

# TEHNIKA XPS – MOČNO ORODJE ZA KARAKTERIZACIJO FOTOAKTIVNIH KATALIZATORJEV

Matevž Roškarič<sup>1,2</sup>, Gregor Žerjav<sup>2</sup>, Albin Pintar<sup>2</sup>

ZNANSTVENI ČLANEK

<sup>1</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

<sup>2</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana

## POVZETEK

V tem delu je predstavljena uporaba tehnike XPS pri študiju čiščenja onesnaženih voda s pomočjo naprednih oksidacijskih procesov (angl. *advanced oxidation processes*, AOP) kot je heterogena fotokataliza. Za uspešno fotokatalizo se izvaja razvoj novih katalizatorjev, ki bi bili aktivni ob osvetljevanju z vidno svetlobo in bi imeli boljše kvantne izkoristke. Posledično bi imeli tudi boljšo katalitsko aktivnost. Tehnika rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) je močno orodje za karakterizacijo novih sintetiziranih katalizatorjev, saj omogoča vpogled v mehanizem heterogene fotokatalize ter tako pripomore k boljšemu razumevanju delovanja katalizatorja. V tem delu so predstavljeni primeri uporabe tehnike XPS iz literature za analizo katalizatorjev s poudarkom na katalizatorju tipa  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  in kompozita  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ .

**Ključne besede:** rentgenska fotoelektronska spektroskopija, fotokataliza,  $\text{TiO}_2$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , plazmوني efekt, žlahtne kovine

## XPS technique – a powerful tool for characterization of photoactive catalysts

### ABSTRACT

This work presents the application of XPS technique to study the cleaning of wastewater with the help of advanced oxidation processes (AOPs), which also include heterogeneous photocatalysis. For an efficient photocatalysis new catalysts are being developed, which would be visible light active and have a better quantum yield. This would increase the catalytic activity. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique is a powerful tool for the characterization of the newly synthesized catalysts and helps to get an insight into the reaction mechanism. This helps to form a better understanding of the catalysts and enables its optimization. This work presents the practical use of the XPS technique for the characterization of catalysts, with an emphasis on the catalyst type  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ .

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, photocatalysis,  $\text{TiO}_2$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ , plasmonic effect, noble metals

## 1 UVOD

Industrializacija in urbanizacija se iz leta v leto večata, kar ima za posledico povečane količine odpadnega materiala, ki je lahko v obliki trdnih, plinastih ali tekočih odpadkov. Posledično se večja tudi poraba vode za industrijske procese [1]. V primeru voda predstavljajo predvsem problem onesnažila, ki niso biološko razgradljiva [2]. Ta onesnažila, kot je npr. bisfenol A, lahko v veliko primerih delujejo tudi kot endokrini motilci [3]. Endokrini motilci ne motijo le hormonskih sistemov živali v naravi, ampak preko prehranske verige tudi ljudi. Za odstranitev teh snovi iz onesnaženih voda je primerna uporaba naprednih oksidacijskih procesov (angl. *advanced oxidation processes*, AOPs). Prednost AOP je, da lahko odstranijo

tudi nizke koncentracije škodljivih molekul [2]. Tako lahko s pomočjo AOP v idealnem primeru pretvorimo organske molekule do ogljikovega dioksida ( $\text{CO}_2$ ) in vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ), kar imenujemo popolna mineralizacija [2]. Lahko pa se zgodi le delna mineralizacija, pri čemer problem predstavljajo novonastale spojine, ki so velikokrat bolj toksične kot prvotna onesnažila.

Za doseganje popolne mineralizacije se je kot dobra izbira izkazal proces heterogene fotokatalize. Kot katalizator se pogosto uporabljajo polprevodniki, kot je npr. titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), ki pa je katalitsko aktiven le, kadar ga obsvetljujemo z ultravijolično (UV) svetlobo. Da omogočimo uporabo širšega spektra svetlobe in dosežemo boljše stopnje mineralizacije, potekajo raziskave v smeri razvoja katalizatorjev na osnovi  $\text{TiO}_2$  z dodatkom drugih elementov.

Lastnosti sintetiziranih katalizatorjev je treba analizirati s pomočjo različnih tehnik, kot npr. dušikova adsorpcija/desorpcija, vrstična elektronska mikroskopija (angl. *scanning electron microscopy*, SEM), presečna elektronska mikroskopija (angl. *transmission electron microscopy*, TEM), rentgenska žarkovna difrakcija (angl. *X-ray diffraction*, XRD), fotoluminescenčne meritve (angl. *photoluminescence*, PL), UV-Vis difuzna refleksija (angl. *UV-Vis diffuse reflectance*, UV-Vis-DR), infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (angl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR), elektrokemijska impedančna spektroskopija (angl. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) itn.

Uporabna je tudi rentgenska fotoelektronska spektroskopija (angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), saj lahko tako določimo, ali je titan vezan na ogljik in/ali na dušik pri uporabi dvokomponentnega katalizatorja  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ . Hao s sodel. [4] je s tehniko XPS pokazal odsotnost vrhov v XPS-spektrih Ti 2p za vezi Ti–C in Ti–N ter s tem ugotovil, da se ti elementi ne vključijo v mrežo  $\text{TiO}_2$ , ampak se je  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  vezal na površini  $\text{TiO}_2$  [4]. S pomočjo tehnike XPS lahko tudi preverimo ali smo med komponentami pridobili željeni tip kontakta. Tako je s pomočjo tehnike XPS Jo s sodel. [5] dokazal nastanek Z-she-matskega kompozitnega katalizatorja  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  [5]. Žerjav s sodel. [6] je s pomočjo tehnike XPS raziskoval plazmوني efekt na katalizatorjih  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$ , kakor tudi določil višino Schottkyjeve bariere [6].

Tehnika XPS je močno orodje za pridobivanje informacij o prisotnih elementih, kemijski sestavi, kemijskem okolju elementov in o različnih interakcijah med komponentami. Analizna globina pri tehniki XPS je okoli 3–6 nm. Občutljivost tehnike je okoli 0,5 at.%. V tem delu je najprej na kratko predstavljeno področje AOP in fotokatalize. S pomočjo podatkov iz literature je podrobneje predstavljena uporaba tehnike XPS za preučevanje lastnosti kompozitnega katalizatorja g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> in spoznanja, ki smo jih pridobili. Prav tako so predstavljeni primeri uporabe tehnike XPS za preučevanje katalizatorjev TiO<sub>2</sub> + Au.

## 2 NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI (AOP)

Napredni oksidacijski procesi so se izkazali kot alternativa biološki obdelavi odpadnih voda. AOP imajo tudi prednosti pred sežigom ekstrahiranih organskih odpadkov, saj se pri sežigu sproščajo nevarni plini, kot so poliklorirani dibenzodioksini in poliklorirani dibenzofurani, kar pa se pri AOP ne zgodi [7]. Kljub temu imajo tudi nekatere omejitve: slabši izkoristki, potreba po uporabi UV-svetlobe (energijsko potratno), potrebna nizka koncentracija onesnažila ipd. [2,6].

AOP lahko potekajo po dveh reakcijskih poteh:

1. Oksidacija s kisikom (O<sub>2</sub>) z mokro oksidacijo zraka (angl. *wet air oxidation*, WAO). Za ta namen potrebujemo tlak 2–15 MPa in temperature med 150 in 320 °C [8].
2. Oksidacija s pomočjo energijsko visoko bogatih oksidantov, kot sta ozon in vodikov peroksid in/ali s hidroksilnim radikalom (OH·), generiranim s pomočjo fotonov (ali katerih drugih reaktivnih intermediatov) [9].

Z ekonomskega stališča je zanimiv radikal OH·, saj nastane s pomočjo katalizatorja (polprevodnika), ki ga obsevamo s svetlobo izbrane valovne dolžine ob sobnih pogojih in uporabi netoksičnih materialov [10]. Svetloba mora imeti dovolj energije, da vzbudi nosilce naboja. Torej mora imeti večjo ali enako energijo, kot je širina prepovedanega pasu oziroma energijske špranje polprevodnika [1].

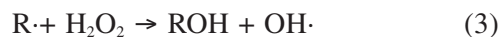
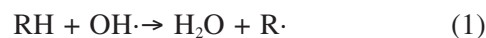
Ob prisotnosti katalizatorja (heterogena fotokataliza) iz množice molekul vode nastanejo radikali OH·. Ti radikali imajo oksidacijski potencial 2,8 V vs SHE (standardna vodikova elektroda), ki je bolj pozitiven od oksidacijskega potenciala za ozon (2,07 V vs NHE), vodikov peroksid (1,78 vs NHE) ali katero drugo reaktivno klorovo spojino [11]. Radikal OH· radikal je prav tako neselektiven in ima veliko konstanto hitrosti reakcije [9].

Reakcija med onesnažilom in radikalom OH· lahko poteka po štirih različnih poteh:

1. radikalska adicija

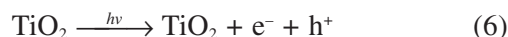
2. abstrakcija vodika
3. prenos elektrona
4. radikalska kombinacija [9]

Reakcije začetka napada OH· so v splošnem zapisane v kemijskih enačbah (1) do (5).



Kot vidimo, napad radikala OH· povzroči verižno reakcijo. Ta se lahko nato zaključi z nastankom CO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O, torej do popolne mineralizacija onesnažila ali z delno mineralizacijo, kjer se reakcija ustavi že pri vmesnih stopnjah razgradnje. Stopnja mineralizacije in pot razgradnje pa sta odvisni od samega onesnažila, kakor tudi od izbora katalizatorja, vira svetlobe itn. [7].

Za nastanek radikala OH· npr. TiO<sub>2</sub> absorbira svetlobo z določeno valovno dolžino (UV-področje) in nastane par fotogeneriranega elektrona (e<sup>-</sup>) in vrzeli (h<sup>+</sup>), kar je prikazano v kemijski enačbi (6) [2].



Fotogenerirani elektroni imajo tako sposobnost reducirati določene kovine in pomagati tvoriti iz O<sub>2</sub> superoksidni anionski radikal O<sup>-</sup>. Nasprotno pa vrzeli oksidirajo adsorbirane spojine na katalizatorju, kot sta H<sub>2</sub>O ali OH<sup>-</sup>, do radikalov OH· [2]. Katalizatorji, ki lahko adsorbirajo velike količine H<sub>2</sub>O ali ionov OH<sup>-</sup>, imajo tako veliko prednost. Posledično so zaželeno večje specifične površine, saj omogočajo večjo adsorpcijo [12]. Reakcija fotokatalize s pomočjo TiO<sub>2</sub> pa ima tudi dve veliki pomanjkljivosti:

1. Za nastanek nosilcev naboja (par elektron-vrzeli) je pri TiO<sub>2</sub> potrebna UV-svetloba.
2. Kvantni izkoristek je majhen, saj se elektron in vrzel hitro rekombinirata [2].

Zato je velika potreba po razvoju katalizatorja na osnovi TiO<sub>2</sub>, ki bi katalitsko deloval ob uporabi sončne/vidne (Vis) svetlobe in posledično ne bi potreboval tako majhnih valovnih dolžin (velike energije) za uspešno fotokatalizo. Hkrati pa naj bi imel počasnejšo rekombinacijo nosilcev naboja. Kot primer modificiranega katalizatorja lahko podamo industrijski katalizator Degussa P25, ki vsebuje anatazi in rutilni polimorf TiO<sub>2</sub>. Posledično se je upočasnila rekombinacija zaradi ločitve nosilcev naboja med obema polimorfoma [12]. Prav tako ima Degussa P25 ugodno kristalno strukturo, velikost delcev, površinsko kislost, naravo in število mest za pasti ter druge ugodne lastnosti, ki so značilnost dobrega fotokatalizatorja [12].

Kljub temu pa ima katalizator pomanjkljivost, to je uporaba UV-svetlobe. Ne le, da so UV-svetilke energijsko potratne, je problematično tudi recikliranje le-teh po prenehanju njihove uporabe. Večina UV-svetilk še danes namreč vsebuje živo srebro. Na trg prihajajo tudi UV-diode, ki porabijo manj energije in imajo večjo življenjsko dobo [1]. Vseeno pa poteka razvoj katalizatorjev, ki bi jih lahko uporabili za generiranje nosilcev naboja tudi z vidno svetlobo ali v idealnem primeru celo s sončno svetlobo. Tako je npr. Grag s sodel. [3] uporabil kodopiran  $N,Co-TiO_2$ , katerega je uspešno uporabil za razgradnjo bisfenola A (BPA) ob uporabi sončne svetlobe. To jim je omogočil t. i. rdeči premik (angl. *red shift*), kar pomeni, da se je absorpcija svetlobe pomaknila proti večjim valovnim dolžinam. Ta rdeči premik je posledica dopiranja  $TiO_2$  z dušikom (N) in kobaltom (Co), kar je spremenilo elektronsko strukturo katalizatorja. Prav tako se s tem podaljšajo tudi življenjske dobe nosilcev naboja [3]. Ob kombinaciji  $TiO_2$  s plemenitimi kovinami lahko s pomočjo plazmonskih lastnosti plemenitih kovin (Au, Ag, Pt) prav tako sprožimo katalitično aktivnost  $TiO_2$  pri osvetljevanju z vidno svetlobo [6].

Izbira in koncentracija dopanta sta pomembna parametra, saj lahko prevelike količine dopanta delujejo kot centri za rekombinacije nosilcev naboja. Žerjav s sodel. [13] je uporabil kombinacijo dveh polprevodnikov:  $TiO_2$  in  $\beta-Bi_2O_3$ . Tako so omogočili aktivnost pri uporabi vidne svetlobe in s kombinacijo dveh polprevodnikov podaljšali življenjsko dobo nosilcev naboja. Uporaba drugega polprevodnika je tudi ekonomsko smiselna, saj so cenejši kot pa pogosto uporabljene žlahtne kovine. Prav tako niso toksični kot nekatere druge kovine prehoda (kot npr. kadmij) [13]. Tudi dodatek reduciranih grafenskih oksidov (rGO) z ustreznim prevodnim pasom omogoča podaljšanje življenjske dobe nosilcev naboja. Tako je Žerjav s sodel. [14] pokazal, da rGO delujejo kot mreža, po kateri lahko prehajajo fotogenerirani elektroni [14].

Da izboljšamo aktivnost izbranega katalizatorja, ga lahko dopiramo tudi z drugimi kovinami in nekoviniami ter organskimi polimeri, ki imajo polprevodniške lastnosti [15]. Hao s sodel. [4] je tako uspešno sintetiziral kompozit  $g-C_3N_4/TiO_2$ , ki je bil aktiven v vidnem območju in imel podaljšano življenjsko dobo nosilcev naboja. Zaradi mezoporozne/makroporozne strukture katalizatorja so dosegli tudi dober snovni prenos. Uporabo  $g-C_3N_4$  so utemeljili s tem, da je  $g-C_3N_4$  stabilen organski polprevodnik, ki je netoksičen in ima prepovedan pas energije 2,7 eV, kar mu omogoča aktivnost v vidnem področju. Dodatno lahko  $g-C_3N_4$  kot dodatek k  $TiO_2$  ustvari stik (angl. *junction*), ki loči nosilce nabojev in tako podaljša njihovo

življenjsko dobo. Posledično se izboljša aktivnost fotokatalizatorja [4]. Drugi avtorji so se tudi lotili preučevanja bolj kompleksnih katalizatorjev, sestavljenih iz več različnih komponent [15].

### 3 $TiO_2$ IN $g-C_3N_4$ – KARAKTERIZACIJA S POMOČJO TEHNIKE XPS

Večji ekonomski vložek pri uporabi kompozitnih materialov je utemeljen z dejstvom, da imajo kompozitni materiali manj omejitev, kot so velika vrednost prepovedanega pasu, kratka življenjska doba nosilcev naboja itn. kot pa njihove posamične komponente. Primer je kombinacija materialov  $g-C_3N_4$  in  $TiO_2$ , saj ima  $g-C_3N_4$  ožji prepovedani pas (2,7 eV), ki je manjši kot pa v primeru čistega  $TiO_2$  (3,2 eV). Manjša vrednost prepovedanega pasu omogoča katalitsko aktivnost kompozita ob uporabi vidne svetlobe. Uporaba  $g-C_3N_4$  je smiselna tudi zato, ker izkazuje dobro termično stabilnost, kakor tudi dobro fotoelektrično prevodnost [16].

Prednost polprevodnika  $g-C_3N_4$  je še v tem, da ga lahko pridobimo s preprostimi sintezniimi postopki iz različnih prekurzorjev. Tako ga lahko sintetiziramo iz uree, tiouree ali njune mešanice, kar vpliva na morfologijo  $g-C_3N_4$  [17]. Pridobimo ga lahko tudi iz melamina, pri čemer so potrebne temperature sinteze višje kot 500 °C, da reakcija poteče popolnoma [18]. Sinteza lahko poteka tudi preko guanidin hidroklorida in kasnejšega raztapljanja v koncentrirani žveplovni (VI) kislini, da se pridobi  $g-C_3N_4$  z visokim potencialom adsorpcije in aktivnosti [19].

Sintetiziran  $g-C_3N_4$  se nato združi s  $TiO_2$ , ki ima lahko ponovno različno morfologijo in določen polimorf. Tako lahko za sintezo  $TiO_2$  uporabimo tetrabutil ortotitanat (angl. *tetabutyl orthotitanate*, TBOT), iz katerega s pomočjo tehnike elektrospininga ustvarimo kompozitni material  $g-C_3N_4/TiO_2$  v enem koraku [16]. Sintezo kompozitnega materiala lahko izvedemo tudi s kalciniranjem mešanice melamina in prekurzorja  $TiO_2$  pri določeni temperaturi [20]. Jo s sodel. [5] je s pomočjo hidrotermalne sinteze pripravil nanocevke  $TiO_2$  (angl. *TiO<sub>2</sub> nanotubes*, TNT), na katere je z uporabo mokre impregnacije nanesele  $g-C_3N_4$ , pridobljen s kalcinacijo melamina [5]. Li s sodel. [21] je pridobil kompozitni material tako, da je najprej sintetiziral votle nanodelce  $TiO_2$  (angl. *TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, TNP), katere je nato združil z melaminom in mešanico sonificiral, posušil in ponovno kalciniral [21]. Obstajajo še številni drugi pristopi sinteze kompozitnih materialov.

Sintetizirane materiale je treba podrobno analizirati, da se lahko raziščejo mehanizmi nastanka in izboljšanje aktivnosti pri izbrani svetlobi. Tako je Jo s sodel. [5] izvedel meritve XPS na katalizatorjih

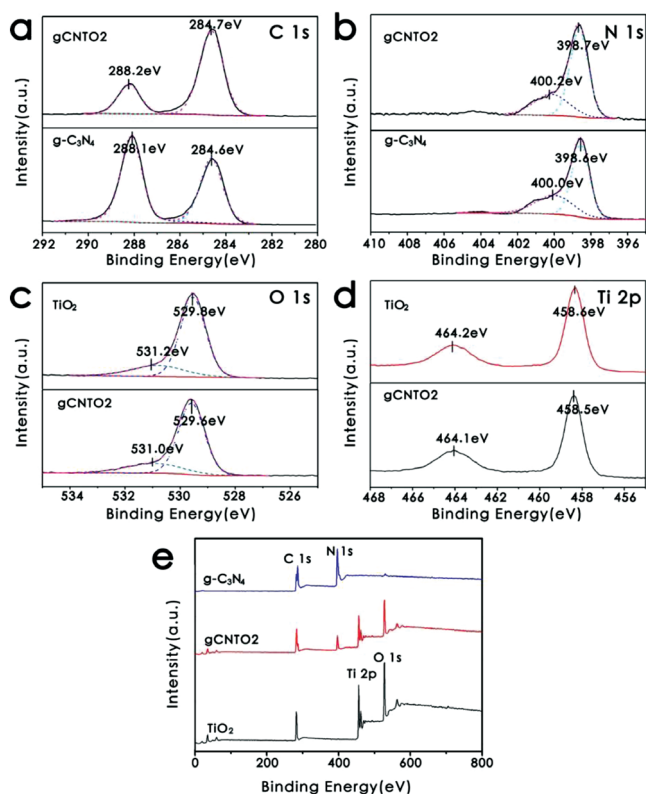
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TNP, TNT, kompozit s 5-odstotno vsebnostjo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in kompozit s 3-odstotno vsebnostjo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Tako so raziskali kemijsko sestavo površin katalizatorjev in njihovo pripadajočo oksidacijsko stanje. Z meritvami XPS so potrdili prisotnost ogljika in dušika, kar nakazuje na uspešno sintezo katalizatorja g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. V preglednem spektru niso bili prisotni nepričakovani vrhovi, kar kaže na veliko čistost produktov. S pomočjo izmerjenih spektrov XRD in na podlagi meritev XPS so sklepali na uspešno sintezo Z-shematskega kompozitnega materiala. Na podlagi meritev visokoločljivega spektra Ti 2p so sklepali, da je valenca titana v TiO<sub>2</sub> enaka štiri [5]. Prav tako se je pozicija vrhov premaknila proti bolj pozitivnim vezavnim energijam glede na vezavne energije čistih komponent. Slednje je povezano z nastankom povezave med komponentama g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in TiO<sub>2</sub> v kompozitni katalizator po Z-shemi.

Pri analizi visokoločljivega spektra C 1s za čisti g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je bil prisoten vrh za ogljik (284,8 eV) in vrh za ogljik v vezi C–N–C od g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (288,3 eV). V kompozitnih materialih se je ponovno zmanjšala intenziteta vrhov v primerjavi s čistimi komponentami. Prav tako je prišlo tudi do premika vrhov v

XPS-spektru C 1s proti bolj pozitivnim vezavnim energijam kot v primeru XPS spektrov C 1s za čiste komponente. Iz tega so sklepali na uspešno sintezo kompozitnega katalizatorja po Z-shemi. V primeru manjše koncentracije g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v kompozitnih materialih so se posledično tudi zmanjšali vrhovi v XPS-spektru C 1s. Obstoj vrha za vez C–N–C je kazal na ohranitev g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v vseh kompozitnih materialih. Izvedli so še analizo visokoločljivega spektra N 1s, kjer so ponovno detektirali vrhove za dušikove vezi, prisotne v materialu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ki so se v kompozitu obnašali enako kot v osnovnem materialu. S pomočjo tehnik, kot so XRD, SEM, TEM in HR-TEM, so še dodatno potrdili uspešno sintezo Z-shematskega kompozitnega materiala [5].

Podobno analizo kot Jo s sodel. [5] je predstavil tudi Li s sodel. [21] za karakterizacijo votlih nanokrogel (angl. *hollow spheres*, HS) TiO<sub>2</sub>, združenih z g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (HS-gCNTO<sub>2</sub>). Določili so prisotnost vrhov v XPS-spektrih za kisik O 1s, ogljik C 1s, dušik N 1s in titan Ti 2p na površini vzorca (**slika 1e**). Hkrati so tudi potrdili odsotnost kontaminantov, kar je prikazano na **sliki 1e**. V spektru C 1s (**slika 1a**) so določili signal za ogljik, kakor tudi vrh za sp<sup>3</sup>-vezan ogljik. S pomočjo dekonvolucije so v spektru N 1s (**slika 1b**) določili prisotnost vrhov za hibridiziran piridinski dušik in terciarni dušik, ki sta značilna za g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Visokoločljivi spekter O 1s (**slika 1c**) je pokazal prisotnost vezi Ti–O, kakor tudi prisotnost površinskih skupin –OH. S pomočjo spektra Ti 2p (**slika 1d**) so ugotovili, da ima titan oksidacijsko stanje štiri. V primeru kompozitnih materialov (HS-gCNTO<sub>2</sub>) so opazili zmanjšanje intenzitete vrhov in premik proti bolj pozitivnim vezavnim energijam v primeru spektrov C 1s in N 1s (**sliki 1a in b**) glede na pozicijo signala v spektrih čistih komponent. Opazili so tudi majhen premik vrhov v visokoločljivih spektrih O 1s in Ti 2p (**sliki 1c in d**) glede na pozicijo signala v spektrih čistih komponent. Razlike v pozicijah vrhov so pripisali interakciji g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in TiO<sub>2</sub> ter posledično tvorjenega nano-heterospoja [21].

Hao s sodel. [4] je uporabil tehniko XPS za pregled mezo/makroporoznega kompozita g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. V preglednem spektru so določili vrhove le za titan, kisik, ogljik in dušik, kar kaže na visoko čistost kompozitnih materialov. V primeru čistega g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je bil v visokoločljivem spektru O 1s prisoten vrh za površinske skupine –OH. Visokoločljivi spekter C 1s čistega TiO<sub>2</sub> je dokazal prisotnost adsorbiranega ogljika, saj je bil v visokoločljivem spektru C 1s prisoten vrh za ogljik. Tega so opazili tudi pri čistem g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in kompozitnem materialu ter ga je posledično treba upoštevati pri interpretaciji spektrov. V primeru visokoločljivega spektra N 1s so zaznali vrh, ki je bil



**Slika 1:** Pregledni in visokoločljivi spektri XPS: (a) spekter C 1s za g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in HS-gCNTO<sub>2</sub>; (b) spekter N 1s za g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in HS-gCNTO<sub>2</sub>; (c) spekter O 1s za TiO<sub>2</sub> in HS-gCNTO<sub>2</sub>; (d) spekter Ti 2p za TiO<sub>2</sub> in HS-gCNTO<sub>2</sub>; (e) pregledni spektri za TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, HS-gCNTO<sub>2</sub> "reprinted (adapted) with permission from [21]. Copyright (2021) American Chemical Society".

asimetričen in je imel spektralno značilnost (razširitev vrha pri vezavni energiji 400,2 eV), iz česar so sklepali, da sta se združila dva vrhova za dušik: hibridiziran piridinski dušik in terciarni dušik ( $N-C_3$ ). V kompozitnem materialu so izmerili premik vrha proti bolj pozitivnim vezavnim energijam v primeru vrha za piridinski dušik kot v primeru čiste komponente, iz česar so sklepali, da je prišlo do interakcije med obema komponentama.

S pomočjo dekonvolucije visokoločljivega spektra Ti 2p so prav tako potrdili prisotnost vrhov za Ti 2p<sub>3/2</sub> in Ti 2p<sub>1/2</sub> s pripadajočima vezavnima energijama 458,7 eV in 464,5 eV. Iz tega so sklepali, da je prisoten titan z valenco 4+. Oba vrhova sta brez spremembe prisotna tudi v kompozitnih materialih. Posledično nastanek kompozita ne vpliva na valenco titana v TiO<sub>2</sub>. V primeru visokoločljivega spektra O 1s so opazili vrh za vez Ti–O, kakor tudi za površinske skupine –OH. Odsotnost vrhov za Ti–N ali Ti–C kaže na dejstvo, da je ves g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prisoten na površini in se ne vključuje v mreži TiO<sub>2</sub>. Rezultati meritev XPS so bili v skladu z rezultati meritev XRD, FTIR, TEM in UV-Vis [4].

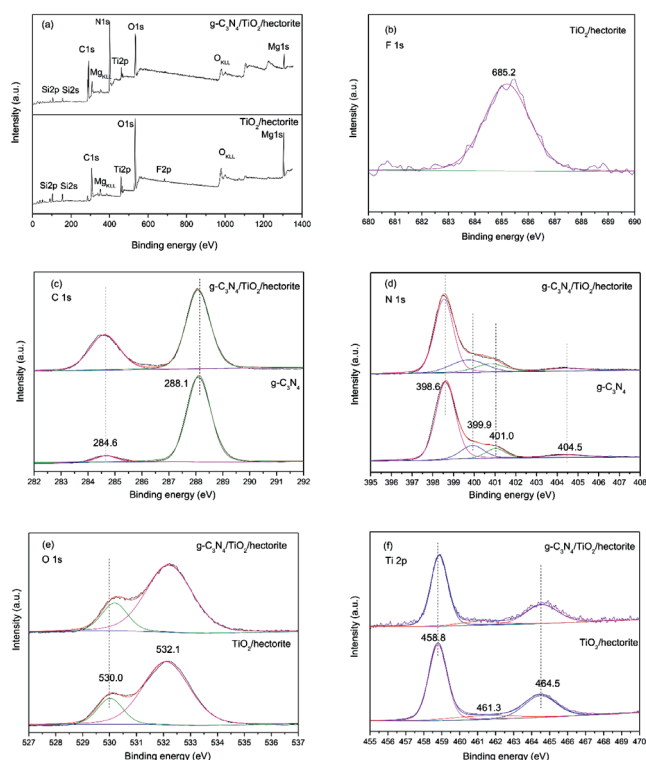
Tehniko XPS za pregled kompozita g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> je prav tako uporabil Liu s sodel. [16], kjer je v

preglednem XPS spektru detektiral le vrhove za titan, kisik, dušik in ogljik. Posledično so sklepali na uspešno sintezo kompozita brez prisotnosti nečistoč. V visokoločljivem spektru O 1s je bil prisoten vrh pri 530,1 eV, ki pripada titanu v vezi Ti–O, kakor tudi vrh pri 532,2 eV, ki pripada ogljiku v vezi C=O. Iz tega so sklepali, da je bil prekursor tetrabutyl ortotitanat (angl. *tetabutyl orthotitanate*, TBOT) v procesu kalcinacije pretvorjen v TiO<sub>2</sub>. Uspešno sintezo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> so potrdili s pomočjo visokoločljivih spektrov C 1s in N 1s, v katerih so bili prisotni karakteristični vrhovi za g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Iz rezultatov meritev XPS, XRD, TEM, UV in PL so sklepali na uspešno sintezo heterogenega stika v kompozitnem materialu [16].

Na **sliki 2** je prikazana uporaba XPS-tehnike za iskanje vzrokov povečanja katalitske aktivnosti in karakterizacije fotokatalizatorja g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/hektorit (angl. *hectorite*), ki ga je sintetiziral You s sodel. [22]. V preglednem spektru za TiO<sub>2</sub>/hektorit so detektirali vrhove za ogljik, fluor, kisik, silicij, magnezij in titan. V primeru kompozita s g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> so detektirali še signal za dušik, a v tem primeru ne tudi za fluor. Iz preglednih spektrov (**slika 2a**) so sklepali na naslednje: (i) prisotnost dušika v trikomponentnem kompozitu nakazuje na prisotnost g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (ii) odsotnost signala za fluor ne pomeni odsotnosti fluora; njegova koncentracija je lahko namreč pod mejo občutljivosti (angl. *limit of detection*, LOD) in (iii) v obeh preglednih spektrih niso zaznali natrija ali litija. Posledično sta se zamenjala z ioni hidratiranega titana ali vodikovega iona med procesom sinteze TiO<sub>2</sub>/hektorit.

V visokoločljivem spektru F 1s (**slika 2b**) za TiO<sub>2</sub>/hektorit je prisoten vrh pri 685,2 eV, ki pripada fizikalno adsorbiranemu fluoru. Prisotnost fluora na TiO<sub>2</sub> posledično obrazloži rezultate UV-Vis-DR in PL, kjer so izmerili močno absorpcijo v UV-področju in detektirali vrhove za kisikove vrzeli (angl. *oxygen vacancies*, Vo) pri 464 in 525 nm v PL-analizi. To je tudi skladno z avtorji Rehole s sodel. [39] Song s sodel. [40] in Choudhury s sodel. [41], ki so ugotovili možnost nastanka Vo, kadar je TiO<sub>2</sub> dopiran s fluorom. Rezultati XPS-meritev so jim posledično omogočili potrditev te hipoteze.

S pomočjo spektra C 1s (**slika 2c**) so potrdili prisotnost g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, saj so zaznali karakteristična signala pri vezavnih energijah 288,1 in 284,6 eV. Opazili so premik vrha proti manjšim vezavnim energijam v primeru kompozita v primerjavi s čistim g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Za kompozit so opazili enak premik tudi v primeru spektra N 1s (**slika 2d**), kjer so določili vrhove, značilne za g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Posledično so ponovno potrdili uspešno sintezo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in njegovo vključitev v kompozitni material. V primeru spektra O 1s (**slika 2e**) sta bila prisotna dva vrhova pri vezavnih energijah 530,0 eV in 532,1 eV. Vrh pri vezavni energiji



**Slika 2:** XPS-spektri za TiO<sub>2</sub>/hektorit (angl. *hectorite*), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/hektorit: (a) pregledni spekter; (b) spekter F 1s; (c) spekter C 1s; (d) spekter N 1s; (e) spekter O 1s; (f) spekter Ti 2p "Reprinted from Materials, *Facile Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Hectorite Z-Scheme Composite and Its Visible Photocatalytic Degradation of Rhodamine B*. Rong You, Junyang Shen, Menghan Hong, Jinrui Li, Xiaomin Hong, 22, 2020, Materials, p. 5304".

532,1 eV so pripisali kisiku v Si–O v mreži silicija in vrh pri vezavni energiji 530,0 eV pa so pripisali kisiku v Ti–O v mreži TiO<sub>2</sub>. Odsotnost signala za površinske skupine –OH v spektru O 1s je bila pričakovana, saj sinteza kompozita TiO<sub>2</sub>/hektorit poteka v kislem, kjer se bolje adsorbira fluor. Posledično le-ta zasede večjo površino na katalizatorju in onemogoči vezavo hidroksilnih skupin. V primeru spektra O 1s so prav tako opazili nasproten trend kot v primeru spektrov C 1s in N 1s, saj so se vezavne energije v kompozitu premaknile proti bolj pozitivnim vrednostim vezavne energije kot v primeru čiste komponente.

Pomik vezavne energije proti bolj pozitivnim vrednostim so opazili tudi v primeru spektra Ti 2p (slika 2f). Prisotnost vrhov v spektru Ti 2p pri 458,8 in 464,5 eV nakazuje na prisotnost Ti<sup>4+</sup> v mreži TiO<sub>2</sub>. Izvedli so tudi teste aktivnosti, kjer je bil najbolj aktiven trikomponentni kompozit. Za obrazložitev aktivnosti so uporabili tehniko XPS, s katero so dokazali prisotnost Ti<sup>3+</sup>, ki ugodno vpliva na fotokatalitsko aktivnost. Nadalje so s pomočjo analize XPS obrazložili zmanjšanje intenzitete PL, namreč bolj pozitivna vezavna energija (Ti 2p in O 1s) za kompozit g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/hektorit v primerjavi s posamičnimi komponentami pomeni manjšo elektronsko gostoto. Verjetno je to posledica prenosa elektronov iz TiO<sub>2</sub> (premik vezavnih energij proti bolj pozitivnim vrednostim v primeru kompozita v spektrih Ti 2p in O 1s v primerjavi s čistimi komponentami) v g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (premik vezavnih energij proti bolj negativnim vrednostim v primeru kompozita v spektrih C 1s in N 1s v primerjavi s čistimi komponentami). Dodatno hektorit pomaga pri ločitvi elektronov in vrzeli, kar se odraža v vezavnih energijah [22].

Podobno je tudi Kurse s sodel. [23] uporabil tehniko XPS za spremljanje prenosa nosilcev naboja [23]. Qui s sodel. [24] je s pomočjo tehnike XPS dokazal prisotnost želenih elementov in prisotnost TiO<sub>2</sub> ter g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. S spremembami intenzitete in premiki vrhov so potrdili ne le prisotnost obeh komponent, ampak tudi interakcije med njimi zaradi sprememb vezavne energije k bolj pozitivnim ali bolj negativnim vrednostim. Tako so potrdili uspešno sintezo želenih kompozitov [24]. Podobno je naredil tudi Yu s sodel. [25], ki je prav tako preveril sestavo katalizatorjev na površini s pomočjo tehnike XPS [25]. Wang s sodel. [26] je uporabil tehniko XPS za pregled uspešnosti sinteze p–n kompozita p-TiO<sub>2</sub>QDs in -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, kateri vsebuje kvantne pike TiO<sub>2</sub> (angl. *quantum dots*, QD). V primeru XPS-meritve n-tipa TiO<sub>2</sub> so izmerili vrh v visokoločljivem spektru Ti 2p pri vezavni energiji 458,4 eV. V primeru kompozita se je vrh premaknil proti bolj pozitivnim vezavnim energijam v primerjavi s čistimi komponentami, iz česar so

sklepali na prisotnost titanovih vrzeli in posledično prisotnost QD TiO<sub>2</sub> polprevodniškega tipa p [26].

#### 4 XPS-ANALIZE KATALIZATORJEV TiO<sub>2</sub>, DOPIRANIH Z ZLATOM (Au)

Tehnika XPS je tudi uporabna za analizo drugih katalizatorjev in njihovih pojavov, kot je Au/TiO<sub>2</sub>, kjer se zgodi plazmsonski pojav. Žerjav s sodel. [6] je s pomočjo tehnike XPS določil višino Schottkyjeve bariere (angl. *Schottky barrier height*, SBH) in njen vpliv na katalitsko aktivnost po obsevanju z vidno svetlobo fotokatalizatorja TiO<sub>2</sub> + Au.

Na sliki 3 so prikazani visokoločljivi XPS-spektri katalizatorjev na osnovi TiO<sub>2</sub> v obliki nanodelcev (angl. *titanium dioxide nanoparticles*, TNP) in nanopalčk (angl. *titanium dioxide nanorods*, TNR): visokoločljivi XPS-spektri Ti 2p (sliki 3a in d), O 1s (sliki 3b in e) in Au 4f (sliki 3c in f). V primeru visokoločljivega spektra Ti 2p sta prisotna dva vrhova (pri vezavnih energijah 465,0 eV in 459,2 eV), ki pripadata spinskima orbitalama Ti 2p<sub>1/2</sub> in Ti 2p<sub>3/2</sub>. Te vezavne energije kažejo, da je titan v oksidacijskem stanju 4+. Iz visokoločljivih spektrov Ti 2p in O 1s je Žerjav s sodel. [6] ugotovil, da nanos zlata ne vpliva na kemijsko stanje nosilca, saj se vrhovi v XPS spektrih niso spremenili. V primeru nanosa zlata so zaznali signal za Au 4f, kljub majhni debelini nanosa. Tukaj se je izkazala prednost tehnike XPS, saj ima nižjo občutljivost (LOD) kot tehnika XRD (pri XRD niso zaznali signala za zlato). V XPS spektru Au 4f so zaznali dva značilna vrhova: 83,9 eV (Au 4f<sub>7/2</sub>) in 87,6 eV (Au 4f<sub>5/2</sub>). Zaradi prisotnosti teh vrhov so sklepali, da je večino zlata v kovinskem stanju. Odstopanje od pričakovane vrednosti 84,0 eV je Žerjav s sodel. [6] pojasnil z močnimi interakcijami med kovino in polprevodnikom TiO<sub>2</sub>, saj so potrdili nastanek povezave med njima s pomočjo drugih tehnik (PL, UV-Vis-DR, EIS). V primeru nosilca TNR je prisoten še dodatni vrh pri 86,9 eV v XPS spektru Au 4f, kateri lahko pripada Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ali drugim zvrstem, ki vsebujejo Au<sup>3+</sup>. Takšnih specij na površini TNP ni bilo zaznati, kar kaže na vpliv nosilca na zlato.

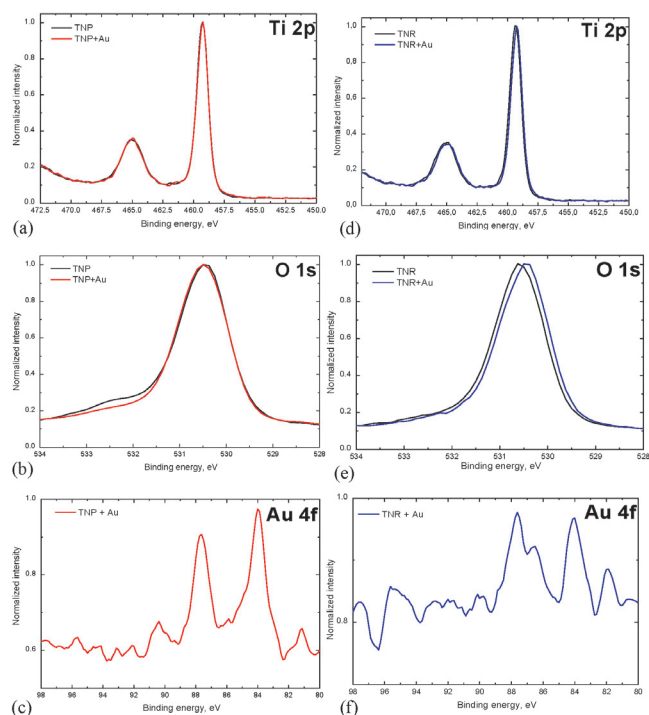
S pomočjo tehnike XPS so izmerili tudi maksimum valenčnega pasu (angl. *valence band maximum*, VBM), kar je prikazano na sliki 4. Glede na Fermijev nivo so bili izmerjeni VBM za čiste nosilce 3,07 eV za TNP (slika 4a) in 3,09 eV za TNR (slika 4b). V kompozitih so se te vrednosti zmanjšale, in sicer na 2,76 eV za TNP + Au in 2,92 eV za TNR + Au. Zmanjšanje VBM je posledica prenosa naboja in nastanka SBH na stiku titanovega dioksida in skupka zlata. SBH nastane kot potencialna bariera za elektrone, ki se premikajo z zlata na nosilec iz titanovega dioksida, ko se poravnata Fermijeva nivoja obeh komponent. S

pomočjo XPS so tako določili SBH za TNP + Au (0,31 eV) in TNR + Au (0,16 eV). Zaradi manjše vrednosti SBH »vroči elektroni« (elektroni, ki so pridobili veliko vrednost kinetične energije zaradi pospeška v električnem polju plazmonske kovine ob obsevanju s svetlobo) v TNR + Au lažje prehajajo z zlata v TNR in se jim tako podaljša življenjska doba. To se sklada tudi z meritvami PL in EIS, kjer so opazili večjo življenjsko dobo nosilcev naboja TNR + Au v primerjavi s TNP + Au. V primeru TNP + Au morajo namreč »vroči elektroni« premostiti večjo vrednost SBH in se posledično aglomerirajo ter se hitreje rekombinirajo.

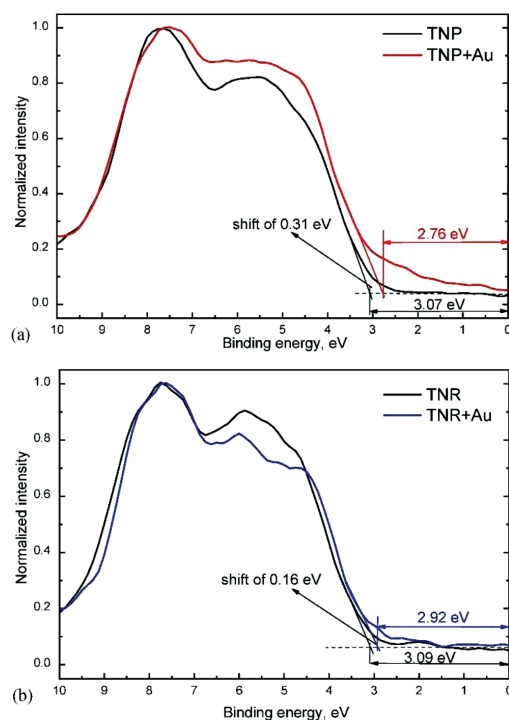
S tem se jim zmanjša življenjska doba, v kateri bi lahko sodelovali v procesu fotokatalize. S pomočjo analiz XPS in ostalih meritev (PL, UV-Vis-DR, EIS) so avtorji raziskave potrdili vzrok aktivnosti kompozitov v vidni svetlobi. Ta leži v injiciranju »vročih elektronov« in prenosa plazmonske resonančne ener-

gije (angl. *plasmonic resonance energy transfer*, PRET) ter učinkoviti separaciji in migraciji nosilcev naboja zaradi dovolj nizke SBH v obeh kompozitih [6]. s

Tudi drugi avtorji so raziskovali sistem  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$ . Tako je Kurse s sodel. [23] opazoval spreminjanje valence titana ob nanosu zlata zaradi daljšega časovnega obsevanja med rentgensko analizo. Ob času nič so opazili pričakovane odzive pretežno z zvrstmi  $\text{Ti}^{4+}$ , katere so imele prisotnega nekaj  $\text{Ti}^{3+}$ . Ugotovili so, da se zlato nahaja v kovinski obliki. Prav tako so s pomočjo izmerjenega valenčnega pasu raziskovali interakcije zlata z nosilcem. Tako so ugotovili, da delci zlata interagirajo z vezmi Ti–O na površini nosilca. Zato je vezavna energija vrha bolj negativna v visokoločljivem XPS-spektrom Ti 2p v primerjavi s čisto komponento [23]. Pri študiju sistema  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  so tehniko XPS zaradi njene široke uporabnosti uporabili tudi številni drugi avtorji [36–38].



**Slika 3:** XPS-spektri čistega nosilca  $\text{TiO}_2$  (črna črta) in  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  (rdeča črta TNP nosilec/modra črta TNR nosilec): visokoločljivi spektri Ti 2p ((a) in (d)), O 1s ((b) in (e)) ter Au 4f ((c) in (f)). "Reprinted with permission from Applied Surface Science, 543, Gregor Žerjav, Janez Zavašnik, Janez Kovač, Albin Pintar, The influence of Schottky barrier height onto visible-light triggered photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  composites, 148799-148809, Copyright (2021), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]" Also Lancet special credit - [6]. "Reprinted from The Lancet, 543, Gregor Žerjav, Janez Zavašnik, Janez kovač, Albin Pintar, The influence of Schottky barrier height onto visible-lihgt triggered photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  composites, 148799-148809, Copyright (2021), with permission from Elsevier."



**Slika 4:** Določitev VBM čistih  $\text{TiO}_2$  nosilcev (črna črta) in kompozitov  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  (rdeča črta TNP nosilec/modra črta TNR nosilec) s pomočjo tehnike XPS. (Za interpretacijo barve se naj bralec obrne na spletno verzijo tega članka) "Reprinted from Applied Surface Science, 543, Gregor Žerjav, Janez Zavašnik, Janez Kovač, Albin Pintar, The influence of Schottky barrier height onto visible-lihgt triggered photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  composites, 148799-148809, Copyright (2021), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]" Also Lancet special credit – [6]. "Reprinted from The Lancet, 543, Gregor Žerjav, Janez Zavašnik, Janez kovač, Albin Pintar, The influence of Schottky barrier height onto visible-lihgt triggered photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2 + \text{Au}$  composites, 148799-148809, Copyright (2021), with permission from Elsevier."

## 5 SKLEP

Številne raziskave so pokazale, da je tehnika XPS močno orodje za analizo površin katalizatorjev. Tehnika omogoča določitev elementne sestave, detekcijo nečistoč na površinah ter oksidacijsko stanje, valenco in kemijsko okolje elementov. V članku smo pripravili pregled rezultatov analiz XPS iz literature, ki se nanašajo na dva heterogena kompozitna katalizatorja za napredno oksidacijo. Obravnavali smo sisteme  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  in Au. Tako so v primeru katalizatorjev tipa  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  v spektrih XPS prisotni vrhovi za titan Ti 2p, kisik O 1s, ogljik C 1s in dušik N 1s. Iz njihovih vezavnih energij lahko sklepamo na oksidacijsko stanje prisotnih elementov. Tehnika XPS je tudi uporabna za detekcijo površinsko adsorbiranega ogljika iz atmosfere, prisotnosti vode ali hidroksilnih funkcionalnih skupin. Omogoča tudi preverbo uspešnosti sinteze čistega  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , kakor tudi uspešnega nastanka kompozitov z drugimi polprevodniškimi materiali, uspešne impregnacije s plemenito kovino itn. Z uporabo tehnike XPS prav tako ugotovimo prisotnost in vrsto interakcij med obema komponentama v heterogenem sistemu. S tehniko XPS lahko analiziramo tudi elektronske lastnosti in valenčni pas katalizatorjev. Prikazali smo meritev SBH v valenčnem pasu v primeru kompozitov  $\text{TiO}_2$  in plazmonske kovine Au. Izsledki XPS analize so tudi v pomoč pri interpretaciji katalitske aktivnosti katalizatorjev. Tehnika XPS je zelo uporabna na področju heterogene fotokatalize in je komplementarna tehnikam FTIR, XRD, PL, UV-Vis-DR itn.

## 6 LITERATURA

- [1] V. Viano, O. Sacco, D. Sannino, *Journal of Cleaner Production*, 210 (2019) 10, 1015–1021
- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today*, 53 (1999) 1, 51–59
- [3] A. Grag, T. Singhanian, A. Singh, S. Sharma, S. Rani, A. Neogy, S. R. Yadav, V. K. Sangal, N. Grag, *Scientific Reports*, 9 (2019) 765, 1–13
- [4] R. Hao, G. Wang, H. Tang, L. Sun, C. Xu, D. Han, *Applied Catalysis B: Environmental*, 187 (2016) 15, 47–58
- [5] W.-K. Jo, T. S. Natarajan, *Chemical engineering Journal*, 281 (2015) 1, 549–565
- [6] G. Žerjav, J. Zavašnik, J. Kovač, A. Pintar, *Applied Surface Science*, 543 (2021), 148799
- [7] M. Rein, *Proceedings of the Estonian Academy of Science Chemistry*, 50 (2001) 2, 59–80
- [8] L. Y. Zou, Y. Li, Y.-T. Hung, *Wet Air Oxidation for Waste Treatment*, Humana Press Inc, New Jersey, 2007, 575–605
- [9] Y. Deng, R. Zhao, *Current Pollution Reports*, (2015) 1, 167–176
- [10] G. Žerjav, A. Pintar, *Catalysts*, 10 (2020) 4, 395
- [11] R. Al-Rasheed, *Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview*, The SWCC Acquired Experience Symposium, Jeddah, 2005
- [12] G. Li, S. Ciston, Z. V. Saponjic, L. Chen, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, K. A. Gray, *Journal of Catalysis*, 253 (2008) 1, 105–110
- [13] G. Žerjav, J. Teržan, P. Djinović, Z. Barbieroková, T. Hajdu, V. Brezová, J. Zavašnik, J. Kovač, A. Pintar, *Catalysis Today*, 361 (2021), 165–175
- [14] G. Žerjav, P. Djinović, A. Pintar, *Catalysis Today*, 315 (2018), 237–246
- [15] M. Nasr, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, M. Bechelany, *ChemSusChem*, 11 (2018), 3023–3047
- [16] H. Liu, Z.-G. Zhang, H.-W. He, X.-X. Wang, J. Zhang, Q.-Q. Zhang, Y.-F. Tong, H.-L. Liu, S. Ramakrishna, S.-Y. Yan, Y.-Z. Long, *Nanomaterials*, 8 (2018) 10, 842
- [17] A. Mishra, A. Mehta, S. Kainth, S. Basu, *Journal of Materials Science*, 53 (2018), 13126–13142
- [18] Z. Mo, X. She, Y. Li, L. Liu, L. Huang, Z. Chen, Q. Zhang, H. Xu, H. Li, *RSC Advances*, 123 (2015) 5, 101522–101562
- [19] L.-R. Zou, G.-F. Huang, D.-F. Li, J.-H. Liu, A.-L. Pan, W.-Q. Huang, *RSC Advances*, 89 (2016) 6, 86688–86694
- [20] J. Wang, J. Huang, H. Xie, A. Qu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 12, 6354–6363
- [21] C. Li, Z. Lou, Y. Yang, Y. Wang, Y. Lu, Z. Ye, L. Zhu, *Langmuir*, 35 (2019) 3, 779–786
- [22] R. You, J. Chen, M. Hong, J. Li, X. Hong, *Materials*, 13 (2020) 22, 5304
- [23] N. Kurse, S. Chenakin, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 1–2, 367–376
- [24] J. Qiu, Y. Feng, X. Zhang, X. Zhang, M. Jia, J. Yao, *RSC Advances*, 18 (2017) 7, 10668–10674
- [25] B. Yu, F. Meng, M. W. Khan, R. Qin, X. Liu, *Ceramics International*, 46 (2020) 9, 13133–13143
- [26] S. Wang, F. Wang, Z. Su, X. Wang, Y. Han, L. Zhang, J. Xiang, W. Du, N. Tang, *Catalysts*, 9 (2019) 5, 439
- [27] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, Canada, 2007
- [28] P. J. Paterl, P. H. Parsania, *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, Woodhead Publishing, Rajkot, 2018, 55–79
- [29] XPS: a powerful tool for the investigations of photocatalytic surfaces, <https://areeweb.polito.it/ricerca/phocsleen/PhocsleenPapersPDF/Session1/Castellino.pdf>, zadnjič dostopano: 11.5.2021
- [30] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Higher Education, Belmont, 2007
- [31] H. Bubert, H. Jenet, *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002
- [32] B. D. Ratnes, D. G. Castner, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2002, 47–112
- [33] M. Finšgar, *Microchemical Journal*, 159 (2020), 105495
- [34] L. Ma, G. Wang, C. Jiang, H. Baom Q. Xu, *Applied Surface Science*, 430 (2018), 263–272
- [35] S. P. Chenakin, G. Melaet, R. Szukiewicz, N. Kruse, *Journal of Catalysis*, 312 (2014), 1–11
- [36] Z. Jiang, W. Zhang, L. Jin, X. Yang, F. Yu, J. Zhu, W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 33, 12434–12439
- [37] X. Yu, X. Jin, X. Chen, A. Wang, J. Zhang, J. Zhang, Z. Zhao, M. Gao, L. Razzari, H. Liu, *ACS Nano*, 14 (2020) 10, 13876–13885
- [38] I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S. G. Neophytides, P. Falaras, *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 1, 127–135
- [39] L. Rebohle, J. von Borany, H. Fröb, W. Skorupa, *Applied Physics B*, 71 (2000), 131–151
- [40] C. F. Song, M. K. Lü, P. Yang, D. Xu, D. R. Yuan, *Zhinn Solid Films*, 413 (2002) 1–2, 155–159
- [41] B. Choudhury, A. Choudhury, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 6, 1025–1031