

# VPLIV DOPIRANJA S KOVINAMI NA FOTOKATALITSKO AKTIVNOST TANKIH PLASTI TITANOVEGA DIOKSIDA

Boštjan Žener, Romana Cerc Korošec

ZNANSTVENI ČLANEK

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Cilj tega dela je bila priprava fotokatalitsko aktivnih tankih plasti TiO<sub>2</sub>, dopiranih z različnimi kovinami. Vzorci so bili pripravljene po postopku sol-gel (anorganska pot) iz prekursorja titanovega tetraklorida (TiCl<sub>4</sub>). Med sintezo smo v raztopino sola dodali vire različnih kovin (Co, Cu, Fe, Ni, Ru, Pd, Pt in Ag), in sicer en množinski odstotek glede na množino TiO<sub>2</sub>. Pripravljene vzorce so bili nato okarakterizirani z metodama rentgenske praškove difrakcije (XRD) in termične analize (TG-DSC-MS). Fotokatalitska aktivnost pri osvetljevanju z ultravijolično (UV) svetlobo je bila določena z opazovanjem hitrosti razgradnje organskega barvila Plasmocorinth B z metodo spektrofotometrije UV-Vis. Rezultati so pokazali, da dodatek srebra in platine ugodno vpliva na aktivnost vzorcev.

**Ključne besede:** TiO<sub>2</sub>, fotokataliza, dopiranje s kovinami, XRD

## Effect of metal doping on the photocatalytic activity of titania thin films

### ABSTRACT

This work focusses on the preparation of photocatalytically active titania thin films, doped with different metals. To achieve this, samples were prepared by a particulate sol-gel synthesis (inorganic route) from titanium tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) as precursor. During the synthesis, different sources of metals were dissolved in the sols (Co, Cu, Fe, Ni, Ru, Pd, Pt and Ag). The prepared samples were then characterized with X-Ray powder diffraction (XRD) and thermal analysis (TG-DSC-MS). The photocatalytic activity of the samples under UV light irradiation was determined by observing the degradation rate of Plasmocorinth B, an organic dye, with UV-Vis spectrophotometry. Results have shown that we were able to increase the activity of the samples by adding Ag and Pt.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, photocatalysis, metal doping, XRD

## 1 UVOD

Titanov dioksid (TiO<sub>2</sub>) je najpomembnejša titanova spojina in ena najbolj uporabnih spojin v industriji. Široka uporabnost tega materiala je rezultat njegovih izjemnih lastnosti, kot so visoka kemijska stabilnost, inertnost, netoksičnost, cenovna ugodnost in visok lomni količnik. Zaradi slednjega (lomni količnik  $\mu$  znaša 2,70 za rutil in 2,55 za anatas) se kot bel pigment, ki je nadomestil strupene svinčeve okside [1,2], dodaja barvam, plastiki, papirju, kozmetičnim sredstvom, zobnim pastam, zdravilom in žvečilnim gumijem [3]. Zaradi polprevodniških lastnosti se uporablja tudi na področju fotokatalize (kot nosilec ali katalizator), fotovoltaike, elektrokemije ter kot UV-filter [4–7]. Nanodimenzioniran TiO<sub>2</sub> uporabljamo takrat, ko je za aplikacijo bistvenega pomena velika specifična površina materiala, to je predvsem pri fotokatalitskih procesih oziroma kadar TiO<sub>2</sub> uporabljamo

v funkciji protizarositvenih površin. Titanov dioksid se v naravi pojavlja v treh polimorfnih modifikacijah: anatasni, rutilni in brukitni, med katerimi je rutilna oblika najpogostejša in termodinamsko najbolj stabilna ter jo lahko s segrevanjem pridobimo iz anatasu in brukitu [8,9]. Najbolj fotokatalitsko aktivna je anatasna polimorfna modifikacija, kar lahko pripisemo večji gostoti skupin –OH na površini fotokatalizatorja.

S pojmom fotokataliza opisujemo proces pospeševanja hitrosti kemijske reakcije s pomočjo svetlobe preko osvetljevanja fotokatalizatorja, pri čemer ostane fotokatalizator nespremenjen [10]. Ko svetloba primerne valovne dolžine doseže fotokatalizator, pride v fotokatalizatorju do vzbuditve elektrona iz valenčnega v prevodni pas, pri čemer nastane prosti elektron (dober reducent) in vrzel (zelo močan oksidant). Ta dva fotogenerirana nosilca naboja lahko potujeta do površine fotokatalizatorja, kjer lahko vrzeli reagirajo z vodo in jo oksidirajo do hidroksidnega radikala OH<sup>•</sup>, elektroni pa lahko reducirajo kisik do superoksidnega radikala O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Poleg teh dveh zvrsti nastajajo še druge oblike aktivnega kisika (ang. *reactive oxygen species*). Aktivne oblike kisika reagirajo z organskimi snovmi, adsorbiranimi na površini fotokatalizatorja, ter jih razgradijo do enostavnih mineralnih snovi (CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O) [11]. Lahko se zgodi tudi nezaželen proces rekombinacije, kjer nastala nosilca naboja (prosti elektron in vrzel) reagirata in se izničita, presežna energija pa se sprosti v obliki emitirane svetlobe ali toplote. Fotokataliza se je izkazala za zelo obetavno metodo čiščenja odpadnih vod zaradi zmožnosti popolne mineralizacije (razgradnja do CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O) organskih onesnažil in nevarnih bakterij z uporabo svetlobe in trdnega fotokatalizatorja [12].

Dopiranje TiO<sub>2</sub> z ioni kovin prehoda ali lantanoidov se je izkazalo za učinkovito metodo povečanja fotokatalitske aktivnosti TiO<sub>2</sub> pri osvetljevanju z ultravijolično (UV) in vidno svetlobo. Kovinski ioni (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ...) se lahko kot dopanti vgrajujejo na mesta Ti<sup>4+</sup>. Rezultat tega je nastanek energijskega nivoja znotraj prepovedanega pasu, kar povzroči zožanje prepovedanega pasu in povečano absorpcijo svetlobe v vidnem delu spektra [13]. Kovinski centri lahko delujejo kot učinkovite pasti za proste elektrone, s čimer se preprečuje rekombinacija. Posledično pride do povečanja aktivnosti fotokataliza-

torjev, dopiranih s kovinami. Pri višjih dodatkih pa lahko kovinski centri delujejo kot rekombinacijski centri, zaradi česar se zmanjša njihova fotokatalitska aktivnost [14]. Kovine z ionskimi radiji, večjimi od radija ionov  $Ti^{4+}$  (npr. Zn, Ag, lantanoidi), v kristalni strukturi ne morejo zamenjati ionov  $Ti^{4+}$ . Pri dopiranju s srebrom se delci kovinskega srebra ( $Ag^0$ ) enakomerno porazdelijo po kristalni strukturi  $TiO_2$ . Delci srebra delujejo kot učinkovite pasti za proste elektrone [15]. Rezultati raziskav so pokazali, da modificiranje fotokatalizatorja s platino poveča prenos nosilcev naboja s površine fotokatalizatorja na adsorbirano onesnažilo. Posledično pride do povečanja aktivnosti pri osvetljevanju z UV in vidno svetlobo [16].

Poleg industrijskih postopkov pridobivanja  $TiO_2$  iz različnih rud se za sintezo polimorfov  $TiO_2$  uporabljajo še najrazličnejši laboratorijski sintezni pristopi (hidrotermalna sinteza, metoda z uporabo mikrovalov, sonokemijske metode, miniemulzijske tehnike ...). Sinteza sol-gel je zaradi relativno nizke cene, preproste izvedbe, nizkih temperatur priprave in možnosti nanosa na nosilce najrazličnejših oblik in velikosti ena najbolj uporabljanih sintetskih metod za pripravo imobiliziranih fotokatalizatorjev. V splošnem imamo pri sintezi sol-gel dve sintezni poti, ki se med seboj razlikujeta v uporabljenem prekursorju: anorgansko pot, pri kateri so prekursorji anorganske soli (kloridi, nitrati ...) in organsko pot, pri kateri se kot prekursorji uporabljajo kovinski alkoksidi. Med procesom sol-gel najprej poteče hidroliza prekursorja, ki se nato med reakcijo polikondenzacije med seboj povezujejo preko kisikovih in hidroksilnih mostičkov. Produkt po stopnji kondenzacije imenujemo sol, ki je definiran kot koloidna suspenzija trdnih delcev v disperzijskem sredstvu [17,18].

Namen tega dela je bil ugotoviti, kateri kovinski ion kot dopant, bodisi v anatasni kristalni modifikaciji ali kot ločena kovinska faza, ugodno vplivajo na fotokatalitsko aktivnost pripravljenih vzorcev. Preverjali smo dodatek Co, Cu, Fe, Ni, Ru, Pd, Pt in Ag.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Sinteza

Vzorci  $TiO_2$  smo sintetizirali po postopku sol-gel z uporabo titanovega tetraklorida ( $TiCl_4$ ) kot prekursorja (anorganska pot).

#### 2.1.1 Sinteza osnovnega sola

60 mL destilirane vode smo dodali 4,95 mL 12 M žveplove kisline ( $H_2SO_4$ ). V nakisano raztopino smo nato po kapljicah dodajali 3,68 mL  $TiCl_4$ . Pri raztapljanju zopet poteče hidroliza, opisana v enačbi (1). Po enodnevnem mešanju, po katerem je mlečno bela disperzija postala bistra, smo raztopino prefiltrirali

skozi filter papir ter za povečanje poroznosti dodali še 0,3 mas. % hidroksipropil celuloze (HPC). Po enem dnevu mešanja na magnetnem mešalu se je ves HPC raztopil. Dobljeni vzorec smo označili z oznako S3.



Vzorcu S3 smo v nadaljnji sintezi dodali amonijev nitrat, ki deluje kot vir dopiranega dušika in zmanjšuje širino prepovedanega pasu [18]. Raztopine smo en dan mešali z magnetnim mešalom. Vzorcu S3 smo nato dodali 0,5 at. %  $NH_4NO_3$ . Maso dodanega  $NH_4NO_3$  smo izračunali po enačbi (2):

$$m(NH_4NO_3) = x(NH_4NO_3) \cdot n(TiO_2) \cdot M(NH_4NO_3) \quad (2)$$

V tej enačbi  $m(NH_4NO_3)$  označuje maso dodanega  $NH_4NO_3$ ,  $x(NH_4NO_3)$  množinski delež  $NH_4NO_3$  v vzorcu,  $n$  množino  $TiO_2$  in  $M(NH_4NO_3)$  molsko maso  $NH_4NO_3$ . Dobljeni vzorec smo označili z S3\_N0,5.

#### 2.1.2 Dodatek virov kovin

Vzorcu S3\_N0,5 smo nato direktno v sol dodali 1 at. % (glede na množino  $TiO_2$ ) virov kovinskih dopantov. Pri dveh vzorcih (0,01 M Pt in 0,015 M Ag) smo vire kovin dodali z nanosom raztopin  $AgNO_3$  oz.  $H_2PtCl_6$  s tehniko potapljanja podlage na trojne plasti  $TiO_2$ . V tabeli 1 so podane oznake vzorcev, kovinski dopanti in viri dopantov za posamezne vzorce.

Tabela 1: Oznake vzorcev, kovinski dopanti in viri dopantov

Oznaka vzorca	Kovinski dopant	Vir dopanta
S3_N0,5	/	/
1 % Co	Co	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$
1 % Cu	Cu	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
1 % Fe	Fe	$FeCl_3$
1 % Ni	Ni	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1 % Ru	Ru	$RuCl_3 \cdot xH_2O$
1 % Pd	Pd	$H_2PdCl_4$
1 % Pt	Pt	$H_2PtCl_6$
0,01 M Pt	Pt	$H_2PtCl_6$
0,015 M Ag	Ag	$AgNO_3$

### 2.2 Nanos tankih plasti

Tanke plasti  $TiO_2$  smo nanесли na osem objektnih stekelc (za posamezen vzorec) s tehniko potapljanja podlage (angl. *dip-coating*). Na vsako stekelce smo nanесли tri plasti fotokatalizatorja. Po nanosu prve in druge plasti smo stekelca sušili za 15 minut pri temperaturi 300 °C. Titanov dioksid, nanesen na objektna stekelca, je amorfen, zato je treba plasti termično obdelati v komorni peči, s čimer dosežemo nastanek kristaliničnega  $TiO_2$ , ki je fotokatalitsko aktiven. Vzorce so bili termično obdelani pri 600 °C. V primeru vzorcev **0,01 M Pt** in **0,015 M Ag** so bile plasti dodatno termično obdelane po nanosu raztopin  $AgNO_3$  oz.  $H_2PtCl_6$  pri temperaturi 500 °C.

## 2.3 Karakterizacija

Izvedli smo meritve XRD na tankih plasteh TiO<sub>2</sub>. Tanke plasti, primerne za difrakcijske meritve, smo pripravili s trojnim nanosom sola na silicijeve rezine. Vmesne plasti so bile termično obdelane pri 300 °C, pri čemer je čas obdelave znašal 15 minut. Po tretjem nanosu so bile tanke plasti termično obdelane pri 600 °C, čas termične obdelave je bil 30 minut. Vse vzorce smo posneli na instrumentu PANalytical X'Pert PRO MPD z bakrovo anodo kot virom rentgenske svetlobe. Tanke plasti smo posneli v območju uklonskih kotov 2θ med 24° in 32° s korakom 0,034° in integracijskim časom 500 sekund. Povprečen premer kristalitov smo izračunali po Scherrerjevi enačbi (3):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

$L$  predstavlja izračunan premer kristalitov,  $K$  je Scherrerjeva konstanta (vrednost 0,9),  $\lambda$  predstavlja valovno dolžino rentgenske svetlobe,  $\beta$  širino uklona na polovični višini (v radianih) in  $\theta$  vpadni kot rentgenskih žarkov.

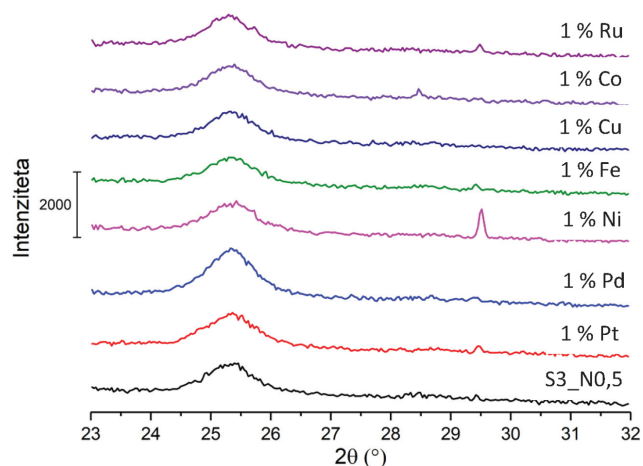
Meritve TG-DSC-MS smo izvedli na instrumentu Mettler Toledo TGA/DSC1, sklopljenim z masnim spektrometrom Pfeiffer Vacuum ThermoStar. Ker je termična analiza tankih plasti zelo zahtevna tehnika, smo opazovali termični razpad kserogelov, ki so nastali s sušenjem solov v petrijevkah. Uporabili smo platinaste lončke prostornine 150 μL, v katere smo zatehtali med 3 mg in 5 mg kserogela. Termični razpad vzorcev smo posneli v temperaturnem območju od 25 °C do 800 °C. Hitrost segrevanja pri vseh vzorcih je znašala 10 °C/min.

Fotokatalitsko aktivnost tankih plasti smo določili z opazovanjem razgradnje organskega barvila Plasmocorinth B. Stopnjo razgradnje smo določili z merjenjem absorpcijskih spektrov UV-Vis. Razgradnjo smo izvajali v celici s tankimi plastmi, v katero smo nalili 70 mL raztopine organskega barvila Plasmocorinth B z masno koncentracijo 12 mg/L. Celico s tankimi plastmi in raztopino smo nato namestili v fotoreaktor in pričeli osvetljevati z ultravijolično svetlobo (6 žarnic UV Black Light Blue). Meritve absorpcijskih spektrov smo izvedli na spektrofotometru Agilent Cary 60 UV-Vis v območju od 400 do 800 nm.

## 3 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 3.1 Rentgenska praškovna difrakcija

Na **sliki 1** so predstavljeni difraktogrami vzorcev tankih plasti, v **tabeli 2** pa so navedeni povprečni premeri kristalitov, izračunanih s Scherrerjevo formulo. Pri vseh vzorcih je prisoten vrh pri  $2\theta \approx 25,3^\circ$ ,



Slika 1: Difraktogrami vzorcev

ki pripada anatasni polimorfni modifikaciji TiO<sub>2</sub>. Pri nekaterih vzorcih lahko opazimo še vrhove pri  $\approx 28,5^\circ$  in  $29,5^\circ$ , ki pripadajo SiO<sub>2</sub>. Ta je bil prisoten na silicijevem nosilcu, ki smo ga uporabljali za meritve XRD.

Iz rezultatov, predstavljenih v **tabeli 2**, je razvidno, da dodatki različnih virov kovin nimajo velikega vpliva na velikost kristalitov. Pri vseh vzorcih se vrednosti povprečnih premerov kristalitov gibljejo med 8 nm in 9 nm.

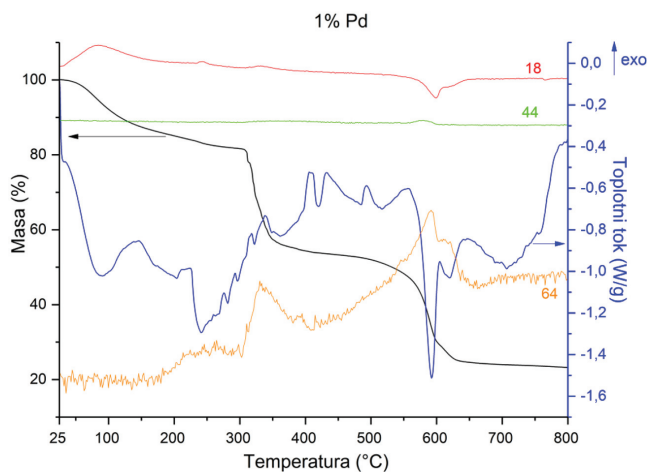
Tabela 2: XRD-analiza vzorcev

Oznaka vzorca	Povprečen premer kristalitov (nm)
S3_N0,5	8
1 % Co	8
1 % Cu	9
1 % Fe	8
1 % Ni	9
1 % Ru	9
1 % Pd	9
1 % Pt	8

### 3.2 Termična analiza

Na **sliki 2** je predstavljen termični razpad kserogela vzorca z 1 % dodanega paladija (vzorec 1 % Pd). Termični razpad poteče v treh zaporednih korakih. V prvi (od 25 °C do 220 °C) in drugi stopnji (od 300 °C do 450 °C) pride do sproščanja molekul vode ( $m/z = 18$ ). Žveplov oksidi (SO<sub>2</sub>,  $m/z = 64$ ) se sproščajo v drugi in tretji stopnji (od 500 °C do 620 °C) termičnega razpada. Eksotermni vrhovi, ki pripadajo kristalizaciji TiO<sub>2</sub>, se prekrivajo z endotermnimi vrhovi, ki so posledica izhajanja žveplovih oksidov. V tretji stopnji pride do sproščanja CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), ki je posledica zgorevanja organskega polimera HPC. Termični razpad je končan pri temperaturi 620 °C. V primeru tankih plasti se zaradi manjše količine vzorca na nosilcu termični razpad pomakne proti nižjim temperaturam. Na podlagi teh rezultatov smo za optimalno





Slika 2: TG-DCS-MS analiza vzorca 1 % Pd

temperaturo termične obdelave tankih plasti izbrali 600 °C. Termični razpadi ostalih vzorcev so podobni termičnemu razpadu vzorca 1 % Pd, zato niso posebej predstavljeni.

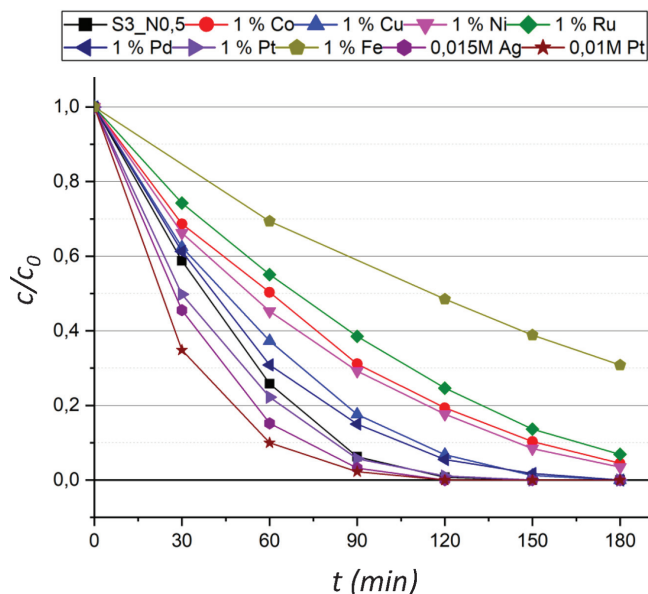
### 3.3 Določevanje fotokatalitske aktivnosti

Na **sliki 3** so predstavljene meritve fotokatalitske razgradnje barvila Plasmocorinth B pri osvetljevanju z UV-svetlobo. V **tabeli 3** so podane konstante hitrosti razgradnje, dobljene s prileganjem modelne enačbe reakcije mešanega ničtega in prvega reda. Modelna enačba (4) se glasi:

$$c = -\frac{k_0}{k_1}(1 - e^{-k_1 t}) + c_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

V tej enačbi  $c$  opisuje koncentracijo organskega barvila,  $c_0$  začetno koncentracijo organskega barvila,  $t$  čas osvetljevanja,  $k_0$  konstanto reakcijske hitrosti ničtega reda in  $k_1$  konstanto reakcijske hitrosti 1. reda. Pri tem je  $k_1$  hitrostna konstanta procesa razgradnje organskega barvila.

Iz rezultatov, predstavljenih v **tabeli 3**, je razvidno, da modifikaciji s platino (vzorca 1 % Pt –  $k_1 = 0,0249 \text{ min}^{-1}$  in 0,01 M Pt –  $k_1 = 0,0329 \text{ min}^{-1}$ ) in srebrom (vzorec 0,015 M Ag –  $k_1 = 0,0288 \text{ min}^{-1}$ ) povečata fotokatalitsko aktivnost tankih plasti pri osvetljevanju z UV-svetlobo v primerjavi z vzorcem brez dodanih virov kovin (S3\_N0,5 –  $k_1 = 0,0215 \text{ min}^{-1}$ ). To razlagamo z delovanjem platine in srebra kot učinkovitih pasti za proste elektrone, s čimer se preprečuje rekombinacija nosilcev naboja. Prav zaradi prisotnosti teh kovinskih centrov se poveča prenos nosilcev naboja s površine fotokatalizatorja na adsorbirano onesnažilo. Primerjava vzorcev, modificiranih s platino, je pokazala, da ima višjo aktivnost vzorec, kjer je platina dodana s tehniko potapljanja podlage. Iz tega lahko sklepamo, da platina večino dela opravi na



Slika 3: Fotokatalitska razgradnja organskega barvila Plasmocorinth B

površini fotokatalizatorja. Poleg tega z dodatkom vira platine s tehniko potapljanja podlage zmanjšamo porabo platine med sintezo. Po dodatku preostalih kovin pride do znižanja fotokatalitske aktivnosti. V tem primeru kovinski centri najverjetneje delujejo kot rekombinacijski centri, zaradi česar pride do znižanja aktivnosti.

Tabela 3: Hitrostne konstante razgradnje barvila Plasmocorinth B

Oznaka vzorca	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
S3_N0,5	0,0215
1 % Co	0,0099
1 % Cu	0,0157
1 % Fe	0,0049
1 % Ni	0,0116
1 % Ru	0,0073
1 % Pd	0,0179
1 % Pt	0,0249
0,01 M Pt	0,0329
0,015 M Ag	0,0288

## 4 SKLEP

V okviru tega dela smo po postopku sol-gel pripravili fotokatalitsko aktivne tanke plasti  $\text{TiO}_2$ , dopirane z različnimi kovinami (Co, Cu, Fe, Ni, Ru, Pd, Pt in Ag). Pripravljeni soli so bili naneseni na objektna stekelca s tehniko potapljanja podlage. Vzorcev so bili okarakterizirani z metodami rentgenske praškove difrakcije, termične analize, aktivnost pripravljenih tankih plasti pa je bila določena z merjenjem hitrosti razpada organskega barvila Plasmocorinth B.

S termično analizo smo opazovali termični razpad kserogelov. Rezultati so pokazali, da pride v začetnih stopnjah do sproščanja molekul vode, v nadaljnjih pa

do sproščanja žveplovih oksidov. Termični razpad vzorca je bil zaključen pri približno 620 °C. Na podlagi teh rezultatov smo za optimalno temperaturo termične obdelave izbrali 600 °C.

Z rentgensko praškovno analizo smo določili polimorfno modifikacijo TiO<sub>2</sub> v vzorcih in premer kristalov TiO<sub>2</sub>. Rezultati so pokazali, da je v vseh vzorcih prisotna samo anatasna polimorfna modifikacija. Dodatek različnih kovin ni občutno vplival na premer kristalov. Ta se je pri vseh vzorcih gibal med 8 nm in 9 nm.

Rezultati fotokatalitske aktivnosti vzorcev pri osvetljevanju z UV-svetlobo so pokazali, da je dodatek virov platine in srebra povišal fotokatalitsko aktivnost vzorcev. Iz tega smo sklepali, da ti kovinski centri delujejo kot učinkovite pasti za proste elektrone, s čimer se preprečuje rekombinacija nosilcev naboja ter pospešuje prenos nosilcev naboja s površine fotokatalizatorja na adsorbirano onesnažilo. Po dodatku preostalih kovin je prišlo do znižanja fotokatalitske aktivnosti, saj kovinski centri najverjetneje delujejo kot rekombinacijski centri.

## 5 LITERATURA

- [1] K. Fukushima, I. Yamada, *J. Appl. Phys.*, 65 (1989), 619–623, doi:10.1063/1.343093
- [2] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Pearson, Essex, 2012. doi:10.1016/0022-2860(73)85197-X
- [3] W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.*, 156 (1993), 56–65, doi:10.1006/jcis.1993.1080
- [4] M. Fitra, I. Daut, M. Irwanto, N. Gomesh, Y. M. Irwan, *Energy Procedia*, 36 (2013), 278–286, doi:10.1016/j.egypro.2013.07.032
- [5] M. Rozman, J. Cerar, M. Lukšič, M. Uršič, A. Mourtzikou, H. Spreizer, I. K. Škofic, E. Stathatos, *Electrochim. Acta*, 238 (2017), 278–287, doi:10.1016/j.electacta.2017.04.030
- [6] M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche, R. J. Behm, *Catal. Letters.*, 76 (2001), 143–150, doi:10.1023/A:1012365710979
- [7] S. Salaeh, D. Juretic Perisic, M. Biosic, H. Kusic, S. Babic, U. Lavrencic Stangar, D. D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, *Chem. Eng. J.*, 304 (2016), 289–302, doi:10.1016/j.cej.2016.06.083
- [8] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, *Catalysts*, 3 (2013), 36–73, doi:10.3390/catal3010036
- [9] R. Fagan, D. E. McCormack, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 42 (2015), 2–14, doi:10.1016/j.mssp.2015.07.052
- [10] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014), 2543–2554, doi:10.1021/jz501030x
- [11] D. Pucko Mencigar, M. Strlič, U. Lavrenčič Štangar, R. Cerc Korošec, *Acta Chim. Slov.*, 60 (2013), 908–912
- [12] Y. Zheng, K. Lv, Z. Wang, K. Deng, M. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 356 (2012), 137–143, doi:10.1016/j.molcata.2012.01.006
- [13] A. Zaleska, *Recent Patents Eng.*, 2 (2008), 157–164
- [14] M. S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, *Chemosphere*, 65 (2006), 1976–1982, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.07.002
- [15] E. Stathatos, T. Petrova, P. Lianos, *Langmuir*, 17 (2001), 5025–5030, doi:10.1021/la0103620
- [16] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio, M. I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 148 (2002), 223–231, doi:10.1016/S1010-6030(02)00048-5
- [17] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012
- [18] B. Žener, L. Matoh, G. Carraro, B. Miljević, R. Cerc Korošec, J. Beilstein, *Nanotechnol.*, 9 (2018), 1629–1640, doi:10.3762/bjnano.9.155