inertnim plinom odstrani IC. Vrednost TOC se nato pridobi z odštevanjem odstranjenega IC od merjenega OC. Odstotek odstranitve TOC v končnih vzorcih smo izračunali z uporabo izhodiščnih raztopin onesnaževal.



Slika 37: TOC analizator Teledyne Tekmar, model Torch (Teledyne Tekmar, ZDA)

5.4.3 Analiza CHNS

Količine naloženih ogljikovih depozitov na površini svežega in uporabljenega katalizatorja pri fotosintezi smo določili z elementarno analizo ob uporabi analizatorja CHNS Elemental Analyzer 2400 Series II (Perkin-Elmer, ZDA) (slika 38). Iz izmerjenih deležev ogljika na površino fotokatalizatorja se nato določi količina adsorbiranega onesnaževala med reakcijo fotosinteze.



Slika 38: Analizator CHNS Elemental Analyzer 2400 Series II (Perkin-Elmer, ZDA)

6 Rezultati in diskusija

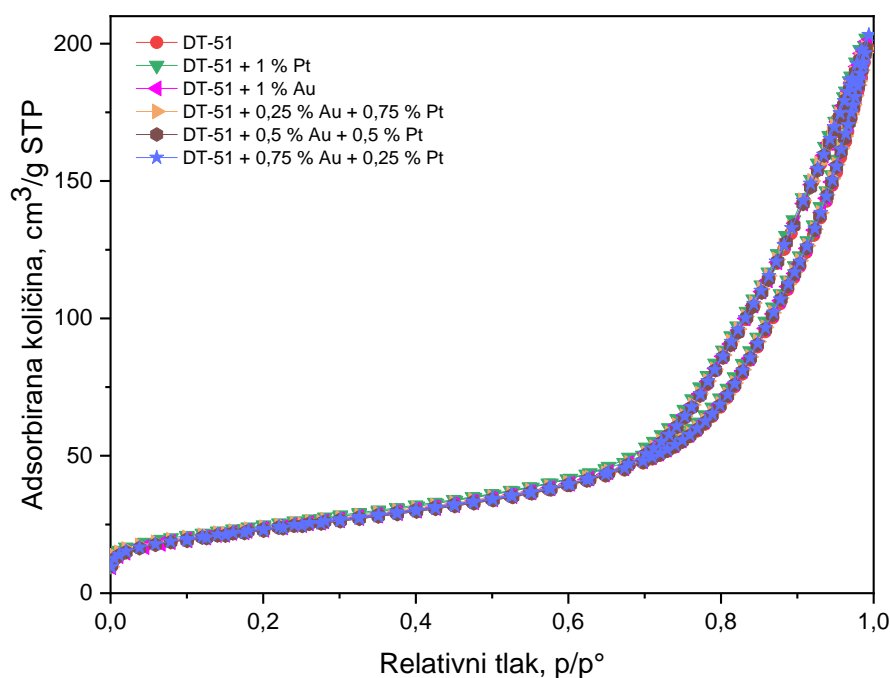
Sintetizirali smo fotokatalizatorje z dopiranjem Au, Pt in njunih zlitin na TiO₂, s čimer smo dosegli njihovo aktivnost v vidnem delu spektra sončnega sevanja. V prvem delu eksperimentov smo fotokatalizatorjem ovrednotili morfologijo in sposobnost tvorbe ROS. V drugem delu pa smo preverjali njihovo učinkovitost pri razgradnji organskih onesnaževal.

6.1 Karakterizacija fotokatalizatorjev

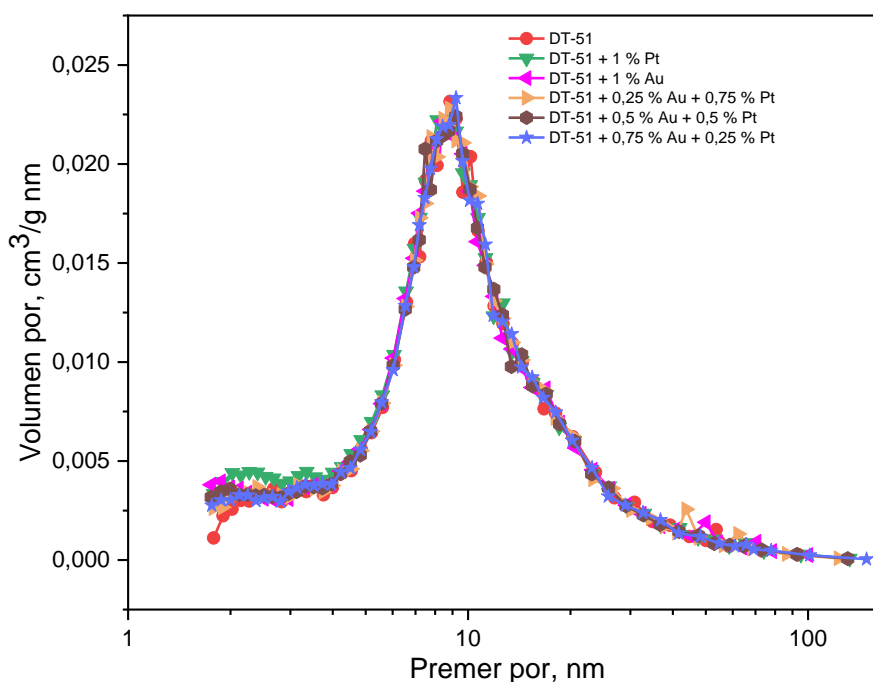
V nadaljevanju so podani rezultati metod, uporabljenih v magistrski nalogi, za karakterizacijo sintetiziranih fotokatalizatorjev.

6.1.1 Plinska adsorpcija/desorpcija N₂

Adsorpcijsko-desorpcijske N₂ izoterme TiO₂ z 1 % deležem Au in Pt ter različnimi deleži njunih zlitin so prikazani na sliki 39. Po klasifikaciji IUPAC vidimo, da gre v našem primeru za izotermo tipa IV s H3 histerezo zanko, kar je značilno za mezoporozni material z velikostjo por v območju med 2 in 50 nm. Linearni del adsorpcijske krivulje pri nizkih relativnih tlakih je posledica adsorpcije dušika v obliki monosloja na površino katalizatorjev. Z višanjem relativnega tlaka pride do večplastne adsorpcije in pri določeni vrednosti do kapilarne kondenzacije por, kar se izraža s strmim povečanjem adsorbirane količine in nastankom histerezne zanke. Ker se zanka približuje $p/p^{\circ} = 1$, lahko sklepamo na prisotnost makropor ($d > 50$ nm) v fotokatalizatorjih. V našem primeru dopiranje kovin (Au in Pt) in njunih zlitin ni znatno vplivalo na pozicijo in površino histerezne zanke, kar lahko pripišemo enakemu volumnu por in primerljivim premerom por med vsemi izmerjenimi vzorci. Iz izoterme je razvidna tudi podobnost med količinami adsorbiranega plina pri vseh vzorcih.



Slika 39: Adsorpcijsko-desorpcijske N₂ izoterme vzorcev čistega TiO₂ in TiO₂ z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin



Slika 40: Porazdelitev velikosti por za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

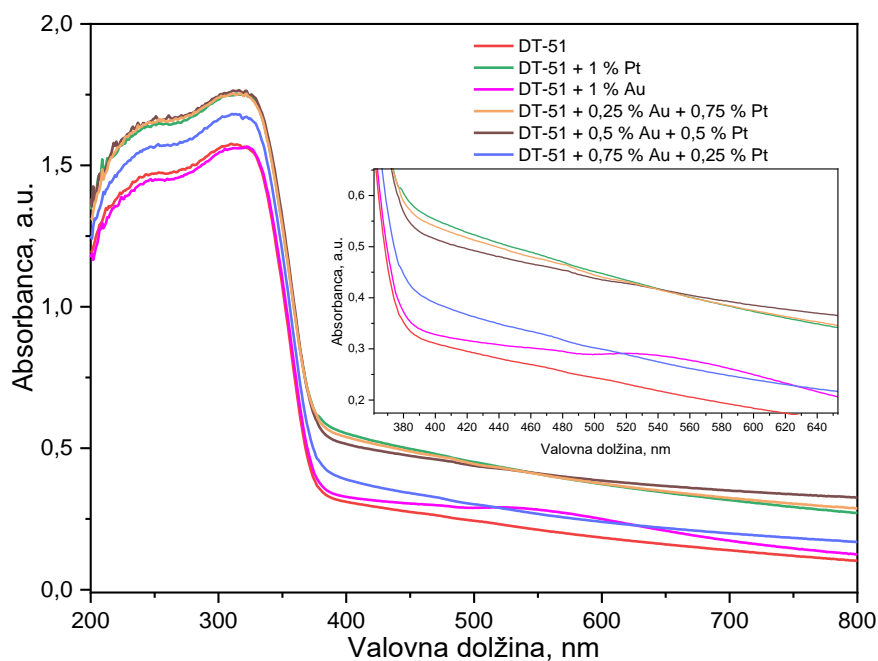
Slika 40 prikazuje porazdelitev velikosti por za DT-51 in DT-51 z različnimi dopanti. Tudi tukaj opazimo, da dopiranje kovin na TiO_2 nima bistvenega vpliva na porazdelitev velikosti por, saj imajo vsi preučevani vzorci izrazito število por v območju 9–10 nm. V tabeli 5 so predstavljeni rezultati fizikalnih lastnosti (specifična površina, celoten volumen por in povprečni premer por), ki smo jih pridobili iz izoterm. Iz tabele 5 razberemo, da z nanosom dopantov na TiO_2 dosežemo nekoliko povečanje v specifični površini, pri čemer se je najbolj izkazal nanos 1 % Pt. Celoten volumen por se z dopiranjem kovin na TiO_2 ne spreminja, povprečni premer por pa se minimalno zmanjšuje z najmanjšim zabeleženim premerom pri nanosu prav tako 1 % Pt. Rezultati iz tabele 5 nakazujejo, da so bile kovine razpršene po površini TiO_2 in niso bile vgrajene v pore TiO_2 , saj so velikosti in volumni por v katalizatorjih s kovinami skoraj enaki vrednostim pri čistem TiO_2 .

Tabela 5: Specifična površina, celoten volumen por in povprečen premer por za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

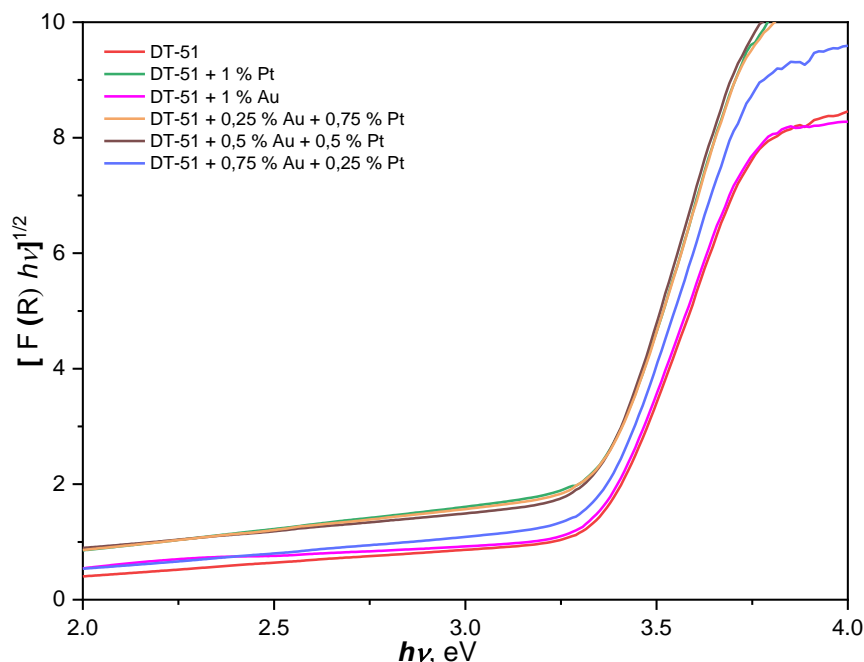
Katalizator	S_{BET}	V_{por}	d_{por}
	m^2/g	cm^3/g	nm
DT-51	82,7	0,3	14,5
DT-51 + 1 % Pt	88,5	0,3	13,8
DT-51 + 1 % Au	84,4	0,31	14,3
DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt	85,4	0,3	14,0
DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	83,6	0,3	14,4
DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	84,3	0,3	14,5

6.1.2 UV-VIS-DR spektroskopija

Z UV-VIS-DR spektroskopijo smo preučili optične lastnosti sintetiziranih fotokatalizatorjev, pri čemer smo jim določili območje svetlobne absorpcije in absorpcijske robove. Na sliki 41 vidimo, da vsi katalizatorji absorbirajo svetlobo v UV območju ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Vzorec z nanosom 1 % Au ima dodaten absorpcijski vrh pri $\lambda = 550 \text{ nm}$, pri vzorcih z dopirano Pt pa vidimo absorpcijske vrhove v območju valovne dolžine 400–600 nm. To opažanje lahko pripišemo plazmanskemu efektu zlata in platine ter lokalizirani površinski plazmsonski resonanci, ki omogoča katalizatorju absorpcijo svetlobe v vidnem delu spektra. Vrhovi Pt imajo v primerjavi z Au manjšo intenziteto in so na spektru manj opazni.



Slika 41: UV-VIS-DR spektri za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin



Slika 42: Ustrezna funkcija Kubelk-Munka za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin

S slike 42 smo določili energije prepovedanih pasov preučevanim fotokatalizatorjem in izračunali mejno valovno dolžino, pri kateri še pride do prehoda e^- iz valenčnega v prevodni pas. Numerični rezultati so predstavljeni v tabeli 6, iz katere je razvidno zmanjšanje energije prepovedanega pasu pri nanosu dopantov. Najnižja energija 3,27 eV in najvišja mejna valovna dolžina 379 nm sta bili izmerjeni pri katalizatorjih z nanosom zlitin 0,5 % Au + 0,5 % Pt ter 0,75 % Au + 0,25 % Pt. Ker so bile spremembe v mejni valovni dolžini in energiji prepovedanega pasu pri dopiranih katalizatorjih majhne glede na čisti TiO_2 , lahko sklepamo, da sta Au in Pt nanešeni le na površino nosilcev TiO_2 .

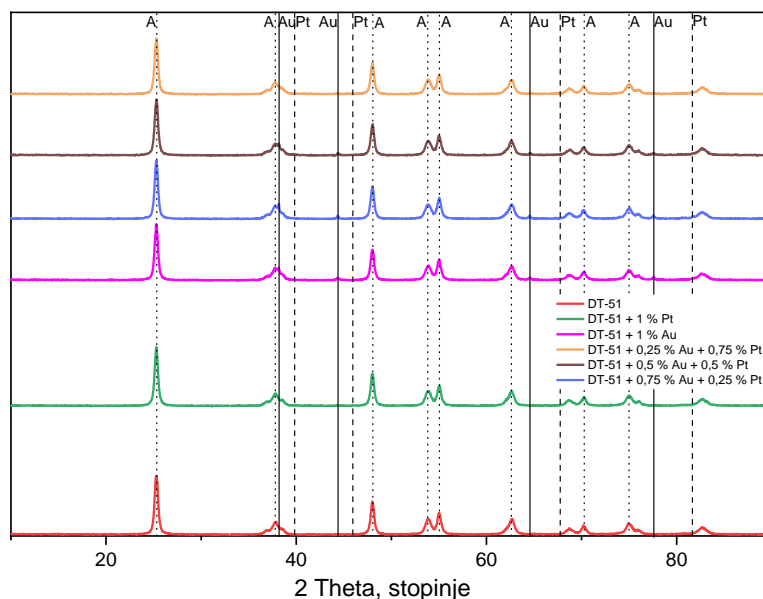
Tabela 6: Mejne valovne dolžine za prehod elektronov in energije prepovedanega pasu za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin

Katalizator	Mejna valovna dolžina (nm)	Energija prepovedanega pasu (eV)
DT-51	373	3,32
DT-51 + 1 % Pt	378	3,28
DT-51 + 1 % Au	377	3,29
DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt	377	3,29
DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	379	3,27
DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	379	3,27

6.1.3 Meritve XRD

Slika 43 prikazuje pridobljene difraktograme rentgenske praškovne difrakcije, s pomočjo katerih lahko potrdimo anatazno obliko TiO_2 , saj so difrakcijski vrhovi za vse analizirane vzorce pri $2\theta = 25,4^\circ, 38,0^\circ, 48,2^\circ, 54,0^\circ, 55,2^\circ, 62,9^\circ, 70,5^\circ$ in $75,3^\circ$ označeni za (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) in (215) ravnine anatazne strukture TiO_2 in se skladajo s standardnim difraktogramom strukture anataze. V difraktogramih opazimo pri

nekaterih vzorcih karakteristične ojačitve pri $2\theta = 38,0^\circ$, $44,3^\circ$, $64,5^\circ$ in $77,5^\circ$ z določenimi (111), (200), (220) in (311) ravninami, ki so značilne za zlato, in lahko potrdimo vsebnost zlata na vzorcih. Značilni difrakcijski vrhovi za platino so pri $2\theta = 39,8^\circ$, $45,8^\circ$, $67,4^\circ$ in $81,5^\circ$ s pripadajočimi (111), (200), (220) in (311) ravninami. Na sliki 43 so pri $2\theta = 67,4^\circ$ in $81,5^\circ$ komaj opazni majhni vrhovi, medtem ko pri ostalih vrednostih nikakor ni mogoče zaznati odziva, kar lahko pripišemo visoki dispergiranosti platine v vzorcu in premajhni občutljivosti XRD na majhne koncentracije platine (0,25 ut. %, 0,5 ut. %, 0,75 ut. % in 1 ut. %).



Slika 43: Rentgenski praškovni difraktogrami za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

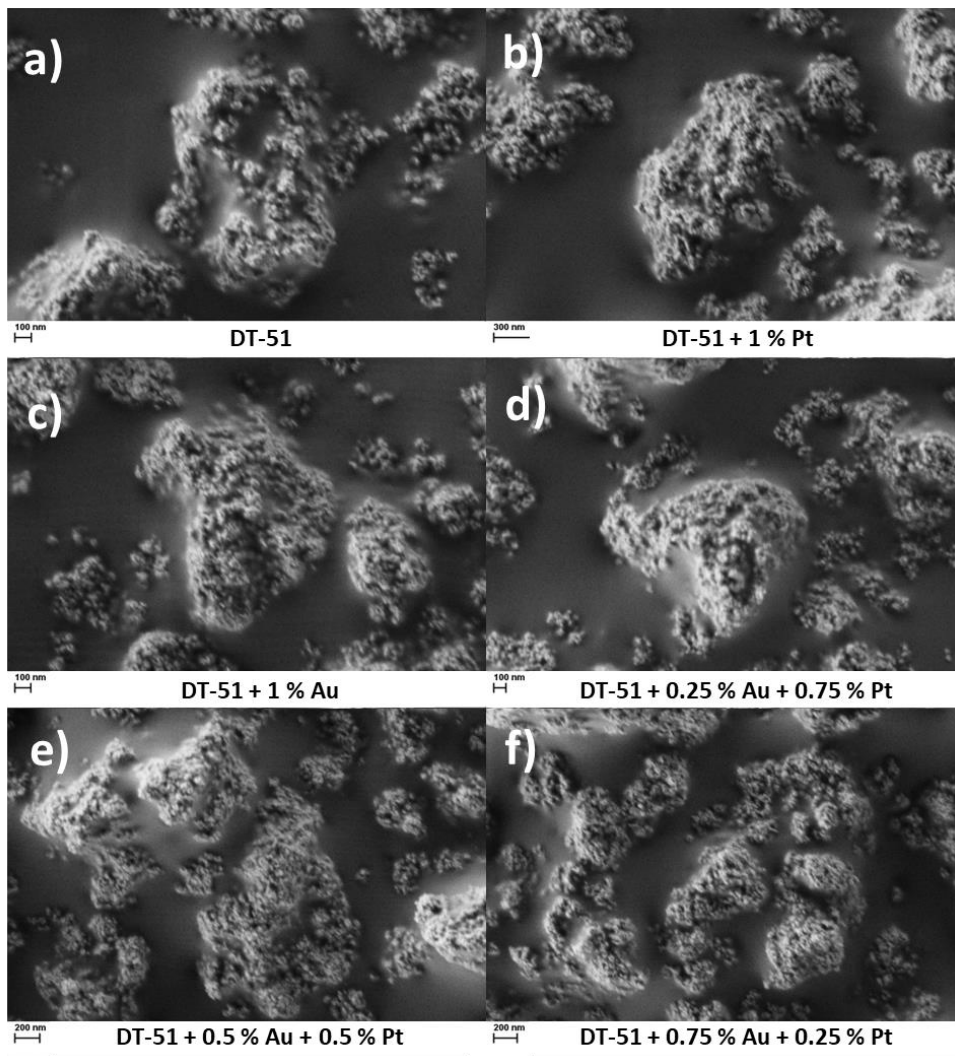
Dejanske velikosti kristalov anataza v fotokatalizatorjih pri indeksirani ravnini (101) difrakcijskega vrha $25,4^\circ$ smo dobili z uporabo Scherrerjeve formule. Rezultati so prikazani v tabeli 7, kjer vidimo, da se kristali anataza zmanjšajo pri nanosu zlitine 0,75 % Au + 0,25 % Pt in povečajo pri nanosu zlitine 0,5 % Au + 0,5 % Pt. Pri ostalih vzorcih pa nanos dopantov ni vplival na kristaliničnost anatazne faze in ostaja velikost kristalov enaka. Vendar je treba poudariti, da so spremembe velikosti kristalov anataza zelo majhne.

Tabela 7: Povprečna velikost kristalov anataza pri $2\theta = 25,4^\circ$ za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

Katalizator	Velikost kristalov anataza
	(nm)
DT-51	19
DT-51 + 1 % Pt	19
DT-51 + 1 % Au	19
DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt	19
DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	21
DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	17,4

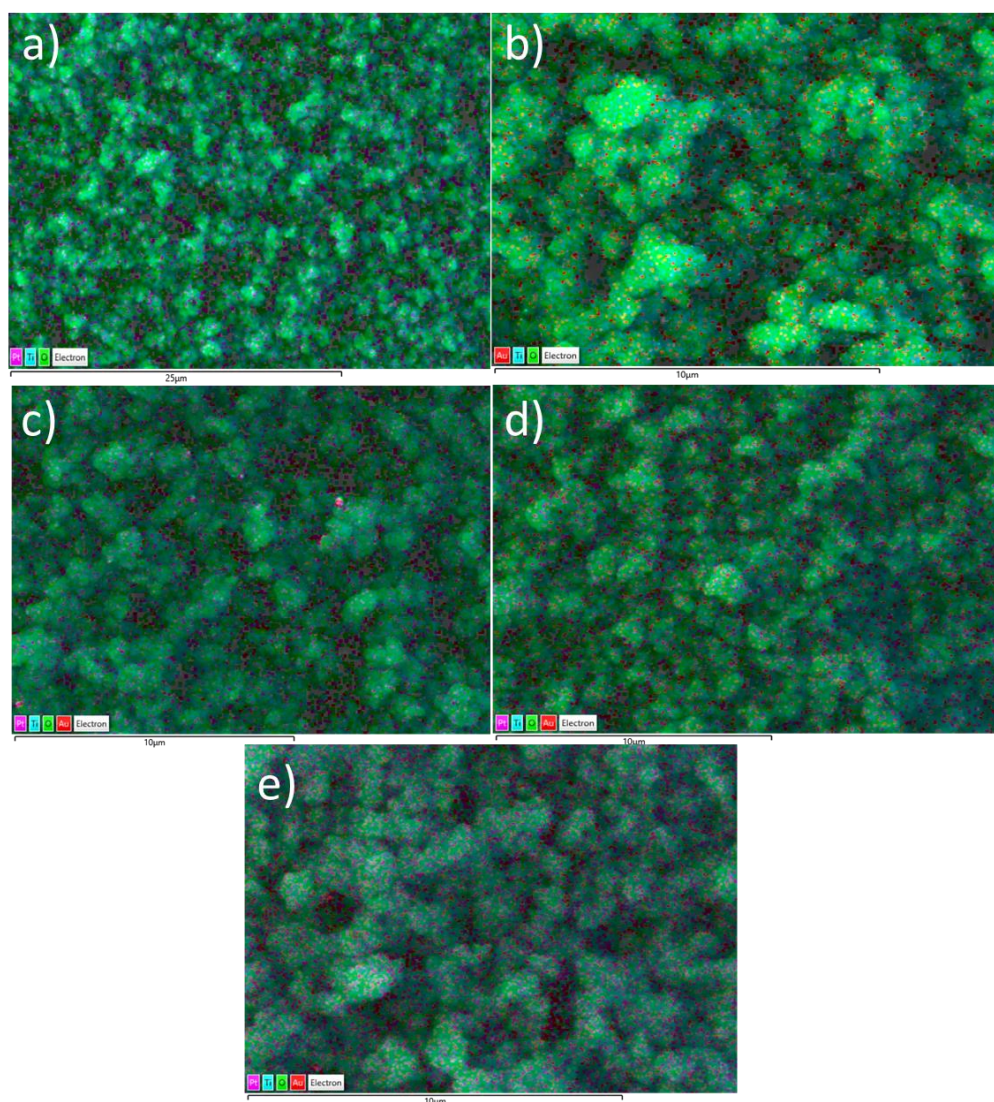
6.1.4 Meritve SEM

Podatke o morfologiji sintetiziranih katalizatorjev smo pridobili z vrstičnim elektronskim mikroskopom (slika 44).



Slika 44: SEM posnetki a) DT-51, b) DT-51 + 1 % Pt, c) DT-51 + 1 % Au, d) DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt, e) DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt in f) DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt

Na vseh SEM posnetkih (slika 44) je morfologija katalizatorja sestavljena iz nanodelcev v obliki sfer s premerom okoli 10 nm. Nanodelci so pri tem povezani v večje kompaktne strukture, na katerih lahko opazimo majhne granule, ki bi lahko predstavljale delce Au in Pt. Dejansko elementno sestavo opazovanih katalizatorjev smo določili z EDX. V tabeli 8 so predstavljeni deleži posameznih elementov, ki tvorijo katalizatorje. Vidimo, da se deleži nanešenega zlata in platine, ob upoštevanju napak meritev, povsem ujemajo s teoretičnimi deleži, s čimer smo potrdili uspešen nanos zelene količine Au in Pt na katalizatorje. To potrjuje tudi slika 45, na kateri so s SEM-EDX pridobljeni posnetki za a) DT-51 + 1 % Pt, b) DT-51 + 1 % Au, c) DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt, d) DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt in e) DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt. Pri posnetku a) se vidijo vijolične pikice, kar nakazuje na prisotnost delcev Pt, pri posnetku b) pa se vidijo rdeče pikice, ki predstavljajo delce Au. Na ostalih posnetkih gre za mešanice Au in Pt, zato vidimo prisotnost vijoličnih in rdečih pikic z različno kvantiteto glede na razmerja mešanic.



Slika 45: SEM-EDX posnetki vzorcev a) DT-51 + 1 % Pt, b) DT-51 + 1 % Au, c) DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt, d) DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt in e) DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt

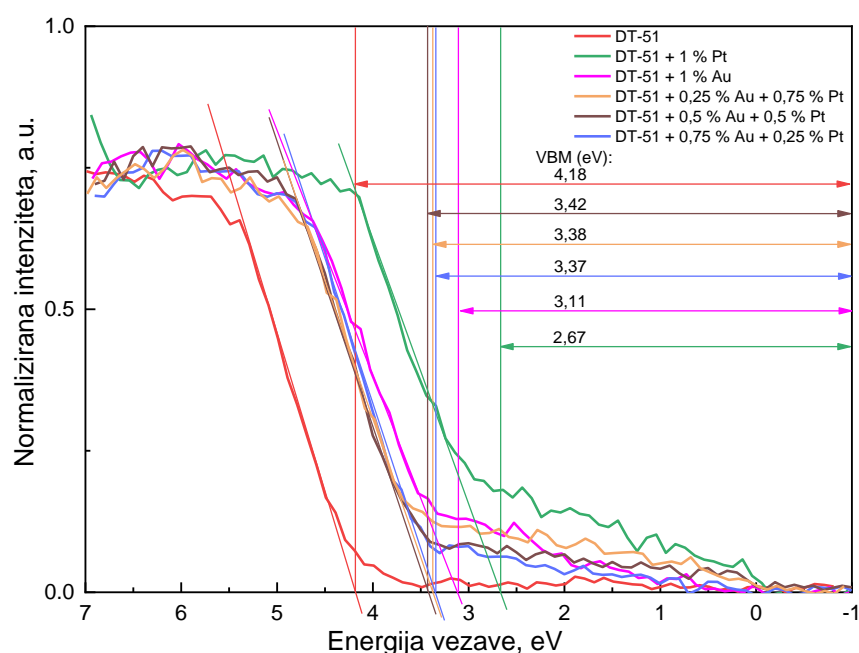
Tabela 8: EDX sestava za vzorce čistega TiO₂ in TiO₂ z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin

Katalizatorji	Ti	O	Au	Pt
	ut. %			
DT-51	44,9 ± 2,5	55,1 ± 2,2	/	/
DT-51 + 1 % Pt	40,9 ± 1,8	58,2 ± 2,3	/	0,9 ± 0,04
DT-51 + 1 % Au	47,7 ± 2,2	51,5 ± 2,7	0,9 ± 0,05	/
DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt	43,0 ± 1,9	56,0 ± 1,7	0,2 ± 0,05	0,8 ± 0,05
DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	44,1 ± 2,9	55,0 ± 3,0	0,4 ± 0,07	0,5 ± 0,01
DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	41,9 ± 1,5	57,3 ± 2,6	0,7 ± 0,05	0,2 ± 0,04

6.1.5 Meritve XPS

XPS analizo smo uporabili za določitev SBH v preiskovanih vzorcih, ki je enaka razliki med VBM čistega TiO₂ in VBM kompozita. Na sliki 46 so prikazani položaji VBM za preučevane

vzorci, ki so bili izmerjeni glede na E_F , v tabeli 9 pa so podane numerične vrednosti VBM in izračunane vrednosti SBH. Vidimo, da imata vzorca z nanosom 1 % Au in 1 % Pt višjo SB od zlitin, pri čemer je katalizator z zlitino 0,5 % Au + 0,5 % Pt tvoril najnižjo SB. Ker imajo z vidno svetlobo generirani »vroči e^- « v plazmotskih kovinah energijo 1-2 eV [42], lahko premagajo SB v vseh dopiranih katalizatorjih. Pri vzorcu z nanosom 1 % Pt in 1 % Au morajo »vroči e^- « premagati večjo SB kakor pri ostalih dopiranih vzorcih in za to potrebujejo več časa. Pri tem pride do aglomeriranja »vročih e^- « na SB, ki postanejo bolj dovzetni za rekombinacijo z nastalimi h^+ na delcih Pt in Au, in posledično se na nosilce TiO_2 prenese manj ustvarjenih »vročih e^- «, namenjenih za proizvodnjo ROS.



Slika 46: Določanje VBM vzorcem čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

Tabela 9: Vrednosti VBM in SBH za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

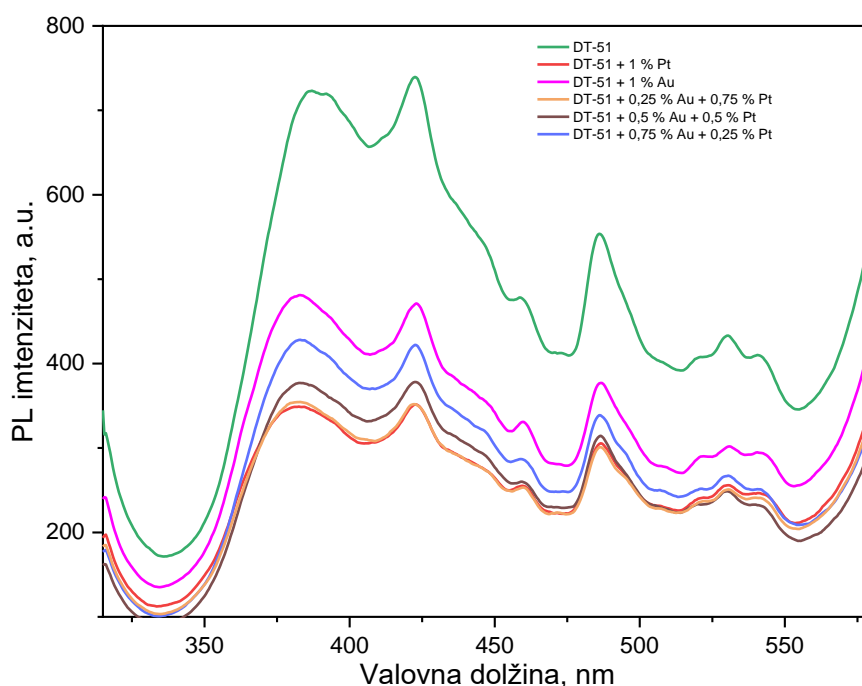
Katalizatorji	VBM	SBH
	eV	eV
DT-51	4,18	/
DT-51 + 1 % Pt	2,67	1,51
DT-51 + 1 % Au	3,11	1,07
DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt	3,38	0,80
DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	3,42	0,76
DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	3,37	0,81

6.1.6 PL trdnih vzorcev

Z meritvami fotoluminiscence trdnih vzorcev smo dobili spektre na sliki 47, ki prikazujejo hitrost rekombinacije nabojev (e^- in h^+). Vzbujeni e^- potujejo do CB, se tam zadržijo le kratek čas in nato vrnejo v VB, kjer se rekombinirajo s h^+ . Višja kot je hitrost rekombinacije nabojev,

tem višja je intenziteta fotoluminiscence. Pri vzorcu čistega TiO₂ opazimo najvišjo intenziteto, kar nakazuje na najhitrejšo rekombinacijo e^- in h^+ . Pri ostalih vzorcih z dopiranimi kovinami je intenziteta občutno manjša, iz česar lahko sklepamo, da prisotnost Au, Pt in njunih zlitin na površini TiO₂ vpliva na podaljšanje rekombinacijskih časov nabojev. Vzrok za manjšo hitrost rekombinacije bi tako lahko bila interakcija med prevodnim pasom TiO₂ in nanodelci Au ter Pt, pri čemer vzbujeni e^- v delcih Au in Pt preidejo v CB TiO₂. Možna vzroka za najnižjo hitrost rekombinacije pri vzorcih z nanosom 1 % Pt in 0,25 % Au + 0,75 % Pt pa sta lahko:

- večja specifična površina, saj so nosilci naboja bolj delokalizirani ali
- visoka SB, ki jo tvori Pt in prepreči uhajanje »vročih e^- « iz površine TiO₂ nazaj na delce Pt.

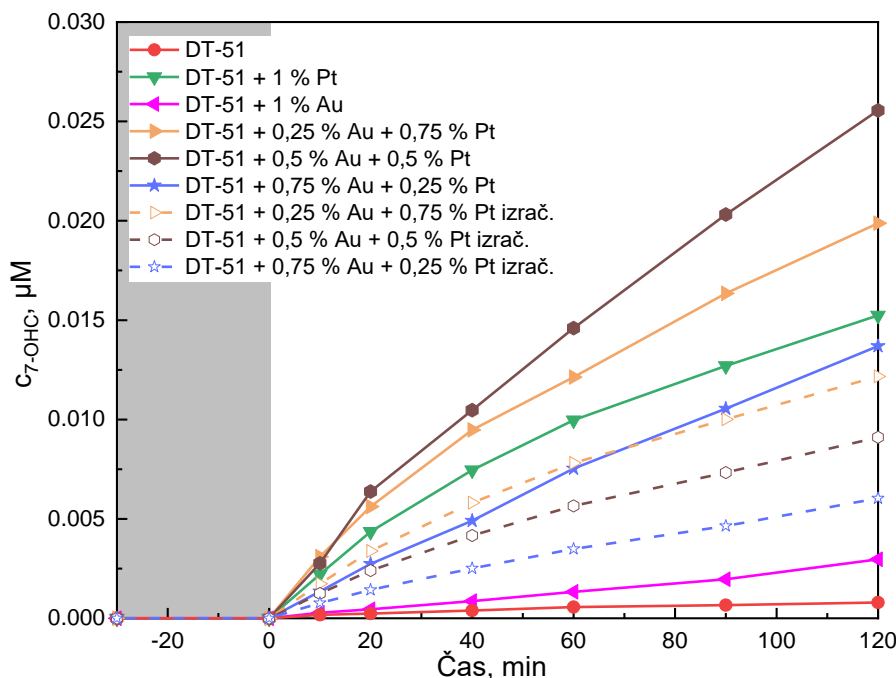


Slika 47: Spektri fotoluminiscence trdnih vzorcev čistega TiO₂ in TiO₂ z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin

6.1.7 Določanje tvorbe HO[•] s kumarinom

Tvorbo HO[•] pod vidno svetlobo smo za sintetizirane fotokatalizatorje določili s kumarinom. Pri fotokatalitski reakciji nastane 7-OHC, ki ga je mogoče meriti s fluorescenco in ima značilen vrh pri 450 nm. S pomočjo umeritvene krivulje smo izračunali koncentracije nastalega 7-OHC pri različnih časovnih intervalih za vsak preučevani katalizator in rezultate podali v grafu na sliki 48. Največjo aktivnost pri tvorbi HO[•] smo zabeležili pri vzorcih z nanosom zlitin 0,5 % Au + 0,5 % Pt in 0,25 % Au + 0,75 % Pt, čemur so z nekoliko manjšo aktivnostjo sledili vzorci z nanosom 1 % Pt in zlitine 0,75 % Au + 0,25 % Pt. Skoraj zanemarljiva aktivnost tvorbe HO[•] pa je bila zabeležena pri vzorcih z nanosom 1 % Au in čistega TiO₂ brez dopiranih kovin. Iz rezultatov lahko sklepamo, da ima zlitina Au in Pt, kjer prevladuje Pt, večji plazmsonski učinek od čiste kovine, pri čemer se vzbujeni e^- v Au in Pt injicirajo v CB TiO₂ ter omogočajo tvorbo HO[•] v vodnem mediju pod VIS svetlobo. Delni vzrok za večjo učinkovitost prvih treh najboljših katalizatorjev pri tvorjenju HO[•] lahko pripišemo tudi počasni rekombinaciji e^- in h^+ , ki imajo tako na voljo dlje časa za sodelovanje v reakcijah, pri katerih nastajajo HO[•]. S primerjavo izračunanih in izmerjenih vrednostih za

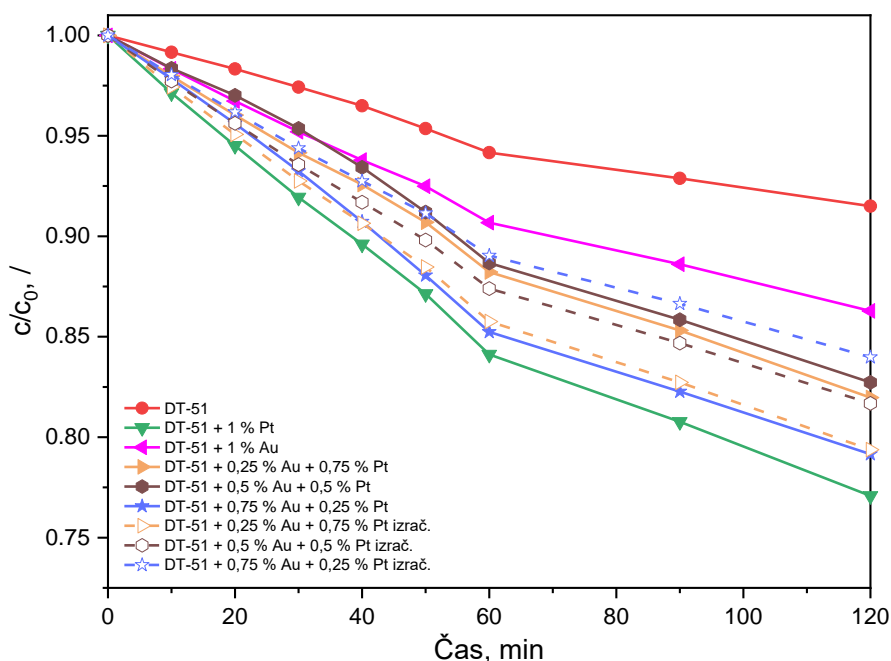
katalizatorje z nanešenimi zlitinami vidimo odstopanje, pri čemer imajo dejanske (izmerjene) vrednosti boljše rezultate, iz česar lahko domnevamo, da ima mešanje Au in Pt pozitiven efekt na tvorbo HO^\bullet .



Slika 48: Koncentracije 7-OHC v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

6.1.8 Določanje tvorbe $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- v CB TiO_2 z ABTS^{++}

Nastanek $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- v CB smo preverjali s spremljanjem koncentracije ABTS^{++} skozi reakcijo. Radikal ABTS^{++} se ob reakciji z $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- reducira v molekulo ABTS, kar privede do padca signala značilnega absorpcijskega maksimuma za ABTS^{++} pri $\lambda = 415 \text{ nm}$. To pomeni, manjša kot je relativna koncentracija ABTS^{++} , večja je količina tvorjenih $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- . Na sliki 49 vidimo, da sta vzorca z nanosom 1 % Pt in zlitine 0,75 % Au + 0,25 % Pt bolj nagnjena k tvorjenju $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- kakor vzorca z zlitinama 0,5 % Au + 0,5 % Pt in 0,25 % Au + 0,75 % Pt, kar je ravno nasprotno kot pri tvorbi HO^\bullet s kumarinom. Vzorca z nanosom 1 % Au in čistega TiO_2 izkazujeta majhen delež tvorbe $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- , saj so njune relativne koncentracije ABTS^{++} visoke. Vzorci z visoko količino $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- imajo tako nizko količino HO^\bullet in jih pri fotokatalitski reakciji tvorijo prek vmesnega produkta H_2O_2 . Po drugi strani pa vzorci z nizko količino $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- tvorijo visoko količino HO^\bullet direktno pri reakciji h^+ z vodo. Ker so izračunane vrednosti katalizatorjev z zlitinami v nasprotnem vrstnem redu od izmerjenih, lahko sklepamo, da smo z mešanicami Au in Pt dejansko dobili katalizatorje, ki sovpadajo s prejšnjo ugotovitvijo in imajo visok delež HO^\bullet ter nizek delež $\text{O}_2^{\bullet-}$ in e^- .



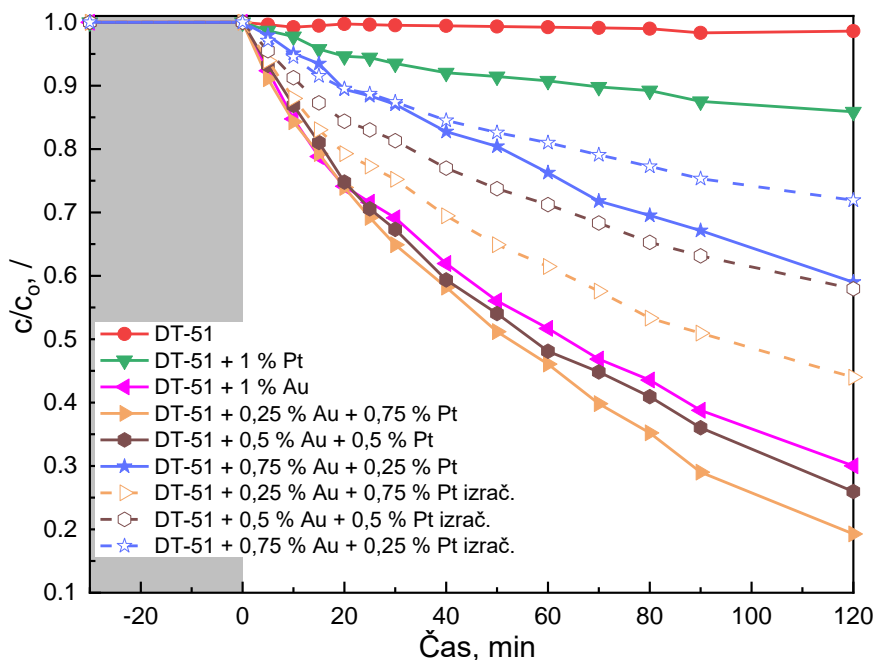
Slika 49: Relativna količina ABTS^{•+} v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin

6.2 Fotokatalitska razgradnja bisfenola A in farmacevtskih učinkovin pod vidno svetlobo

Relativne koncentracije bisfenola A in farmacevtskih učinkovin (APAP, ASA in CAF) v različnih časovnih intervalih smo določili s primerjavo površin pod vrhovi, izmerjenimi s HPLC. Pri vseh izmerjenih katalizatorjih vidimo, da se onesnaževala ne adsorbirajo na fotokatalizatorje, saj se koncentracija onesnaževal ne spremeni do časa $t = 0$ min, ko reakcija poteka v temi, pri izključeni VIS žarnici.

6.2.1 Razgradnja bisfenola A

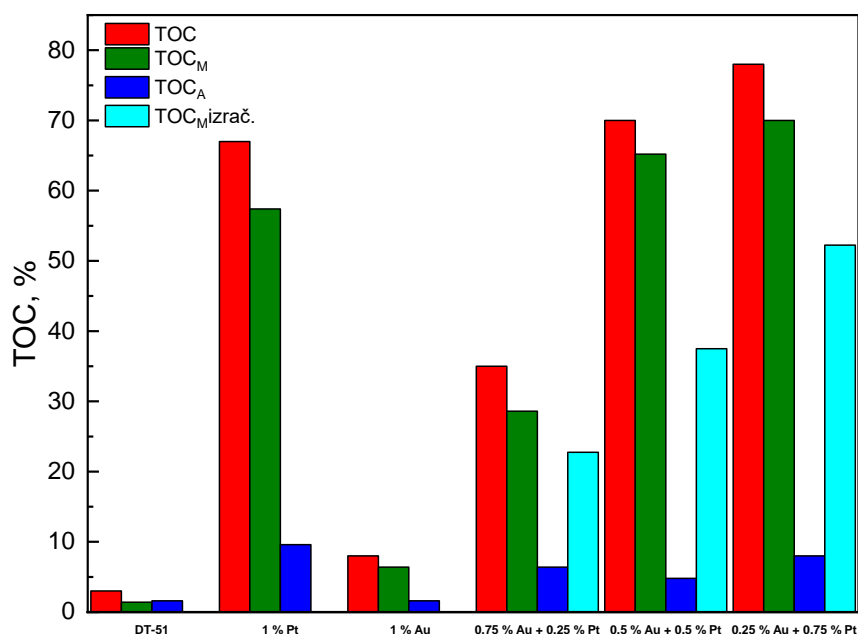
Na sliki 50 vidimo pogojenost fotokatalitske aktivnosti fotokatalizatorjev s prisotnostjo Au in Pt nanodelcev. Obe plazmsonski kovini omogočata prenos vzbujenih e^- z vidno svetlobo v CB TiO_2 , kjer reagirajo s kisikom iz vode in nastajajo $\text{O}_2^{\cdot-}$ ter HO^{\cdot} z visokim oksidacijskim potencialom, ki omogoča oksidacijo organskih onesnaževal. Opazimo, da so najboljšo razgradnjo (80–70 %) dosegli katalizatorji z nanosom 0,25 % Au + 0,75 % Pt, 0,5 % Au + 0,5 % Pt in 1 % Pt, pri katerih se je tvoril tudi največji delež HO^{\cdot} . Iz tega lahko sklepamo, da HO^{\cdot} predstavljajo glavne reaktivne kisikove zvrsti, ki določajo prednostno oksidacijsko pot razgradnje BPA in drugih organskih onesnaževal. Temu trendu je sledil katalizator z nanosom zlitine 0,75 % Au + 0,25 % Pt s 40 % razgradnjo BPA in na koncu katalizator z nanosom 1 % Au s 15 % razgradnjo BPA, medtem ko ima čisti TiO_2 zanemarljivi procent razgradnje BPA. Iz primerjave izračunanih in izmerjenih vrednosti katalizatorjev z zlitinami opazimo, da so dejanske vrednosti bistveno večje, kar pomeni, da smo s kombinacijami Au in Pt pozitivno vplivali na učinek katalizatorjev pri razgradnji BPA.



Slika 50: Relativna koncentracija BPA v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njunih zlitin

6.2.1.1 Analizi TOC in CHNS za BPA

S TOC smo izmerili, za koliko se zniža delež organskega ogljika v reakcijski zmesi, in določili, kolikšen delež BPA se je v celoti razgradil do CO_2 in vode ter kolikšen delež je ostal deloma razgrajen. Na sliki 51 vidimo izmerjeno znižanje TOC v odstotkih za vsak katalizator in je označeno z rdečimi stolpci (TOC), zeleni stolpci (TOC_M) predstavljajo odstotek znižanja TOC zaradi mineralizacije BPA (razgradnja do CO_2 in H_2O), temno modri stolpci (TOC_A) pa odstotek znižanja TOC zaradi adsorpcije BPA in njegovih razgradnih produktov na površino fotokatalizatorja. Svetlo modri stolpci pri zlitinah (TOC_M izrač.) predstavljajo teoretično pridobljene vrednosti, ki so v primerjavi z izmerjenimi manjše, in glede na to lahko potrdimo, da se z mešanjem Au in Pt izboljša učinkovitost katalizatorjev pri razgradnji BPA. Kot je bilo pričakovano, se je največ TOC znižalo pri katalizatorjih z nanosom zlitin 0,25 % Au + 0,75 % Pt in 0,5 % Au + 0,5 % Pt ter z nanosom 1 % Pt. Katalizatorja z nanosom 1 % Au in s čistim TiO_2 pa izkazujeta zelo majhno znižanje OC, kar se odraža v njuni slabi fotokatalitski aktivnosti. Pri vseh opazovanih katalizatorjih je večino odstranjenega TOC predstavljala mineralizacija BPA, kar pomeni, da smo z izbranimi katalizatorji dosegli večino razgradnje BPA do CO_2 in vode.



Slika 51: Grafični prikaz TOC meritev za vzorce čistega TiO₂ in TiO₂ z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

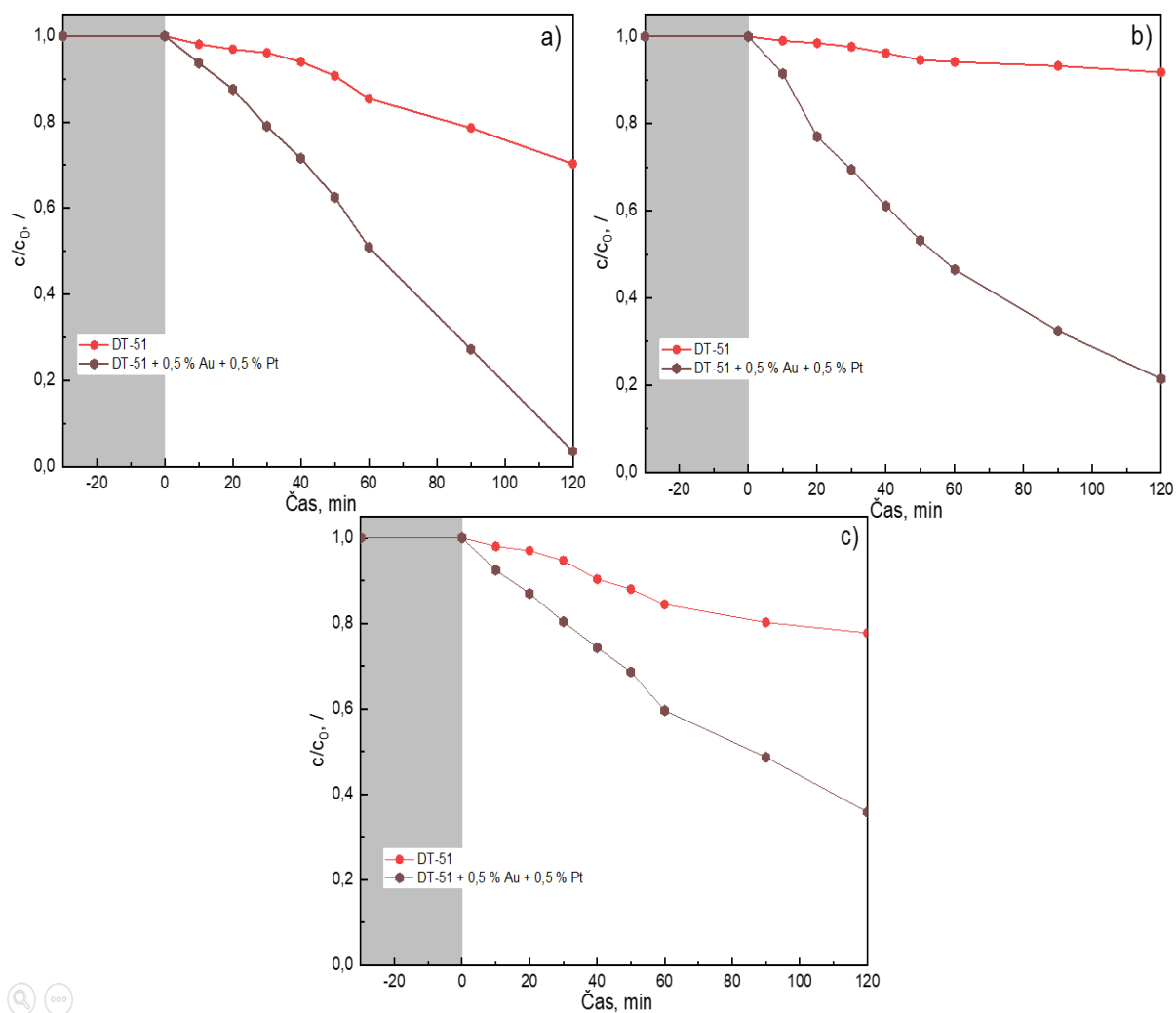
V tabeli 10 so poleg numeričnih rezultatov TOC predstavljeni še rezultati CHNS analize, pri čemer smo izmerili delež ogljika na fotokatalizatorjih pred in po fotokatalitski reakciji ter iz razlike določili, koliko depozitov z ogljikom se adsorbira na površino katalizatorja. Pri vseh fotokatalizatorjih je bila adsorpcija depozitov minimalna, pri čemer se jih je najmanj adsorbiralo na čisti TiO₂ in vzorec z nanosom 1 % Au ter največ na vzorec z nanosom 1 % Pt, kar se ujema z rezultati akumuliranega BPA in njegovih razgradnih produktov na površino katalizatorja. Opazimo tudi, da se TOC delež zelo približa odstotkom razgradnje BPA, ki smo jih dobili s HPLC, kar potrjuje večinsko razgradnjo BPA do popolne mineralizacije.

Tabela 10: Odstranjeni izmerjeni deleži OC (TOC), odstranjeni deleži TOC z mineralizacijo BPA (TOC_M) in odstranjeni deleži TOC zaradi adsorpcije BPA in njegovih razgradnih produktov na katalizator (TOC_A) ter delež ogljika na površini katalizatorja, pridobljen s CHNS analizo, za vzorce čistega TiO₂ in TiO₂ z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

Katalizatorji	TOC	TOC _M	TOC _A	CHNS (C _{svež-} C _{uporabljen})
	%			
DT-51	3	1,4	1,6	0,1
DT-51 + 1 % Pt	67	57,4	9,6	0,6
DT-51 + 1 % Au	8	6,4	1,6	0,1
DT-51 + 0,25 % Au + 0,75 % Pt	35	28,6	6,4	0,4
DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	70	65,2	4,8	0,3
DT-51 + 0,75 % Au + 0,25 % Pt	78	70,0	8,0	0,5

6.2.2 Razgradnja farmacevtskih učinkovin

Fotokatalizator z nanosom 0,5 % Au in 0,5 % Pt, ki ima največji delež tvorjenih HO^\bullet pri analizi s kumarinom in zadovoljivo učinkovitost pri razgradnji BPA, smo izbrali za preverjanje njegove aktivnosti še pri razgradnji farmacevtskih učinkovin. Kot kontrolni vzorec smo vzeli čisti TiO_2 , s katerim smo primerjali učinkovitost izbranega katalizatorja pri razgradnji a) aspirina, b) paracetamola in c) kofeina. S slike 52 vidimo, da je bil katalizator DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt pri vseh treh učinkovinah uspešen, pri čemer se je aspirin skoraj v celoti razgradil, sledil je kofein z 79 % razgradnjo, paracetamol pa je dosegel 62 % razgradnjo. Opazimo tudi, da je čisti TiO_2 v primerjavi z razgradnjo BPA dosegel višjo razgradnjo posameznih učinkovin.



Slika 52: Relativna koncentracija a) ASA, b) APAP in c) CAF v odvisnosti od reakcijskega časa za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

6.2.2.1 Analizi TOC in CHNS za ASA, APAP in CAF

V tabeli 11 so prikazani rezultati TOC in CHNS analize čistega TiO_2 in katalizatorja z nanosom zlitine 0,5 % Au + 0,5 % Pt. Tudi v tem primeru je bila adsorpcija ogljikovih depozitov minimalna, pri čemer se jih je najmanj adsorbiralo na čisti TiO_2 pri vseh treh učinkovinah in največ na izbrani katalizator z zlitino pri kofeinu. Rezultati se ujemajo z rezultati akumuliranih učinkovin in njihovih razgradnih produktov na površino katalizatorja (TOC_A). Pri vseh meritvah vidimo, da so vrednosti popolne mineralizacije (TOC_M) večje od

TOC vrednosti, kar nakazuje na večinsko razgradnjo farmacevtskih učinkovin do CO_2 in vode. To potrjuje tudi podobnost med vrednostmi TOC in odstotki razgradnje učinkovin, pridobljenih s HPLC.

Tabela 11: Odstranjeni izmerjeni deleži OC (TOC), odstranjeni deleži TOC z mineralizacijo farmacevtskih učinkovin (TOC_M) in odstranjeni deleži TOC zaradi adsorpcije farmacevtskih učinkovin in njihovih razgradnih produktov na katalizator (TOC_A) ter delež ogljika na površini katalizatorja, pridobljen s CHNS, za vzorce čistega TiO_2 in TiO_2 z dopiranimi deleži Au, Pt ter njihovih zlitin

Farmacevtska učinkovina	Katalizatorji	TOC	TOC_M	TOC_A	CHNS (C _{svež} - C _{uporabljen})
		%			
ASA	DT-51	20	18	2	0,1
	DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	83	77	6	0,3
APAP	DT-51	15	13	2	0,1
	DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	60	56	4	0,2
CAF	DT-51	8	6	2	0,1
	DT-51 + 0,5 % Au + 0,5 % Pt	75	67	8	0,4

7 Zaključek

V sklopu magistrske naloge smo po postopku mokre impregnacije sintetizirali fotokatalizatorje na osnovi TiO₂ nanodelcev z nanosom 1 ut. % Au, 1 ut. % Pt in njihovih zlitin (0,25 ut. % Au + 0,75 ut. % Pt, 0,5 ut. % Au + 0,5 ut. % Pt in 0,75 ut. % Au + 0,25 ut. % Pt). Posnetki SEM mikroskopa so pokazali, da postopek nanosa prekursorjev Au in Pt ni vplival na morfologijo TiO₂, s SEM-EDX analizo pa smo potrdili, da med nanosom prekursorjev ni prišlo do izgub, saj so izmerjene vrednosti Au in Pt ustrezale teoretičnim. Z rezultati XRD analize smo določili anatazno strukturo TiO₂ in dodatno potrdili robustnost TiO₂, saj ni prišlo do signifikantne razlike velikosti kristalov anataza v dopiranih katalizatorjih. Robustnost nosilcev TiO₂ in njegove ohranjene morfološke lastnosti pri impregnaciji kovin smo dokazali tudi z metodo N₂ adsorpcije/desorpcije, pri čemer smo ugotovili, da so nanodelci Au in Pt razpršeni po površini TiO₂, saj ni prišlo do blokiranja por TiO₂. Na podlagi omenjenih ugotovitev smo lahko potrdili metodo vlažne impregnacije kot ustrezno tehniko za dopiranje Au in Pt na TiO₂ fotokatalizatorje.

Z meritvami PL trdnih vzorcev smo zabeležili počasnejše rekombinacijske čase nosilcev naboja pri fotokatalizatorjih s prisotnimi kovinami, ki lahko delujejo kot generatorji in kot ponori elektronov. Z XPS analizo smo izmerili VBM preiskovanim vzorcem in glede na vezavno energijo čistega TiO₂ izračunali SBH preučevanim vzorcem, pri čemer so zlitine izkazovale nižje vrednosti SBH kot same kovine. Posledično je bil prenos »vročih elektronov« pri katalizatorjih z zlitinami manj oviran in so lahko tvorili večje količine ROS. Rezultati UV-VIS-DR so pokazali, da Au in Pt, nanešena na površini TiO₂, izkazujeta plazmenske lastnosti, kar omogoča katalizatorju absorpcijo svetlobe v vidnem delu spektra. Fotokatalitsko tvorbo HO[•] pod vidno svetlobo smo preučili z uporabo kumarina, tvorbo O₂^{•-} in e⁻ pa smo določili z meritvami koncentracije ABTS^{•+}. Ker so katalizatorji z dopiranimi deleži Au, Pt in njihovih mešanic izkazovali nagnjenost k tvorbi teh ROS, smo dokazali njihovo fotokatalitsko aktivnost ob obsevanju z VIS svetlobo. Slednji izsledek smo podkrepili še z razgradnjo organskega onesnaževala BPA, saj so vsi dopirani katalizatorji v primerjavi s čistim TiO₂ dosegli višjo stopnjo razgradnje le-tega. Pri tem so bili uspešnejši katalizatorji z večjim številom HO[•] in manjšim O₂^{•-} ter e⁻, iz česar smo lahko predpostavili, da HO[•] določajo prednostno oksidacijsko pot razgradnje BPA. Nazadnje smo s TOC in CHNS analizo še preverili deleže popolne razgradnje BPA in deleže njegovih delno razgrajenih produktov. Z ujemanjem rezultatov, pridobljenih s HPLC in TOC, smo lahko potrdili, da je večinski del razgradnje predstavljal popolna mineralizacija BPA do CO₂ in vode, s čimer smo upravičili uporabo sintetiziranih katalizatorjev pri razgradnji BPA.

Največjo stopnjo katalitske aktivnosti so pokazali katalizatorji z nanosi 0,25 % Au + 0,75 % Pt, 0,5 % Au + 0,5 % Pt in 1 % Pt, ki so dosegli 80,7 %, 74,5 % oziroma 70,9 % razgradnjo BPA. Dopiranemu vzorcu z zlitino 0,25 % Au + 0,75 % Pt smo najvišjo katalitsko aktivnost pripisali veliki specifični površini, ki je vplivala na počasno rekombinacijo e⁻ in h⁺ in je skupaj z nizko SBH pripomogla k tvorjenju velike količine HO[•]. Katalizator z nanosom 1 % Pt je sicer tvoril največ O₂^{•-} in e⁻ ter imel najvišjo SB, ampak je kljub temu še vedno tvoril dovolj HO[•] za razmeroma učinkovito razgradnjo BPA, kar smo prisodili njegovi največji specifični površini in posledično najpočasnejši rekombinaciji nosilcev naboja. Čeprav je imel vzorec z zlitino 0,5 % Au + 0,5 % Pt najmanjšo specifično površino, je zaradi najmanjše SBH dosegel razmeroma počasno rekombinacijo e⁻ in h⁺ ter tako tvoril največje število HO[•]. Ker je slednji vzorec teoretično izkazoval velik potencial pri razgradnji BPA in je praktično tudi dosegel zadovoljive rezultate, smo ga uporabili še pri raziskovanju razgradnje pogostih farmacevtskih učinkovin, kot so aspirin, kofein in paracetamol. Izbrani katalizator je bil najučinkovitejši pri razgradnji aspirina, kjer je dosegel 97 % razgradnjo, sledil je kofein z 79 % razgradnjo,

62 % pa mu je uspelo razgraditi paracetamola. Ujemanje rezultatov TOC in HPLC je tudi v tem primeru potrdilo, da večinski del razgradnje sestavlja popolna mineralizacija aktivnih snovi do CO₂ in vode, s čimer smo potrdili uporabo sintetiziranih katalizatorjev prav tako pri razgradnji farmacevtskih učinkovin.

Iz izsledkov opravljenih analiz in reakcij smo:

- potrdili hipotezo, da bodo mono- in bikompoziti na osnovi TiO₂ aktivni v vidnem spektru svetlobe;
- Potrdili hipotezo, da bomo fotokatalizatorje Pt + TiO₂, Au + TiO₂ in Pt + Au + TiO₂ uspešno uporabili za fotorazgradnjo organskih onesnaževal (BPA, paracetamol, aspirin in kofein) v procesu heterogene fotokatalize;
- potrdili hipotezo, da bomo z nanosom Pt, Au ter kombinacije Pt in Au na površino TiO₂ uspešno prestavili rekombinacijo nosilcev nabojev in povečali aktivnost katalizatorjev.

Glede na vsa opažanja smo prišli do zaključka, da ima Pt boljše plazmonske lastnosti od Au in z zlitino teh dveh kovin, kjer je delež Pt enak ali večji od Au, dobimo perspektiven nanos za katalizatorje na osnovi TiO₂. Poleg tega imajo katalizatorji veliko prednost iz ekonomskega vidika, saj absorbira svetlobo v UV in VIS spektru in se za njegovo aktivacijo lahko uporabi kar sončna svetloba. Ker oksidativna razgradnja organskih onesnažil (BPA, ASA, APAP in CAF) poteče v večjem delu do popolne mineralizacije, v reakcijski zmesi ostane zelo malo vmesnih produktov in s tem katalizatorji ne predstavljajo velike obremenitve za okolje in človeka.

Dokazali smo, da je heterogena fotokatalitska oksidacija z uporabo dopiranih katalizatorjev na osnovi TiO₂ z žlahtnimi kovinami učinkovita metoda za odstranjevanje endokrinih motilcev, kot je BPA, in zaskrbljujočih novih onesnaževal, kamor spadajo ASA, APAP in CAF. Prednost uporabe žlahtnih kovin na površini TiO₂ je absorpcija svetlobe poleg UV tudi v vidnem delu spektra in je za aktivacijo katalizatorjev dovolj že sončna energija, ki zmanjša stroške in porabo energije v primerjavi z uporabo UV žarnic. Čeprav so obstoječe tehnike priprave in nanosa žlahtnih kovin na nosilce TiO₂ že močno uspešne, bi bilo v prihodnje smiselno še podrobneje raziskati druge metode priprave katalizatorjev in različne potencialne dopante ter nosilce. Raziskave bodo zato na področju naprednih oksidacijskih procesov imele pomemben vpliv za razvoj učinkovitega načina čiščenja onesnažil v odpadnih vodah, nevarnih za okolje in ljudi, s čimer se bo zagotovila zadostna količina čiste vode prihodnjim generacijam.

8 Literatura

- [1] Lin, L.; Yang, H., and Xu, X.: Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review, *Frontiers in Environmental Science*, **10** (2022).
- [2] Kumar, R.; Qureshi, M.; Vishwakarma, D. K.; Al-Ansari, N.; Kuriqi, A.; Elbeltagi, A. and Saraswat, A.: A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **6** (2022), p. 100219.
- [3] Gadupudi, C. K.; Rice, L.; Xiao, L., and Kantamaneni, K.: Endocrine Disrupting Compounds Removal Methods from Wastewater in the United Kingdom: A Review, *Sci*, **3** (2021), no. 1, p. 11.
- [4] Lee, S.-Y. and Park, S.-J.: TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19** (2013), no. 6, pp. 1761–1769.
- [5] Sescu, A. M.; Favier, L.; Lutic, D.; Soto-Donoso, N.; Ciobanu, G. and Harja, M.: TiO₂ Doped with Noble Metals as an Efficient Solution for the Photodegradation of Hazardous Organic Water Pollutants at Ambient Conditions, *Water*, **13** (2021), no. 1, p. 19.
- [6] Gao, X.; Kang, S.; Xiong, R., and Chen, M.: Environment-Friendly Removal Methods for Endocrine Disrupting Chemicals, *Sustainability*, **12** (2020), no. 18, p. 7615.
- [7] Tan, Y. N.; Wong, C. L., and Mohamed, A. R.: An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped- TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants, *ISRN Materials Science*, **2011** (2011), pp. 1–18.
- [8] Freyria, F. S.; Sannino, F., and Bonelli, B.: Common wastewater contaminants versus emerging ones, *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 2020, pp. 19–46.
- [9] Shankar, K., and Mehendale, H. M.: Acetaminophen, *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014, pp. 26–29.
- [10] Acetaminophen, <https://go.drugbank.com/drugs/DB00316>, accessed 5 May 2023.
- [11] Miles, S., and Furman, B.: Aspirin, *Reference Module in Biomedical Sciences*, Elsevier, 2018, p. B978012801238397750X.
- [12] Aspirin, <https://go.drugbank.com/drugs/DB00945>, accessed 5 May 2023.
- [13] Themes, U.F.O.: The Pharmacology of Caffeine, *Basicmedical Key*, <https://basicmedicalkey.com/the-pharmacology-of-caffeine/>, accessed 4 May 2023.
- [14] Caffeine, <https://go.drugbank.com/drugs/DB00201>, accessed 5 May 2023.
- [15] Vieira, W. T.; de Farias, M. B.; Spaolonzi, M. P.; da Silva, M.G.C. and Adeodato Vieira, M. G.: Endocrine-disrupting compounds: Occurrence, detection methods, effects and promising treatment pathways—A critical review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9** (2021), no. 1, p. 104558.
- [16] Ribeiro, E.; Ladeira, C., and Viegas, S.: EDCs Mixtures: A Stealthy Hazard for Human Health?, *Toxics*, **5** (2017), no. 1, p. 5.
- [17] La Merrill, M. A.; Vandenberg, L. N.; Smith, M. T.; Goodson, W.; Browne, P.; Patisaul, H. B.; Guyton, K. Z.; Kortenkamp, A.; Cogliano, V. J.; Woodruff, T. J.; Rieswijk, L.; Sone, H.; Korach, K. S.; Gore, A. C.; Zeise, L. and Zoeller, R. T.: Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification, *Nature Reviews Endocrinology*, **16** (2020), no. 1, pp. 45–57.

- [18] Cimmino, I.; Fiory, F.; Perruolo, G.; Miele, C.; Beguinot, F.; Formisano, P., and Oriente, F.: Potential Mechanisms of Bisphenol A (BPA) Contributing to Human Disease, *International Journal of Molecular Sciences*, **21** (2020), no. 16, p. 5761.
- [19] Murata, M., and Kang, J.-H.: Bisphenol A (BPA) and cell signaling pathways, *Biotechnology Advances*, **36** (2018), no. 1, pp. 311–327.
- [20] Sadeghpour, P.; Jalilnejad, E., and Ghasemzadeh, K.: Chapter 1 - Achievements in ultraviolet irradiation and in advanced oxidation technologies for wastewater and water treatment, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, Elsevier, 2020, pp. 1–39.
- [21] Tijani, J. O.; Fatoba, O. O.; Madzivire, G., and Petrik, L. F.: A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water, *Water, Air, & Soil Pollution*, **225** (2014), no. 9, p. 2102.
- [22] Loures, C.; Alcântara, M.; Izario Filho, H.; Teixeira, A. C.; Silva, F.; Paiva, T. and Lamas Samanamud, G.: Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications, 2035-1755, **5** (2013).
- [23] Mandade, P.: Chapter 5 - Introduction, basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis, *Handbook of Nanomaterials for Wastewater Treatment*, Elsevier, 2021, pp. 137–154.
- [24] Al-Nuaim, M. A.; Alwasiti, A. A. and Shnain, Z. Y.: The photocatalytic process in the treatment of polluted water, *Chemical Papers*, **77** (2023), no. 2, pp. 677–701.
- [25] Barzagan, A. ed.: *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2022.
- [26] Anucha, C. B.; Altin, I.; Bacaksiz, E. and Stathopoulos, V. N.: Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies, *Chemical Engineering Journal Advances*, **10** (2022), p. 100262.
- [27] Garcia, I., and Berenice, A.: Effective photocatalytic waste water treatment system using metal oxides semiconductors : A review, <http://www.theseus.fi/handle/10024/506400>, accessed 21 May 2023.
- [28] Bazargan, A.: *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*, Wastewater Treatment, (no date).
- [29] Mironyuk, I. F.; Soltys, L.; Tatarchuk, T., and Tsinurchyn, V. I.: Ways to Improve the Efficiency of TiO₂-based Photocatalysts (Review), *Physics and Chemistry of Solid State*, **21** (2020).
- [30] Al-Nuaim, M. A.; Alwasiti, A. A., and Shnain, Z. Y.: The photocatalytic process in the treatment of polluted water, *Chemical Papers*, **77** (2023), no. 2, pp. 677–701.
- [31] Armaković, S. J.; Savanović, M. M., and Armaković, S.: Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview, *Catalysts*, **13** (2023), no. 1, p. 26.
- [32] Peiris, S.; de Silva, H. B.; Ranasinghe, K. N.; Bandara, S. V., and Perera, I. R.: Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **68** (2021), no. 5, pp. 738–769.
- [33] Etacheri, V.; Di Valentin, C.; Schneider, J.; Bahnemann, D., and Pillai, S. C.: Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **25** (2015), pp. 1–29.

- [34] Žerjav, G.; Žižek, K.; Zavašnik, J., and Pintar, A.: Brookite vs. rutile vs. anatase: What`s behind their various photocatalytic activities?, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10** (2022), no. 3, p. 107722.
- [35] Ibrahim, N. S.; Leaw, W. L.; Mohamad, D.; Alias, S. H., and Nur, H.: A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **45** (2020), no. 53, pp. 28553–28565.
- [36] Jiang, D.; Otitoju, T.A.; Ouyang, Y.; Shoparwe, N.F.; Wang, S.; Zhang, A. and Li, S.: A Review on Metal Ions Modified TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants, *Catalysts*, **11** (2021), no. 9, p. 1039.
- [37] Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z., and Yang, X.: Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Advanced Materials*, **31** (2019), no. 50, p. 1901997.
- [38] Li, R.; Li, T., and Zhou, Q.: Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review, *Catalysts*, **10** (2020), p. 804.
- [39] Žerjav, G.; Zavašnik, J.; Kovač, J., and Pintar, A.: The influence of Schottky barrier height onto visible-light triggered photocatalytic activity of TiO₂ + Au composites, *Applied Surface Science*, **543** (2021), p. 148799.
- [40] K., A., and B.m., J.A.: TiO₂-Pt composite photocatalyst for photodegradation and chemical reduction of recalcitrant organic pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6** (2018), no. 5, pp. 5720–5731.
- [41] Žerjav, G.; Roškarič, M.; Zavašnik, J.; Kovač, J., and Pintar, A.: Effect of Au loading on Schottky barrier height in TiO₂ + Au plasmonic photocatalysts, *Applied Surface Science*, **579** (2022), p. 152196.
- [42] Žerjav, G.; Say, Z.; Zavašnik, J.; Finšgar, M.; Langhammer, C., and Pintar, A.: Photo, thermal and photothermal activity of TiO₂ supported Pt catalysts for plasmon-driven environmental applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11** (2023), no. 3, p. 110209.
- [43] Yurdakal, S.; Garlisi, C.; Özcan, L.; Bellardita, M., and Palmisano, G.: Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations, *Heterogeneous Photocatalysis*, Elsevier, 2019, pp. 87–152.
- [44] Bardestani, R.; Patience, G. S., and Kaliaguine, S.: Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **97** (2019), no. 11, pp. 2781–2791.
- [45] Joudeh, N.: Escherichia coli-mediated palladium nanoparticle synthesis 2022.
- [46] López, R., and Gómez, R.: Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **61** (2012), no. 1, pp. 1–7.
- [47] Abdullahi, S.; Güner, S.; Koseoglu, Y.; Musa, I.; Adamu, B. and Abdulhamid, M.: Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory, *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, **35** (2016), pp. 241–246.
- [48] Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. Gabriela and Aboul-Enein, H. Y.: X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **45** (2015), no. 4, pp. 289–299.

- [49] Falsafi, S. R.; Rostamabadi, H., and Jafari, S. M.: Chapter Nine - X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients, Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients, Academic Press, 2020, pp. 271–293.
- [50] Sorcar, S.: SYNTHESIS AND STUDY OF CATION DOPED TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES 2014.
- [51] Mahalingam, V.: SYNTHESIS, GROWTH AND CHARACTERIZATION OF PIPERAZINIUM p-AMINO BENZOATE AND PIPERAZINIUM p-CHLOROBENZOATE NONLINEAR OPTICAL SINGLE CRYSTALS 2018.
- [52] Žerjav, G.; Albreht, A.; Vovk, I., and Pintar, A.: Revisiting terephthalic acid and coumarin as probes for photoluminescent determination of hydroxyl radical formation rate in heterogeneous photocatalysis, Applied Catalysis A: General, **598** (2020), p. 117566.
- [53] Czili, H., and Horváth, A.: Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles, Applied Catalysis B: Environmental, **81** (2008), nos. 3–4, pp. 295–302.
- [54] Kralj, M.: Heterogena fotokatalizirana oksidacija organskih onesnaževal v vodni raztopini ob uporabi vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na osnovi grafitnega ogljikovega nitrida 2022.
- [55] Dolhar, D.: Sinteza in uporaba plazmonskih katalizatorjev na osnovi Au+TiO(sub)2 za fotokatalitsko oksidacijo organskih onesnažil ob uporabi vidne svetlobe 2020.
- [56] Inkson, B. J.: 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Woodhead Publishing, 2016, pp. 17–43.
- [57] Stevie, F. A., and Donley, C. L.: Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, Journal of Vacuum Science & Technology A, **38** (2020), no. 6, p. 063204.
- [58] Aziz, M., and Ismail, A. F.: Chapter 5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Membrane Characterization, Elsevier, 2017, pp. 81–93.
- [59] Akash, M. S. H., and Rehman, K.: High Performance Liquid Chromatography, Essentials of Pharmaceutical Analysis, Springer Nature, Singapore, 2020, pp. 175–184.
- [60] Schieppati, D.; Patience, N. A.; Campisi, S., and Patience, G. S.: Experimental methods in chemical engineering: High performance liquid chromatography—HPLC, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **99** (2021), no. 8, pp. 1663–1682.
- [61] Donko, T.: Heterogeni fotokatalizatorji na osnovi mešanih oksidov za oksidativno razgradnjo organskih onesnažil v odpadnih vodah 2017.
- [62] Erhatic, K.: Plazmonski Au/TiO₂ fotokatalizatorji za oksidativno razgradnjo bisfenola A v vodni raztopini 2020.
- [63] Bisutti, I.; Hilke, I., and Raessler, M.: Determination of total organic carbon – an overview of current methods, TrAC Trends in Analytical Chemistry, **23** (2004), no. 10, pp. 716–726.
- [64] Trent, T.: What is Total Organic Carbon (TOC)?, <https://blog.teledynetekmar.com/what-is-total-organic-carbon-toc>, accessed 16 June 2023.
- [65] Price, J.: CHNS Elemental Analysers, TB v, (2008).



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

(ime članice UM)

IZJAVA O AVTORSTVU ZAKLJUČNEGA DELA

Ime in priimek študenta/-ke: Ana Perpar

Študijski program: KEMIJSKO INŽENIRSTVO

Naslov zaključnega dela: Fotokatalitska oksidacija onesnažil v odpadnih vodah z uporabo vidne svetlobe in fotokatalizatorjev na osnovi TiO_2

Mentor/-ica: Sebastijan Kovačič

Somentor/-ica: Gregor Žerjav

Podpisani/-a študent/-ka Ana Perpar

- izjavljam, da je zaključno delo rezultat mojega samostojnega dela, ki sem ga izdelal/-a ob pomoči mentorja/-ice oz. somentorja/-ice;
- izjavljam, da sem pridobil/-a vsa potrebna soglasja za uporabo podatkov in avtorskih del v zaključnem delu in jih v zaključnem delu jasno in ustrezno označil/-a;
- na Univerzo v Mariboru neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi zaključno delo javnosti na svetovnem spletu preko DKUM; sem seznanjen/-a, da bodo dela, deponirana/objavljena v DKUM, dostopna široki javnosti pod pogoji licence Creative Commons BY-NC-ND, kar vključuje tudi avtomatizirano indeksiranje preko spleta in obdelavo besedil za potrebe tekstovnega in podatkovnega rudarjenja in ekstrakcije znanja iz vsebin; uporabnikom se dovoli reproduciranje brez predelave avtorskega dela, distribuiranje, dajanje v najem in priobčitev javnosti samega izvirnega avtorskega dela, in sicer pod pogojem, da navedejo avtorja in da ne gre za komercialno uporabo;
- dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v zaključnem delu in tej izjavi, skupaj z objavo zaključnega dela.

Uveljavljam permisivnejšo obliko licence Creative Commons: _____
(navedite obliko)

Kraj in datum:

Maribor, 26.08.2023

Podpis študenta/-ke: